

Prüfung einer Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus Industrieabwasser auf kommunale ARA für die Praxis

Studie zur Toxizität im Industrieabwasser - Modul 3

Xenia Klaus, Micha Wehrli & Miriam Langer
Muttenz, 30.11.2021

Im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU)

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)
Hochschule für Life Sciences, Fachhochschule Nordwestschweiz, Muttenz

Autorinnen:

Xenia Klaus, Miriam Langer

Begleitung BAFU:

Saskia Zimmermann-Steffens (BAFU)

Hinweis:

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

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | Ausgangslage | 8 |
| 2 | Projekt | 11 |
| 2.1 | Zielsetzung | 11 |
| 2.2 | Fragestellungen | 11 |
| 2.3 | Projektschritte | 12 |
| 3 | Online-Toxizitätsüberwachung | 13 |
| 3.1 | Funktionsweise Online-Toxizitätsüberwachung | 13 |
| 3.2 | Vorevaluation Toxizitätsanalysatoren | 15 |
| 3.3 | Funktionsweise LAR BioMonitor® | 18 |
| 4 | Umsetzung | 21 |
| 4.1 | Versuchsaufbau | 21 |
| 4.1.1 | PTC Versuchskläranlage | 21 |
| 4.1.2 | Pilotkläranlage | 22 |
| 4.1.3 | Inbetriebnahme LAR BioMonitor® | 23 |
| 4.2 | Versuchsdurchführung | 23 |
| 4.2.1 | Normalbetrieb LAR BioMonitor® | 23 |
| 4.2.2 | Anpassung Verweildauer zur Verkürzung der Reaktionszeit | 24 |
| 4.2.3 | Evaluation Reaktionsfähigkeit und Sensitivität | 24 |
| 5 | Ergebnisse | 32 |
| 5.1 | Normalbetrieb LAR BioMonitor® | 32 |
| 5.1.1 | Fehlerbehebung Software und Verschlauchung | 32 |
| 5.1.2 | Technische Störungen | 34 |
| 5.1.3 | Anpassung Verweildauer zur Verkürzung der Reaktionszeit | 37 |
| 5.2 | Zugabe von simulierten problematischen Abwässern | 39 |

| | | |
|-------|--|----|
| 5.2.1 | LAR BioMonitor® | 39 |
| 5.2.2 | Respirationshemm-Batchtest | 43 |
| 5.3 | Zugabe von reellen industriellen Abwässern | 51 |
| 5.3.1 | LAR BioMonitor® | 51 |
| 5.3.2 | Respirationshemm-Batchtest | 54 |
| 5.4 | Dimensionsvergleich | 59 |
| 5.4.1 | 4-Bromophenol im Batchtest | 59 |
| 5.4.2 | 4-Bromophenol im LAR BioMonitor® | 60 |
| 5.4.3 | 4-Bromophenol in der Pilotkläranlage der FHNW | 61 |
| 5.4.4 | Übersicht der Ergebnisse aus Dimensionsvergleich | 62 |
| 6 | Diskussion | 63 |
| 6.1 | Funktionalität LAR BioMonitor® | 63 |
| 6.1.1 | Normalbetrieb | 63 |
| 6.1.2 | Zugabe von unspezifischen toxischen Einzelsubstanzen | 64 |
| 6.2 | Sensitivität LAR BioMonitor® | 65 |
| 6.2.1 | Zugabe von simulierten problematischen Abwässern | 65 |
| 6.2.2 | Zugabe von reellen industriellen Abwässern | 69 |
| 6.2.3 | Dimensionsvergleich | 71 |
| 6.3 | Einordnung Batchtest | 74 |
| 6.4 | Einsatz in der Praxis des LAR BioMonitor® | 76 |
| 6.4.1 | Funktionalität LAR BioMonitor® | 76 |
| 6.4.2 | Sensitivität LAR BioMonitor® | 77 |
| 6.4.3 | Eignung des LAR BioMonitor® für die Praxis | 79 |
| 7 | Schlussfolgerungen | 82 |
| 8 | Ausblick | 85 |
| 9 | Literaturverzeichnis | 86 |

Zusammenfassung

Abwässer aus industriellen Produktionsprozessen werden kontinuierlich oder chargenweise in die betriebseigene oder eine kommunale ARA eingeleitet. Die chemische Zusammensetzung von industriellen Abwässern kann sich aufgrund der Produktionsdynamik schnell ändern und ist in den meisten Fällen nicht tiefergehend charakterisiert. In seltenen Fällen können Abwässer entstehen, die negative Auswirkungen auf die Funktion der ARA-Biologie haben können. Für Betriebe ist es daher von grosser Bedeutung, dass eingeleitete Abwässer die Funktion der ARA-Biologie nicht beeinträchtigen. Deshalb wächst das Interesse an Möglichkeiten zur kontinuierlichen Überwachung von zugeführten Abwasserströmen um nachteilige Effekte zeitnah detektieren und dadurch negative Auswirkungen vermeiden zu können.

Für derartige Anwendungen wurden Online-Toxizitätsanalysatoren entwickelt, anhand derer kontinuierlich der gesamte biochemische Sauerstoffbedarf (BSB) von ARA-eigenem Belebtschlamm bestimmt wird und damit die Toxizität von zu überprüfenden Abwässern überwacht werden kann. In der Schweiz existiert trotz generellem Interesse bis jetzt wenig Erfahrung zur Anwendung von solchen kontinuierlichen Respirationsmessgeräten zum Schutz der ARA Biologie.

Im Projekt «Prüfung einer Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus Industrieabwasser auf kommunale ARA für die Praxis» wurde die Anwendung eines spezifischen Online-Toxizitätsanalysegeräts (der LAR BioMonitor®) in der PTC Versuchskläranlage an der FHNW Muttenz geprüft und auf seine Funktionalität, Sensitivität und die praktischen Einsatzmöglichkeiten evaluiert.

Der LAR BioMonitor® wurde dazu sowohl im Normalbetrieb als auch unter spezifischer Zugabe von toxischen Substanzen und Abwässern getestet. In einem stufenweisen Versuchsansatz wurden dabei 1. simulierte problematische Abwässer (Zusatz von als belebtschlammtoxisch eingestuften Einzelsubstanzen im Abwasserstrom) und 2. reelle industrielle Abwässer in den LAR BioMonitor® eingeleitet und die detektierten Reaktionen des Geräts mit den Ergebnissen aus laborbasierten Respirationshemm-Batchtests verglichen. In einem Dimensionsvergleich (3.) wurde zudem durch Zusatz einer toxischen Einzelsubstanz ein problematisches Abwasser si-

muliert und in eine Pilotkläranlage (Anlagevolumen 48 l) am FHNW Campus Muttensz geführt, um eine Hemmung des Belebtschlamm in grösserer Dimension auszumachen und mit den Reaktionen im Batchtest und im LAR BioMonitor® zu vergleichen.

Im stufenweisen Versuchsansatz konnte aufgezeigt werden, dass die Implementierung des LAR BioMonitor® in eine bestehende Abwasserreinigungsanlage grundsätzlich möglich ist und für die kontinuierliche Überwachung von Zuflüssen auf eine ARA eingesetzt werden kann. In der Funktionalität waren jedoch im Normalbetrieb und in der Versuchsdurchführung bedeutende Mängel auszumachen, die sich u.a. in wiederholt auftretenden technischen Störungen (z.B. Verstopfungen der Zuläufe oder Abläufe) äusserten. Dies führte zu unplausiblen Messdaten und zu erhöhtem Wartungsaufwand des Geräts, was für eine Anwendung in der Praxis als kritisch zu sehen ist

Bei der Zugabe von simulierten problematischen Abwässern wurde eine geringere Sensitivität des LAR BioMonitor® im Vergleich zum Batchtest detektiert, wenn die Zugabe der Einzelsubstanzen kurzzeitig (Zusatz in den Abwasserstrom per Spritze) erfolgte. Es zeigte sich aber, dass eine langsame kontinuierliche Zugabe (> 1 bis 2 Stunden) der Abwasserproben zu aussagekräftigeren Ergebnissen und höheren Sensitivitäten führte. Dies konnte bei der Zugabe von industriellen Abwässern bestätigt werden, welche ebenfalls über eine lange Zeitdauer (insgesamt 4 Stunden) stetig in den LAR BioMonitor® geleitet wurde. Die untersuchten Abwässer industrieller Herkunft generierten Reaktionen im Batchtest und im LAR BioMonitor®. Im Dimensionsvergleich wurden im Batchtest, im LAR BioMonitor® und in der Pilotkläranlage detektierbare Respirationshemmungen ausgemacht, die aber je nach Dimension unterschiedlich stark ausgeprägt waren.

Die Dauer von Start der Exposition bis zu einer Toxizitätsmeldung im LAR BioMonitor® belief sich in allen durchgeführten Versuchen auf über 60 min (bei 60 min Verweildauer gemäss Standardeinstellung). In der praktischen kontinuierlichen Online-Überwachung würde diese lange Reaktionszeit ein Problem für die Umsetzung von zeitnahen Massnahmen darstellen.

Die unterschiedlichen Versuche zeigten, dass toxische Zuströme durch den LAR BioMonitor® generell detektiert werden können, sofern diese kontinuierlich zugegeben werden. Kurzzeitige hohe Substanzkonzentrationen (simuliert durch die Zugabe von Einzelsubstanzen per Spritze)

induzierten jedoch im LAR BioMonitor® nur geringfügige Toxizitätsanzeigen und waren demnach nicht detektierbar, was den Einsatz bei kurzen Stossbelastungen (wie z.B. bei Havarien) obsolet machen würde.

Für eine praktische routinemässige Anwendung zur kontinuierlichen Toxizitätsüberwachung von Zuströmen auf die ARA ist mit der vorliegenden Gerätezusammensetzung eine genügende Funktionalität aufgrund technischer Mängel und Störungen eindeutig nicht gegeben. Bei einer langsamen stetigen Zugabe der Abwässer reagierte der LAR BioMonitor® zwar teilweise vergleichbar zu den laborbasierten Batchtests, jedoch blieb die Aussagekraft der generierten Messdaten aufgrund von wiederholten Störungen und/oder unplausiblen Werten mit hohen Schwankungen fraglich. Da zudem die Reaktionszeit für aussagekräftige Reaktionen über 60 min liegt, ist eine praktische Anwendung des LAR BioMonitor® zur kontinuierlichen Überwachung und für zeitnahe Massnahmen in der Praxis nicht zweckmässig.

Der LAR BioMonitor® eignet sich demnach auf Grundlage der hier erhobenen Erkenntnisse nicht für einen Einsatz in der Praxis.

Um mehr Erfahrungen zum praktischen Einsatz von Online-Toxizitätsanalysatoren zu ermöglichen, wird aktuell ein weiteres Gerät (EZ7900 von Hach Lange) für die Online-Überwachung von Zuflüssen auf die ARA getestet und mit dem LAR BioMonitor® verglichen. Die Ergebnisse aus den Versuchen mit dem EZ7900 liegen jedoch zum Abgabetermin des vorliegenden Berichts noch nicht vor.

1 Ausgangslage

Eine wichtige Grundlage für einen nachhaltigen Gewässerschutz in der Schweiz bildet eine funktionierende biologische Abwasserreinigung. Durch den Bau von Abwasserreinigungsanlagen (ARA) im 20. Jahrhundert wurde die Wasserqualität massgeblich verbessert und die Belastung der Gewässer mit Nährstoffen und problematischen Substanzen ging stark zurück. Abwasserreinigungsanlagen im Belebtschlammverfahren weisen unterschiedliche Behandlungsstufen auf, in denen das eingeleitete Abwasser schrittweise gereinigt wird. Die Biologiebecken, in denen die organischen Substanzen im Abwasser zum Grossteil abgebaut werden, enthalten wertvollen Belebtschlamm und somit eine Gemeinschaft von Bakterien, Pilzen und Protozoen, die neben Nährstoffen auch Mikroverunreinigungen gezielt abbauen (Försch und Meinholz 2014). Die Biologie der ARA stellt somit den wichtigsten Funktionsbestandteil der Anlage dar. Dementsprechend ist der Zustand der Biologie auf einer ARA essentiell für eine funktionierende Reinigungsleistung. Die Biologie einer ARA kann sich an regelmässig eingeleitete Schadstoffe adaptieren und diese bei entsprechendem Schlammalter abbauen, wie dies z.B. für Diclofenac beobachtet wurde (Vieno und Sillanpää 2014). Aus diesem Grund ist es für den Betrieb einer ARA zusätzlich relevant, eine an die Gegebenheiten des Einzugsgebietes adaptierte Biologie wirkungsvoll zu schützen.

In der Industrie und dem produzierenden Gewerbe wird häufig mit schnell wechselnden Produktionslinien gearbeitet, wodurch die Zusammensetzung der Abwasserströme nur teilweise bekannt ist (Wunderlin und Gulde 2021). Der Vergleich zeigt, dass industrielle Abwässer auch öfters höher mit Spitzen einzelner organischen Stoffen belastet sind als kommunale Abwässer (Reineke und Schlömann 2020), was sich aber nicht zwingend am gesamten Anteil organischer Substanzen (gemessen am Summenwert DOC, *Dissolved Organic Carbon*) widerspiegelt. Eine weitere Tatsache ist, dass nach der Zusammenführung von Abwässern aus unterschiedlichen Produktionslinien durch chemische Reaktionen weitere unbekannte Nebenprodukte und/oder Substanzgemische entstehen. Die derzeitige Praxis besteht darin, mögliche Auswirkungen von Produktionsabwässern prospektiv – anhand weniger bekannter Einzelsubstanzen (z.B. Aktivwirkstoffen) oder von einzelnen Teilabwasserströmen in dem 28 Tage dauernden Zahn Wellens-Abbautest (nach OECD 209) evt. in Kombination mit einem Nitrifikationshemmtest (nach ISO 9509) – abzuschätzen. Derzeit ist es nicht die gängige Praxis, realistische Toxi-

zitätswerte des Abwassers auf den adaptierten Belebtschlamm im Gesamtabwasser zu erheben.

Als Folge der industriellen oder gewerblichen Produktion kann es in seltenen Fällen dazu kommen, dass Abwasser in eine betriebseigene oder in eine kommunale ARA eingeleitet wird, welches die Biologie auf der ARA nachhaltig schädigt (ARA-Toxizität). Auch ist mit der gängigen Praxis der Schutz vor Havarien nicht genügend gewährleistet, da Rückhaltemassnahmen oft nicht mehr eingeleitet werden können, wenn der Schaden in der Biologie sichtbar wird. Es ist wichtig, dass eine drohende negative Beeinträchtigung der Biologie frühzeitig erkennbar ist und nicht erst dann erkennbar wird, wenn z.B. Fischsterben unterhalb von ARA-Einleitungen die Folge sind. Eine beeinträchtigte ARA-Biologie führt wiederum zu deutlich reduzierten Abbauprozessen, was für den Betrieb finanzielle Folgen oder Reputationsschäden mit sich bringen kann. Der Wiederaufbau einer funktionstüchtigen Biologie ist zudem ein längerer Prozess, der die funktionierende Abwasserreinigung langfristig hemmt. Für Betriebe ist es demnach von grossem Interesse, dass die Einleitung ihrer Produktionsabwässer zu keinem Schaden in der ARA mit sichtbaren Auswirkungen auf das Gewässer führt. Der Schutz der ARA-Biologie ist für die Betriebe sowohl bei der Einleitung in betriebseigene als auch in kommunale ARA massgebend (Klaus und Langer 2021).

Im Zuge des Projekts Biotest und Industrie 1.0 wurden innerhalb einer «Übersichtsstudie zum Einsatz von Biotests für die Charakterisierung von Industrieabwasser» (Klaus und Langer 2021) verschiedene Vertreterinnen und Vertreter aus der Industrie interviewt. Dabei äusserten die befragten Parteien vermehrt, dass sie den Schutz der Biologie auf der ARA als besonders wichtig erachten und dass dafür Online-Monitoringsysteme vielversprechende Überwachungsmethoden der ARA-Toxizität darstellen. Online-Monitoringsysteme werden zur kontinuierlichen Überwachung der Belebtschlammrespiration eingesetzt und basieren auf biologischen Endpunkten wie z.B. die Respiration- oder Nitrifikationshemmung der Belebtschlammorganismen. Wenige der innerhalb der Übersichtstudie befragten Betriebe verfügten bereits über eine Online-Toxizitätsüberwachung, welche die Produktionsabwässer vor der Einleitung in die ARA stetig überprüfte. Innerhalb der Interviews wurde grundsätzlich angemerkt, dass zu wenig Expertise in der Schweiz zum Thema vorhanden sei und deren Ausbau inklusive Transfermöglichkeiten geschätzt würden (Klaus und Langer 2021).

Die Online-Toxizitätsüberwachung stellt eine vielversprechende Möglichkeit dar, um Abwässerleitungen aus industriellen und gewerblichen Betrieben in die ARA stetig zu überwachen und durch den zeitnahen Informationsgewinn die ARA-Biologie nachhaltig zu schützen. Für die praktische Anwendung in den Betrieben ist es von grosser Relevanz, dass der Nutzen (Funktionalität) und die Aussagekraft der Reaktionen (Sensitivität) von Online-Toxizitätsanalysatoren vertieft geprüft werden. Auf dieser Datenbasis können funktionierende Anwendungen getestet werden mit dem Ziel, Hilfestellungen für eine Anwendung in der Praxis geben zu können.

2 Projekt

2.1 Zielsetzung

Im Projekt «Prüfung einer Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus Industrieabwasser auf kommunale ARA für die Praxis» wurde die Installation eines spezifischen Online-Toxizitätsanalysegeräts (LAR BioMonitor®) in der PTC Versuchskläranlage an der FHNW Murtens geprüft und auf Funktionalität, Sensitivität und die praktischen Einsatzmöglichkeiten evaluiert. Aus den Ergebnissen wurde ein Bericht mit einer Einschätzung für den Einsatz des getesteten Geräts zu Händen des Bundesamtes für Umwelt (BAFU) erstellt.

2.2 Fragestellungen

Folgende Fragestellungen wurden innerhalb des vorgeschlagenen Projekts «Prüfung einer Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus Industrieabwasser auf kommunale ARA für die Praxis» unter Anwendung eines ausgewählten Geräts (LAR BioMonitor®) bearbeitet:

- Eignet sich der LAR BioMonitor® grundsätzlich zur frühzeitigen Detektierung von Schadstoffen und problematischen Abwässern?
- Ist die Implementierung des LAR BioMonitor® in eine bestehende Abwasserreinigungsanlage möglich?
- Ist eine gezielte Einspeisung von zu untersuchenden Abwässern im normalen Dauerüberwachungsbetrieb möglich?
- Welche Optimierungen sind für eine praktische Anwendung erforderlich?
- Wie ist die Sensitivität des LAR BioMonitor® zu bewerten? In welchen Konzentrationen werden Schadstoffe zuverlässig angezeigt?
- Wie reaktionsfähig und sensitiv ist der LAR BioMonitor® im Vergleich zur Biologie auf einer ARA (untersucht anhand von verschiedenen Dimensionen mit Belebtschlamm)?
- Wie reagiert der LAR BioMonitor® auf unterschiedlich zusammengesetzte Industrieabwässer?

2.3 Projektschritte

Um zu evaluieren, ob eine Reaktion mit dem Online-Toxizitätsanalysator mit einer Reaktion der Biologie auf der ARA vergleichbar ist, wurde ein stufenweiser Versuchsansatz eingesetzt. Dieser zielte darauf ab, die Reaktion des LAR BioMonitor® auf simulierte problematische Abwässer zu testen und die Reaktionen des Belebtschlammes auf verschiedenen Dimensionen der Abwasserreinigung zu vergleichen. Folgende Projektschritte wurden hierbei umgesetzt:

- a. Vorevaluation und Auswahl eines geeigneten Testgeräts (LAR BioMonitor®)
- b. Implementierung des Testgeräts in die bestehenden Abwasserreinigungsprozesse des Prozess Technology Center (PTC) am FHNW Campus in Muttenz
- c. Basisbetrieb mit kommunalem Abwasser (Normalbetrieb)
- d. Erstzusatz von unterschiedlichen unspezifisch toxischen Substanzen zur Prüfung der Sensitivität und Stabilität des LAR BioMonitor®
- e. Auswahl von geeigneten Testsubstanzen für die Zugabe von simulierten problematischen Abwässern
- f. Zugabe von simulierten problematischen Abwässern
- g. Zugabe von reellen industriellen Abwässern
- h. Durchführung Dimensionsvergleiche mit unterschiedlichen simulierten Abwässern und reellen industriellen Abwässern (Respirationshemm-Batchtest, LAR BioMonitor®, Pilotkläranlage)
- i. Auswertung und Visualisierung der Ergebnisse

3 Online-Toxizitätsüberwachung

3.1 Funktionsweise Online-Toxizitätsüberwachung

Abwässer aus industriellen Produktionsprozessen werden kontinuierlich oder chargenweise (*Batches*) in die ARA eingeleitet. Um keine nachteiligen Effekte auf die Funktion der ARA-Biologie auszuüben, ist es von Interesse, die zugeführten Abwasserströme stetig zu überwachen. Online-Toxizitätsanalysatoren können dabei zur kontinuierlichen Überwachung der Belebtschlammatmung (durch Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarf BSB) bzw. der Toxizität von zu überprüfenden Abwässern eingesetzt werden. Online-Toxizitätsanalysatoren werden in der Regel vor die Einleitung in die ARA geschaltet, damit frühzeitig ein negativer Effekt im Zufluss auf die ARA-Biologie detektiert werden kann. Wenn das Gerät mit ARA-eigenem Belebtschlamm betrieben wird, ist eine akute Toxizitätsabschätzung in *Real-Time* für die jeweilige ARA möglich, besonders wenn es sich um bereits an die Abwasserzusammensetzung adaptierten Belebtschlamm handelt. Grundsätzlich ermöglicht ein Alarm zu einem frühen Zeitpunkt der Einleitung, die Option für Massnahmen (z.B. Einleitung in ein Rückhaltesystem, Analyse des Abwassers, etc.).

Neben der Untersuchung des Gesamtabwasserstroms besteht die Möglichkeit, auch einzelne Abwasserströme über das Online-Toxizitätsanalysegerät zu führen, um zeitnah Reaktionen im Belebtschlamm zu messen, bevor diese mit anderen Abwasserströmen vermischt werden. So ein Vorgehen wäre entweder für gesamtbetriebliche Abwässer, bevor sie auf eine kommunale ARA eingeleitet werden, oder bei Anfall diverser Abwasserteilströme von unterschiedlichen Produktionssträngen interessant. Für das Abwassermanagement der Betriebe sind schnelle Untersuchungsmöglichkeiten wertvoll, da sie einerseits eine anschliessende (erneute) vertiefte Analyse der Produktionsabwässer triggern oder auch Informationen für Entscheidungen liefern, welchem Entsorgungsweg die auffälligen Abwässer zugeführt werden sollen (siehe Abbildung 1).

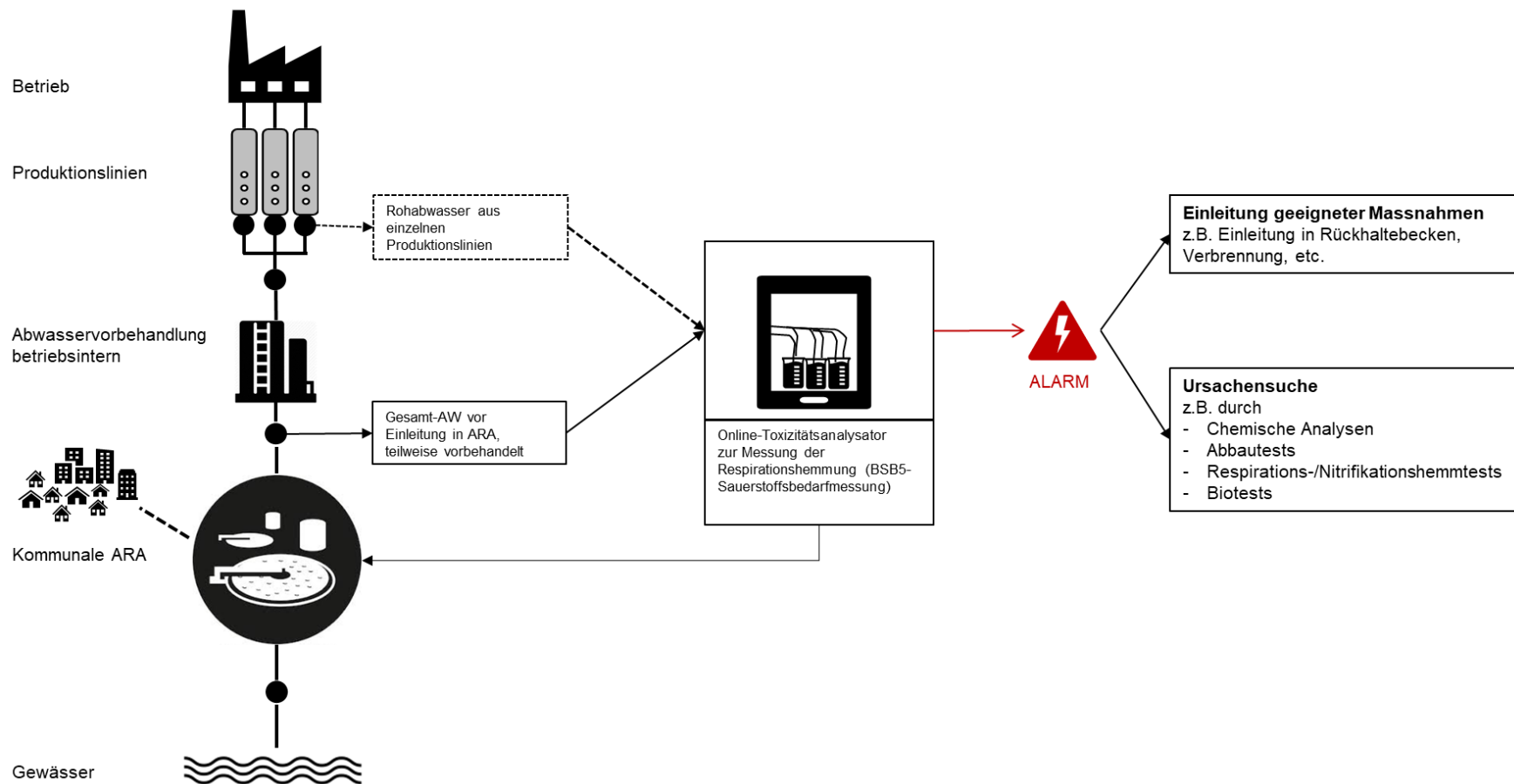


Abbildung 1 Übersicht über die Einsatzmöglichkeiten von Online-Toxizitätsanalysatoren in einem Betrieb. Die Überwachung von Gesamt-Abwasserströmen (Gesamt-AW) erfolgt vor der Einleitung in die ARA mit vorbehandeltem oder teilweise vorbehandeltem Abwasser (durchgezogene Linien). Eine weitere Möglichkeit stellt die Überwachung von Teilabwasserströmen z.B. aus einzelnen Produktionslinien dar (gestrichelte Linien). Werden im Online-Toxizitätsanalysator Reaktionen detektiert (Abnahme der Respiration), wird ein Alarm ausgelöst und es können geeignete Massnahmen eingeleitet werden (z.B.: Einleitung des toxischen Abwassers in ein Rückhaltebecken, Entscheidung für anderen Entsorgungsweg). Zudem werden vertiefte Untersuchungen des Abwassers z.B. durch chemische Analysen oder durch den Einsatz von Biotests ermöglicht. Die frühzeitige Alarmierung kann verhindern, dass die ARA-Biologie nachhaltig geschädigt wird.

3.2 Vorevaluation Toxizitätsanalysatoren

Unterschiedliche Systeme zur stetigen Online-Toxizitätsüberwachung mit Belebtschlamm als Surrogat bestehen auf dem Markt. Eine Vorevaluation dieser Systeme wurde von der FHNW im Jahr 2020 durchgeführt. Im Rahmen dieser Evaluation wurden zwei Toxizitätsanalysatoren als geeignet für eine Online-Toxizitätsüberwachung zur Bestimmung der BSB-Respirationshemmung der Zuflüsse auf die ARA identifiziert: der LAR BioMonitor® von LAR Process Analysers AG und der EZ7900 von Hach Lange.

Beide Geräte überwachen die Atmung des Belebtschlamms anhand des gemessenen Sauerstoffbedarfs des Belebtschlamms nach Zugabe einer Abwasserprobe im Vergleich zu einer Referenzmessung ohne Zugabe der Probe und übersetzen diesen in einen Toxizitätswert. In beiden Geräten wird nicht ausschliesslich die sensitive Nitrifikationshemmung gemessen, sondern die Hemmung der gesamten Belebtschlammaktivität, die in jeder ARA spezifisch sein kann, überwacht. Da bei nitrifizierenden ARAs im entnommenen Belebtschlamm ebenfalls sensitive Nitrifikanten enthalten sind, kann vermutet werden, dass nitrifikationshemmende Effekte in die Abwasserüberwachung integriert werden, auch wenn diese vermutlich über die Respirationshemmung des gesamten Belebtschlamms nicht prominent angezeigt werden können. Zudem wird durch den Einsatz des ARA-eigenen Belebtschlamms für die Überwachung der Abwasserzuflüsse eine ARA-spezifische Überwachung garantiert (z.B. bei nicht nitrifizierenden ARA).

Eine Zusammenfassung der Eigenschaften beider Geräte (Funktionsweise und Anschaffungspreis gemäss Offerten 2020) sowie ihre Vorteile und Nachteile findet sich in Tabelle 1.

Da die Vorteile des LAR BioMonitor® im Vergleich leicht überwogen (kontinuierliche Messung, kurze Reaktionszeit, Installation in einem Schweizer Betrieb) und dieser zudem im Anschaffungspreis günstiger war, wurde im vorliegenden Projekt der LAR BioMonitor® dem EZ7900 in Absprache mit dem BAFU vorgezogen.

Tabelle 1 Zusammenfassung der Eigenschaften (Funktionsweise und Anschaffungspreis) sowie die Vorteile und Nachteile der beiden ausgewählten Online-Messgeräte für die Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen in der Vorevaluation.

| MESSGERÄT FÜR TOXIZITÄTSANALYSE | FUNKTIONSWEISE | GESAMTPREIS GE- MÄSS OFFERTEN 2020 | VORTEILE | NACHTEILE |
|------------------------------------|--|--|--|---|
| LAR BIOMONITOR® | Der LAR BioMonitor® misst den Sauerstoffgehalt in der Referenzkaskade (ohne Zugabe von Abwasser) und der Messkaskade (unter Zugabe von Abwasser) kontinuierlich und liefert Daten zu der Belebtschlammatmung in <i>Real-Time</i> . Die Sauerstoffzehrung in der Messkaskade im Vergleich zu der Referenzkaskade liefert schliesslich den biologischen Sauerstoffbedarf (BOD) in der Messkaskade und wird in einen Toxizitätswert übersetzt (siehe auch 3.3). | CHF 53'480.- (inkl. Installation) | <ul style="list-style-type: none"> Der LAR BioMonitor® wird gemäss Herstellerangaben als einzelnes Gerät geliefert und simuliert die biologischen Abbauprozesse wie eine Mini-Kläranlage. Der LAR BioMonitor® ermöglicht eine kontinuierliche Messung, indem ein stetiger Durchfluss des Abwassers erfolgt. Gemäss Produktinformationen kann somit eine Reaktionszeit von 3 bis 4 min angestrebt werden. Der Anschaffungspreis des LAR BioMonitor® liegt unter den anderen eingeholten Angeboten. Der LAR BioMonitor® ist bereits in mindestens einem Industriebetrieb in der Schweiz installiert. | <ul style="list-style-type: none"> Im LAR BioMonitor® wird nur der atmosphärische Sauerstoff und nicht der gelöste Sauerstoff gemessen. Dies könnte zu verfälschten und verzögerten Messdaten führen und stellt die Vergleichbarkeit mit klassischen Respirationshemmtests in Frage. |
| HACH LANGE EZ7900 | Der Belebtschlamm aus der ARA | CHF 60'319.- | <ul style="list-style-type: none"> Der EZ7900 verfügt über flexible | <ul style="list-style-type: none"> Der gesamte Anschaffungs- |

wird im EZ7900 mit einem Nährmedium gemischt, um die maximale Atmungsrate zu erreichen. Die Belüftung wird nach 2 Minuten gestoppt und nach einer ersten Sauerstoffmessung (= Referenzmessung) wird die Belüftung wieder aufgenommen und eine Abwasserprobe zugegeben. Dann wird eine zweite Sauerstoffmessung durchgeführt. Das Verhältnis zwischen der ersten und der zweiten Respirationsmessung ist schliesslich das Mass für die Toxizität des Zuflusses.

(inkl. Inbetriebnahme)

Anschlussmöglichkeiten z.B. zur Überwachung mehrerer Zuströme.

- Zum Vergleich der Sensitivität bzw. zur verbesserten Anwendung besteht bereits ein funktionaler Respirationshemm- Batchtest, der von Hach Lange zur Verfügung gestellt wird. Dieser garantiert die Vergleichbarkeit der erhobenen Resultate.
- Der EZ7900 verfügt über ein automatisches selbstreinigendes Probenfiltrationssystem, welches Verstopfungen verhindern und den Arbeitsaufwand minimieren soll.

preis des EZ7900 ist höher als das Konkurrenzprodukt von LAR.

- Die Messungen erfolgen im EZ7900 nicht kontinuierlich wie im LAR BioMonitor®, sondern batchweise. Dabei werden die zu untersuchenden Abwasserproben in einem Messintervall von rund 20 min gezogen und spezifisch getestet. Dies könnte dazu führen, dass nur kurzzeitig auftretende spezifische Abwasserinhaltsstoffe nicht detektiert werden.

3.3 Funktionsweise LAR BioMonitor®

Der LAR BioMonitor® ist ein Online-Messgerät, das die Klärprozesse auf der Grundlage des Sauerstoffbedarfs von anlageeigenem Belebtschlamm überwacht. Das Gerät misst die Belebtschlammrespiration (Aktivierte Schlammrespiration ASR) und überprüft so stetig die Schlammaktivität und den gesamten biologischen Sauerstoffbedarf des Belebtschlammes (*Biochemical Oxygen Demand* BOD). Der LAR BioMonitor® verfügt über zwei unabhängige Kaskaden (Volumen pro Kaskade 500 ml), die Referenzkaskade und die Messkaskade, die jeweils aus vier einzelnen miteinander verbundenen Reaktoren bestehen (siehe Abbildung 2). In beide Kaskaden wird kontinuierlich Belebtschlamm aus dem Belebtschlammbecken der ARA gepumpt. Am letzten Reaktor jeder Kaskade wird die Sauerstoffzehrung mittels eines O_2 -Sensors im Luftstrom (atmosphärischer Sauerstoffgehalt) ermittelt. Während die Referenzkaskade nur Belebtschlamm enthält, wird in die Messkaskade zusätzlich Abwasser aus der Vorklärung der ARA oder alternativ aus einem externen Tank zur Untersuchung von spezifischen Abwasserproben zugeführt. In Abbildung 2 ist das Messprinzip des LAR BioMonitor® ersichtlich.

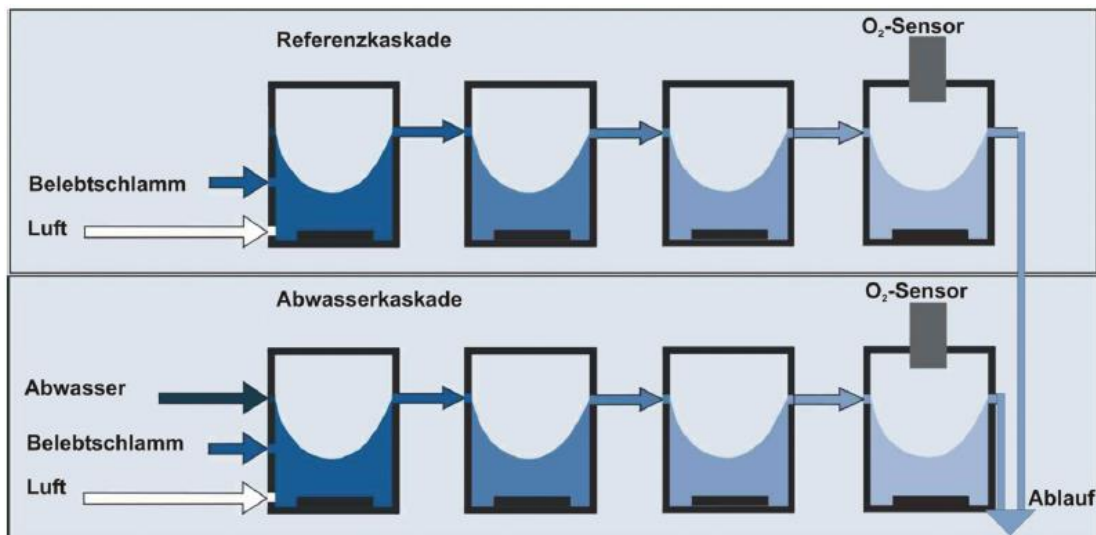


Abbildung 2 Messprinzip des LAR BioMonitor® mit Referenz- und Messkaskade (Abwasserkaskade) (Abbildung aus Benutzerhandbuch LAR Process Analysers AG 2014)

Im LAR BioMonitor® werden folgende Messwerte erhoben:

- Aktivierte Schlammrespiration ASR: Die Mikroorganismen des Belebtschlamms verbrauchen für die Aufrechterhaltung ihrer Zellfunktionen Sauerstoff (endogene Atmung). Der Sauerstoffbedarf der endogenen Atmung hängt von der Aktivität, also des Stoffwechselumsatzes des Belebtschlamms, ab. Diese Belebtschlammaktivität wird im LAR BioMonitor® durch die «Aktivierte Schlammrespiration (ASR)» abgebildet und wird sowohl in der Referenzkaskade (ASR) als auch in der Messkaskade (ASR2) kontinuierlich gemessen.
- Biochemical Oxygen Demand (BOD): Für den Abbau der Abwasserbestandteile wird zusätzlich zur endogenen Atmung Sauerstoff benötigt. Im LAR BioMonitor® fällt dieser zusätzliche Sauerstoffbedarf durch die Zuführung von Abwasser in der Messkaskade an. Die Referenzkaskade liefert die grundlegende Belebtschlammrespiration (ASR in mg/l/min) der Belebtschlamm Bakterien (endogene Atmung). Die Subtraktion der Referenzwerte (ASR) von den erhobenen Werten in der Messkaskade ergibt schliesslich den für die biologische Zersetzung des Abwassers verbrauchten Sauerstoff, den *Biochemical Oxygen Demand* (BOD in mg/l). Eine Abnahme des BOD bedeutet eine Atmungshemmung der Belebtschlamm Bakterien in der Messkaskade und weist bei zugeführtem Abwasser auf mögliche toxische Effekte des Abwassers auf die gesamte Gemeinschaft an Mikroorganismen im Belebtschlamm hin.
- Toxizitätswert (TOX): Der BOD-Wert wird beim LAR BioMonitor® zusätzlich in einen Toxizitätswert¹ (TOX) umgerechnet. Ab einer Toxizität von > 50% gibt es Hinweise, dass entweder Messfehler vorliegen (aufgrund von technischen Störungen wie Verstopfungen) oder dass sich in der Messkaskade toxische Abwässer befinden, die die Belebtschlammatmung hemmen.

In Abbildung 3 ist der schematische Aufbau des LAR BioMonitor® als Fließdiagramm veranschaulicht. Für mehr Informationen zur Funktionsweise siehe auch [Website](#) oder Benutzerhandbuch von LAR Process Analysers AG (LAR Process Analysers AG 2014, 2021).

¹ $TOX = ((ASR - ASR * (1 + \text{Volumenstromverhältnis Probe/Schlamm})/10) - ASR2) / (ASR - ASR * (1 + \text{Volumenstromverhältnis Probe/Schlamm})/10) * 100 * (1 + \text{Volumenstromverhältnis Probe/Schlamm}) / \text{Volumenstromverhältnis Probe/Schlamm}$

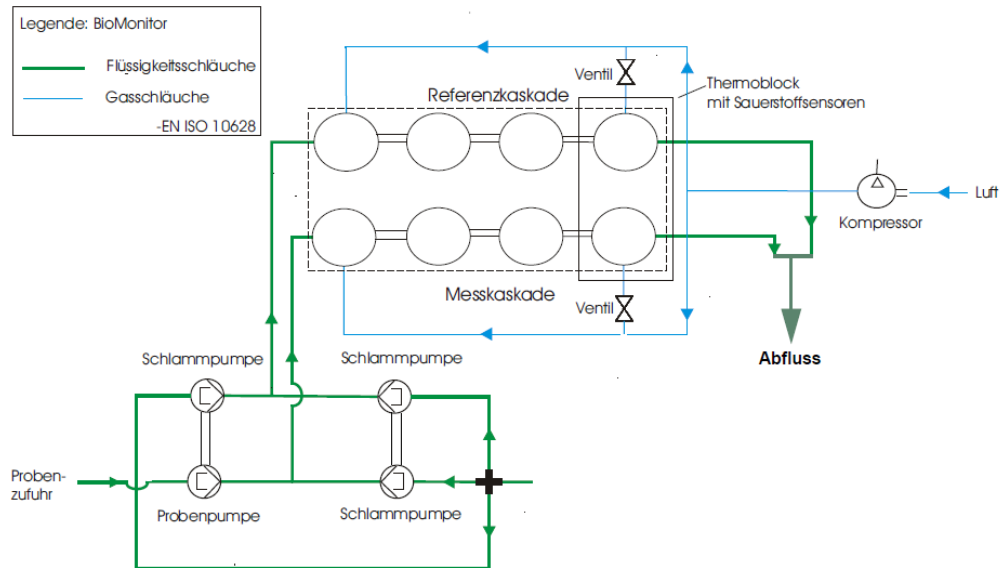


Abbildung 3 Fließdiagramm zum Aufbau des LAR BioMonitor® (Abbildung aus Benutzerhandbuch von LAR Process Analysers AG 2014)

4 Umsetzung

4.1 Versuchsaufbau

4.1.1 PTC Versuchskläranlage

Im Campus Muttensz der FHNW wurde im Rahmen des Neubauprojekts das Prozess Technology Center (PTC) verwirklicht. Dieses Prozesstechnologie-Zentrum umfasst Bereiche, welche es ermöglichen, parallel unterschiedlichste Bedürfnisse der angewandten Forschung und Entwicklung abzudecken. Dabei handelt es sich um die Teilbereiche: Umwelttechnik, Chemie, Pharmatechnik, Bioprozesstechnologie, Naturstofftechnik / Substrattechnologie und Bioraffinerie.

Für das vorliegende Projekt war der Bereich Umwelttechnik ausschlaggebend. Dieser Bereich beinhaltet eine Abwasserreinigungsanlage im Pilotmassstab (PTC Versuchskläranlage²). Die PTC Versuchskläranlage besteht aus einer Vorbehandlung (bestehend aus Zulauf mit Siebung, Abwasserzufuhr extern, Neutralisation, Sedimentation), Membranbioreaktoren (mit einer Membranfläche von bis zu 60 m² und einem Volumenstrom von 1 m³/h) und Behandlungsschritten wie thermische Inaktivierung, Filtration, Schlammbehandlung, Gärbehälter und Oxidation bzw. Ozonierung.

In der PTC Versuchskläranlage kann sowohl kommunales Abwasser aus dem internen Abwassersystem als auch extern geliefertes Industrieabwasser behandelt werden. So ist es möglich, Abwasser in IBC Tanks mit einem maximalen Volumen von 1000 L von extern anzuliefern und auf der Anlage zu verarbeiten. Nach biologischer Behandlung und entsprechender analytischer Abklärung kann das behandelte Abwasser unter Berücksichtigung der kantonalen Auflagen des Amts für Umwelt und Energie (AUE) des Kantons Basel-Stadt in die Kanalisation eingeleitet werden oder das belastete Abwasser wird dem entsprechenden Entsorgungsstrom (z.B. Verbrennung) zugeführt.

² Eckdaten der Versuchskläranlage:

- Abwassermenge [Q]: 16 m³/Tag bis max. 24 m³/Tag
- Schlammalter: ca. 25-28 Tage
- Verweilzeit: ca. 18 Stunden
- Belastung [BSB] / [TKN]: 1000 mg/l und 200 mg/l

4.1.2 Pilotkläranlage

Im PTC am FHNW Campus Muttenz wurde innerhalb einer Masterarbeit eine kleinere Pilotklär-
anlage (Gesamtvolumen 48 l) in Betrieb genommen. Diese wurde ursprünglich als Wirbelbett
konzipiert und für die Untersuchungen innerhalb des vorliegenden Projekts in einen klassischen
Biologiereaktor umgebaut. Die Pilotkläranlage besteht aus zwei identischen parallelen Linien
(Strasse 1 und Strasse 2) mit jeweils fünf Reaktoren. Dies ermöglicht die Durchführung von
parallelen Messungen (Referenz- und Messstrasse). Das Volumen des Biologiereaktors (Reak-
tor 2) beträgt 7.5 l, das Volumen einer Strasse inkl. allen 5 Reaktoren beläuft sich auf 24 l und
das Gesamtvolumen der Pilotkläranlage auf 48 l. In Abbildung 4 ist der Aufbau der Pilotklär-
anlage schematisch dargestellt.

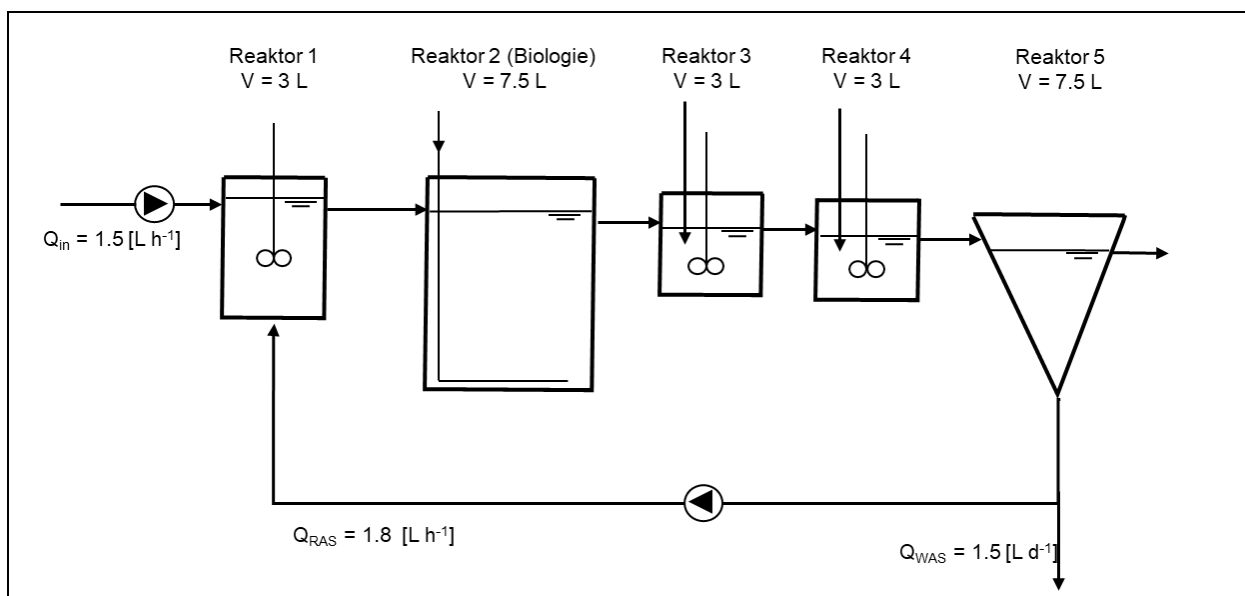


Abbildung 4 Schematischer Aufbau einer Strasse der Pilotkläranlage im PTC des FHNW Campus Muttenz. Pro Strasse sind 5 Reaktoren mit einem Gesamtvolumen von 24 L enthalten. Das Gesamtvolumen der Pilotkläranlage beläuft sich auf 48 l.

Im Zulauf zu der Anlage wird vorbehandeltes Abwasser aus der PTC Versuchskläranlage zuge-
geben (Flussrate $Q = 1.5 \text{ l/h}$). Das Abwasser wird mit einer Verweildauer von ca. 23 Stunden in
der Pilotkläranlage gereinigt. Der Belebtschlamm (Schlammalter ca. 25 bis 28 Tage) wird aus
dem MBR-Reaktor im PTC in die Pilotkläranlage geführt und mit einer Rückflussrate von $Q =$
 1.8 l/h in den Reaktor 1 zurückgeführt.

4.1.3 Inbetriebnahme LAR BioMonitor®

Der LAR BioMonitor® wurde in die PTC Versuchskläranlage der FHNW Muttenz integriert und im stetigen Betrieb geführt. Der Belebtschlamm wurde aus dem Membranbelebungsreaktor 1 (MBR 1) kontinuierlich mit einer Flussrate von 750 ml/h (bei Verdünnungsverhältnis 1:1 von Schlamm zu Probe) bezogen und die beiden Kaskaden gepumpt. Das vorgeklärte Abwasser aus dem FHNW-Gebäude wurde direkt mit einer Flussrate von 250 ml/h (bei Verdünnungsverhältnis 1:1 von Schlamm zu Probe) aus dem Klarwassertank (vorgeklärtes Abwasser) bezogen und in die Messkaskade des LAR BioMonitor® (siehe Abbildung 2) geleitet. Je nach Einstellung der Verweildauer blieb das Abwasser länger oder kürzer in der Messkaskade (Verweildauer von 60 bis 90 min), bevor es über einen Ablauf umweltgerecht entsorgt wurde (entweder via Kanalisation in die kommunale ARA oder in die Verbrennung).

Die Grundannahme für eine Toxizitätsanzeige im LAR BioMonitor® war folgende: Sank der biologische Sauerstoffbedarf (BOD) in der Messkaskade im Vergleich zu der Belebtschlammrespiration (ASR) in der Referenzkaskade bei einer Aufenthaltsdauer (= Verweildauer) des Abwassers im LAR BioMonitor® von rund 60 min (von der Herstellerin empfohlene Standardeinstellung), zeigte der LAR BioMonitor® eine erhöhte Toxizität an. Dabei waren aufgrund von Erfahrungswerten Toxizitätswerte von über 50% als bedeutend anzusehen (Argumentation der Herstellerin: Vergleichbarkeit mit der üblichen Effektkonzentration EC_{50} , bei der 50% Respirationshemmung des Belebtschlammes zu erwarten ist).

Gemäss Herstellerangaben würden erhöhte Toxizitätswerte auch bei technischen Störungen im Gerät angezeigt werden, z.B. bei Verstopfungen im Zulauf oder Ablauf. Aufgrund der Abhängigkeit der Respirationsmesswerte bei der Berechnung der Toxizität könnten erhöhte Werte zudem aufgrund von Abweichungen in beiden Kaskaden auftreten (z.B. bei Abnahme oder Zunahme des Sauerstoffbedarfs in der Referenzkaskade).

4.2 Versuchsdurchführung

4.2.1 Normalbetrieb LAR BioMonitor®

Zur Prüfung der Funktionalität wurden in der Startphase des Projekts mehrere unspezifisch toxische Substanzen (z.B. Natriumhypochlorid NaOCl bzw. «Javel» oder Tenside wie Handseife)

dem LAR BioMonitor® in unterschiedlichen Konzentrationen zugegeben und die Reaktion anhand der Messwerte ASR, ASR2, BOD und TOX detektiert.

4.2.2 Anpassung Verweildauer zur Verkürzung der Reaktionszeit

Der LAR BioMonitor® wurde auf eine Verweildauer des Abwassers in den Kaskaden von 60 min eingestellt (Standardeinstellungen laut Herstellerangaben). Gemäss Angaben im Betriebshandbuch des LAR BioMonitor® könnten längere Verweildauern im Gerät einen nach oben grösseren Messbereich (= toxischeren Bereich) abdecken, während die Genauigkeit bei niedrigen Messwerten schlechter würde. Zudem verlängerte sich die Reaktionszeit des Geräts durch grössere Verweildauern. Durch die Verkürzung der Verweildauer sollten die Messungen bei kleineren Messwerten genauer und die Reaktionszeit verkürzt werden, jedoch würden Messwerte im oberen Bereich schlechter detektiert (LAR Process Analysers AG 2014).

Zum Vergleich der Sensitivität und Reaktionszeit bei unterschiedlichen eingestellten Verweildauern dienten die folgenden drei Versuche mit NaOCl:

1. Verweildauer 60 min und Zugabe von 15 ml NaOCl
2. Verweildauer 18 min und Zugabe von 15 ml NaOCl
3. Verweildauer 18 min und Zugabe von 30 ml NaOCl

4.2.3 Evaluation Reaktionsfähigkeit und Sensitivität

Für die Evaluation der Reaktionsfähigkeit und Sensitivität des Online-Toxizitätsanalysators wurde ein stufenweiser Versuchsansatz angewendet. Dieser hatte zum Ziel abzuschätzen, ob die Reaktion im Gerät mit einer Reaktion der Biologie auf der ARA vergleichbar und als Frühwarnsystem für die Einleitung von industriellen Abwässern geeignet ist. Die folgenden Schritte wurden modular durchgeführt:

1. Die Reaktionen des LAR BioMonitor® wurden unter Zusatz von toxischen Einzelsubstanzen im Abwasserstrom (simulierte problematische Abwässer) getestet. Die ausgewählten Einzelsubstanzen wurden in gleichen anteilmässigen Konzentrationen im kommunalen Abwasser gelöst und in einem Respirationshemm-Batchtest im Labor geprüft.
2. Unter Zugabe von reellen industriellen Abwasserproben (aus der chemisch-pharmazeutischen Industrie, welche für unterschiedliche Entsorgungswege bestimmt waren) wurde die Sensitivität der Reaktion im LAR BioMonitor® für die Praxis abgeschätzt. Auch

diese Abwässer wurden im Labor in gleichen Konzentrationen in einem Respirationshemm-Batchtest getestet und die Reaktionen verglichen.

3. Die Reaktionen auf die einzelnen Substanzen bzw. der industriellen Abwässer wurde schliesslich auf den verschiedenen Dimensionen (Respirationshemm-Batchtest, LAR Bio-Monitor® und Pilotkläranlage) der Abwasserreinigung verglichen (Dimensionsvergleich).

4.2.3.1 Zugabe von simulierten problematischen Abwässern

Um die Sensitivität des LAR BioMonitor® zu beurteilen, wurden unterschiedliche Einzelsubstanzen dem ins Gerät zuführenden Abwasserstrom zugegeben und die Reaktion des Belebtschlamm auf Grundlage der Respirationshemmung im LAR BioMonitor® überwacht. Gleichzeitig wurden die Einzelsubstanzen in einem laborbasierten Respirationshemm-Batchtest (siehe 4.2.3.1.3) in gleichen Konzentrationen mit demselben Belebtschlamm getestet und mit der Reaktion im LAR BioMonitor® verglichen.

4.2.3.1.1 Auswahl von Einzelsubstanzen

Auf Basis einer Literaturrecherche wurde eine Auswahl von insgesamt 5 Substanzen getroffen. Die Auswahl der Substanzen erfolgte aufgrund folgender Kriterien (siehe Tabelle 2):

- Toxizität für Belebtschlamm (für Nitrifikanten oder heterotrophe Mikroorganismen)
- Relevanz für Industrieabwasser (häufige Verwendung in der industriellen Produktion)
- Vorkommen in Schweizer Gewässern (relevant für Umwelt)
- Annehmbare Risiken für den Menschen bei der Handhabung (Ausschluss von stark gesundheitsschädlichen Substanzen)

Tabelle 2 Auswahl von Substanzen für die Abschätzung der Sensitivität des Online-Toxizitätsanalysators

| NR. | SUBSTANZ | RELEVANZ | REFERENZ(EN) | EC ₅₀ BZW. IC ₅₀ |
|-----|--------------------|---|--|--|
| 1. | 3,5-Dichlorophenol | Referenzsubstanz in Biotests (Positivkontrolle), breite Toxizität auf unterschiedliche Organismen | Blum und Speece 1991 Yuan et al. 2019 Reteuna et al. 1986 Strotmann et al. 2020 | IC ₅₀ = 3 mg/l (Nitrifikanten) IC ₅₀ = 2 – 25 mg/l IC ₅₀ = 9 – 12 mg/l (Belebtschlamm) IC ₅₀ = 6.5 mg/l (Belebtschlamm) |
| 2. | 2-Nitrophenol | Verschiedene Verwendungszwecke, nitrifikantentoxisch und belebtschlammtoxisch | Blum und Speece 1991 | IC ₅₀ = 11 mg/l (Heterotrophe & Nitrifikanten) |
| 3. | 4-Nitrophenol | Verschiedene Verwendungszwecke, nitrifikantentoxisch | Blum und Speece 1991 | IC ₅₀ = 160 mg/l (Heterotrophe) |
| 4. | Bronopol | Biozid, Konservierungsmittel | Carbajo et al. 2015 Vítěz et al. 2020 | EC ₅₀ = 20 mg/l EC ₂₀ = 2 mg/l (2.5 h) EC ₂₀ = 20 mg/l (30 min) |
| 5. | 4-Bromophenol | Zwischenprodukt, nitrifikantentoxisch | Blum und Speece 1991 | IC ₅₀ = 0.83 (Nitrifikanten) IC ₅₀ = 120 (Heterotrophe) |

4.2.3.1.2 Zusatz Einzelsubstanzen in LAR BioMonitor®

Insgesamt wurden 5 Substanzen (siehe Tabelle 2) im kommunalen Abwasser aus dem FHNW-Campus gelöst und dem LAR BioMonitor® zugegeben. Die hergestellten Lösungen wurden einzeln in bedeutenden Konzentrationen (d.h. mind. die 2-fache bis 3-fache Konzentration der aus der Literatur erhobenen EC₅₀-Werte, siehe Tabelle 2) direkt mit einer Spritze als kurzen Puls in die Messkaskade gegeben. In Tabelle 3 sind die Substanzen und die in den LAR BioMonitor® bzw. in den Respirationshemm-Batchtests applizierten Konzentrationen aufgeführt.

In einem adaptierten Versuch mit 2-Nitrophenol wurde das Substanz-Abwassergemisch in einer 1 L-Flasche hergestellt und über einen Zeitraum von ca. 4 Stunden dem LAR BioMonitor® langsam zugegeben (siehe 5.2.1.6).

Die Reaktionen der beiden Kaskaden wurden nach der Zugabe stetig überwacht und die erhobenen Daten im Anschluss ausgewertet. Als Reaktion wurden der Sauerstoffverbrauch in den

beiden Kaskaden (ASR und ASR2), der biologische Sauerstoffbedarf BOD sowie der Toxizitätswert TOX aufgezeichnet.

Tabelle 3 Ausgewählte Substanzen mit den in der Literatur erhobenen EC₅₀- bzw. IC₅₀-Werte und die applizierten Konzentrationen in den Versuchen im LAR BioMonitor® und im Respirationshemm-Batchtest

| NR. | SUBSTANZ | EC ₅₀ / IC ₅₀ LITERATUR (RANGE) FÜR HETEROTROPHE BAKTERIEN | APPLIZIERTE KONZENTRATIONEN LAR BIOMONITOR® / BATCHTEST |
|-----|--------------------|---|--|
| 1. | 3,5-Dichlorophenol | 2-25 mg/l | 100 mg/l |
| 2. | 2-Nitrophenol | 11 mg/l | 60 mg/l |
| 3. | 4-Nitrophenol | 160 mg/l | 160 mg/l |
| 4. | Bronopol | 20 mg/l | 60 mg/l |
| 5. | 4-Bromophenol | 120 mg/l | 180 mg/l |

4.2.3.1.3 Zusatz Einzelsubstanzen im Respirationshemm-Batchtest

Der Batchtest zur Bestimmung der Respirationsrate im Belebtschlamm mittels Messung der Sauerstoffzehrung wurde gemäss der Anleitung von Hach Lange «Toxizitätsbestimmung durch Messung der Sauerstoff-Zehrung im Belebtschlamm (EZ-TOX-Methode)» vorgenommen (siehe Anhang). Der Respirationshemm-Batchtest (im Folgenden «Batchtest» genannt) nach der EZ-TOX-Methode wurde als sinnvolle Alternative zu einem traditionellen Respirationshemmtest (nach OECD 209) ausgewählt, da die EZ-TOX-Methode einfache Messungen ermöglicht, schnelle Ergebnisse liefert (innerhalb von 5 min) und nur wenig Material zur Durchführung benötigt.

Der Batchtest wurde durch Hach Lange entwickelt, um über einen vergleichbaren Labortest zum eigenen Toxizitätsanalysator zur Überwachung der Respirationshemmung (EZ7900 von Hach Lange) zu verfügen. Die Testmethodik orientiert sich an der Funktionsweise des EZ7900 und wickel darum leicht von der Funktionsweise des LAR BioMonitor® ab (u.a. Messung von gelöstem Sauerstoff im Batchtest, während die Messungen im LAR BioMonitor® auf atmosphärischem Sauerstoff basierten sowie Zugabe einer Nährlösung im Batchtest, worauf im LAR BioMonitor® verzichtet wurde). Für vergleichende Aussagen zu einer respirationshemmenden Wirkung eines Abwassers auf die Belebtschlammaktivität lieferte die Testmethodik jedoch genügend Hinweise. Beide Methoden messen die Sauerstoffzehrung des Belebtschlammes unter Zu-

gabe einer Substanz oder eines Abwassers im Vergleich zu einer Referenzmessung ohne Zugabe dieser Substanz oder dieses Abwassers.

Eine Einordnung welche Toxizitätswerte resp. wann die prozentuale Respirationshemmung als nicht toxisch bzw. als toxisch angesehen werden besteht derzeit noch nicht. Eine induzierte Respirationshemmung ist belebtschlammspezifisch und hängt von der *Performance* und der jeweiligen Adaptation des Belebtschlammes ab (ARA-spezifisch). In manchen Zusammensetzungen kann auch kommunales Abwasser leicht hemmende Effekte auf die Belebtschlammaktivität auslösen, jedoch wurde hier der Fokus auf stark belebtschlammtoxischen und hoch problematischen Einleitungen gelegt. Aus diesem Grund wurde eine Toxizität von über 50% in den vorliegenden Untersuchungen als «beachtenswert» eingeschätzt.

4.2.3.1.4 EZ-TOX-Methode nach Hach Lange (Anleitung Batchtest)

Die Respirationsmessung im Batchtest nach der EZ-TOX-Methode basierte auf zwei Messungen. Bei der ersten Messung, der Referenzmessung, wurden 35 ml homogenisierter Belebtschlamm mit 3 ml Nährlösung (bestehend aus Natriumacetat, Natriumformiat, Natriumpropionat und Ammoniumchlorid, gemäss Anleitung) in einer 100 ml-Schottflasche gerührt und mit Sauerstoff belüftet. Sobald eine Sauerstoffsättigung von 100% erreicht wurde (8-10 mg/l O₂), wurde die Anfangs-Sauerstoffkonzentration gemessen (= M1) und während einer Dauer von 2 Minuten in einem Messintervall von 10 Sekunden aufgezeichnet sowie nach Ablauf der 2 Minuten abschliessend gemessen (= M2). Aus den Messpunkten M1 und M2 wurde anschliessend die Respirationsrate ³ (REF) berechnet.

In der zweiten Messung wurde die Toxizitätsanalyse vorgenommen. Dabei wurden dem Belebtschlamm 10 ml Probe und 3 ml Nährlösung zugegeben und unter Rührung belüftet. Die Probe bestand aus der Einzelsubstanz, die in unterschiedlichen Konzentrationen (siehe Tabelle 3) im Abwasser gelöst wurde oder dem industriellen Abwasser. Die Messung erfolgte anschliessend analog zur Referenzmessung: Bei Erreichen der Sauerstoffsättigung von 100% wurde die Sauerstoffkonzentration (= M3) gemessen und über eine Dauer von 2 Minuten mit einem Messintervall von 10 Sekunden aufgezeichnet. Die End-Sauerstoffkonzentration wurde

³ REF = (M1 – M2)/120 * 3600 mg/lh

nach Ablauf der 2 Minuten abschliessend gemessen (= M4). Anschliessend wurde die Respirationsrate 2^4 (TOX) berechnet.

Die Berechnung der Toxizitätsrate basiert schliesslich auf der prozentualen Hemmung der Respirationsrate 2 in der Toxizitätsanalyse (TOX) der Probe im Vergleich zu der Referenzmessung (Respirationsrate 2, REF): *Respirationshemmung (%)* =

$$100 - (Respirationsrate\ 2\ TOX / Respirationsrate\ 1\ REF) * 100$$

Die im vorliegenden Projekt angewandte EZ-TOX-Methode nach Hach Lange ist zur Veranschaulichung in Abbildung 5 schematisch dargestellt, die Anleitung zu der Methode ist im Anhang ersichtlich.

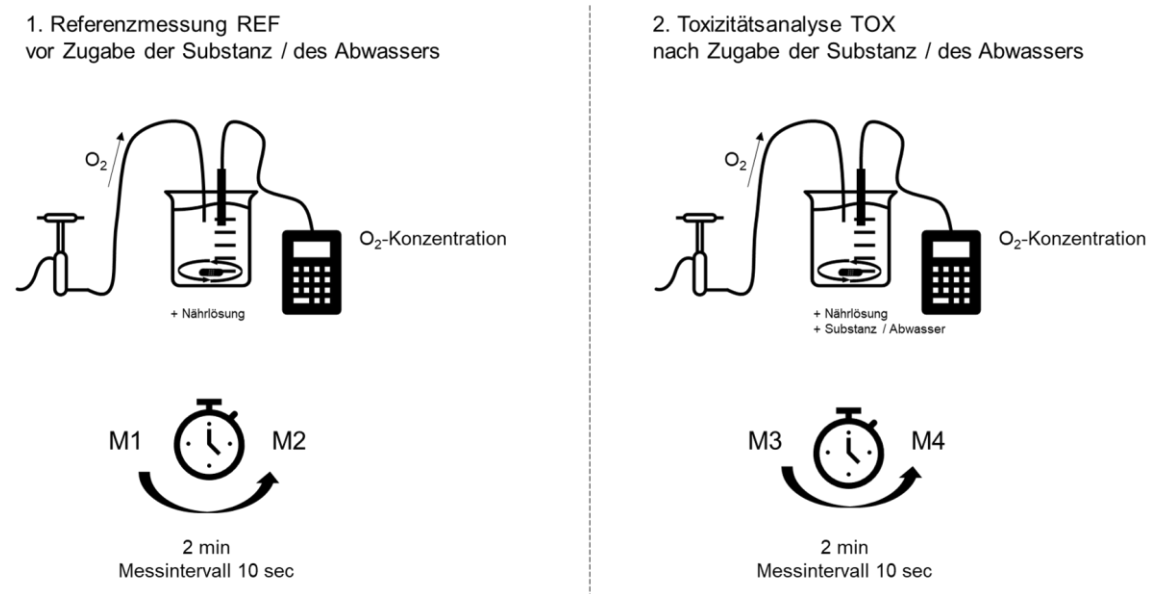


Abbildung 5 Schematisches Vorgehen im Respirationshemm-Batchtest nach der EZ-TOX-Methode. In der ersten Messung (Referenzmessung REF) wird die Sauerstoffkonzentration des Abwassers unter Zugabe einer Nährlösung zum Startpunkt (M1) und zum Endpunkt (M2) nach 2 Minuten in einem Messintervall von 10 Sekunden gemessen. In der zweiten Messung (Toxizitätsanalyse TOX) wird die Sauerstoffkonzentration des Abwassers unter Zugabe einer Nährlösung zum Startpunkt (M3) und zum Endpunkt (M4) nach 2 Minuten in einem Messintervall von 10 Sekunden erneut gemessen. Die Berechnung der Toxizitätsrate basiert auf der prozentualen Hemmung der Respirationsrate in der Toxizitätsanalyse (TOX) im Vergleich zu der Referenzmessung (REF).

$$^4\ TOX = (M3 - M4) / 120 * 3600\ \text{mg/lh}$$

4.2.3.2 Zugabe von reellen industriellen Abwässern

Zur realitätsgetreuen Abschätzung der Sensitivität des Online-Toxizitätsanalysators wurden vier Abwässer industrieller Herkunft auf den LAR BioMonitor® geleitet und dessen Effekte auf den Belebtschlamm untersucht. Dazu wurden jeweils 1 Liter der Abwässer neutralisiert (pH-Wert 7 ± 0.5), an den LAR BioMonitor® angeschlossen und innerhalb von 4 Stunden stetig in die Messkaskade eingeleitet. Gleichzeitig wurden die Abwässer in einem Batchtest (nach der EZ-TOX-Methode) geprüft.

Bei den getesteten Abwässern handelte es sich um chemisch-pharmazeutische Abwässer von unterschiedlicher Zusammensetzung. Die getesteten Abwasserproben wurden wie folgt anonymisiert:

- Industrieabwasser 1 (IAW1)
- Industrieabwasser 2: (IAW2)
- Industrieabwasser 3: (IAW3)
- Industrieabwasser 4: (IAW4)

Die untersuchten industriellen Abwässer wurden vorgängig nicht als belebtschlammtoxisch eingestuft. Es muss berücksichtigt werden, dass der in den Untersuchungen verwendete Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage nicht an die unterschiedlich zusammengesetzten Abwässer adaptiert war. Es ist also möglich, dass der FHNW-eigene Belebtschlamm sensibler auf die zugeführten Abwässer reagiert als der adaptierte Schlamm der ARA, aus der die Industrieproben stammten.

Die Abwässer wurden im BioMonitor® und im Respirationshemm-Batchtest unter Verwendung des tagesaktuellen Belebtschlammes aus der PTC Versuchskläranlage untersucht.

4.2.3.3 Dimensionsvergleich

Zur Evaluation der Reaktion im Online-Toxizitätsanalysator im Vergleich zu der Reaktion der Biologie auf der ARA, wurden die gemessenen Respirationshemmeffekte im Online-Toxizitätsanalysator aus einzelnen ausgewählten Substanzen und der industriellen Abwässer

mit den Reaktionen auf verschiedene Dimensionen der Abwasserreinigung verglichen. Dabei wurden folgende Dimensionen berücksichtigt:

- Respirationshemm-Batchtest (Dimension 100 ml)
- Aktivität von Belebtschlamm im LAR BioMonitor® (Dimension 500 ml)
- Aktivität von Belebtschlamm auf der Pilotkläranlage der FHNW (Dimension 24 l)

Aufgrund der Komplexität des Versuchsaufbaus wurde der Dimensionsvergleich auf ARA-Ebene (repräsentiert durch die Pilotkläranlage der FHNW) nur mit 4-Bromophenol in einer Konzentration von 200 mg/l gelöst in Abwasser durchgeführt.

Aufgrund der unterschiedlichen erhobenen Messwerte in den Dimensionen (z.B. im Batchtest erfolgte die Sauerstoffmessung in der gelösten Probe und im LAR BioMonitor® im atmosphärischen Medium), sind die Ergebnisse (d.h. die erhobenen Toxizitätswerte) nicht direkt miteinander vergleichbar. Die Aktivität des Belebtschlammes auf ARA-Ebene (repräsentiert durch die Pilotkläranlage) wurde zudem anhand der Abbaufähigkeit des DOC und von Nitrat (NH_4) eingeschätzt, während die Aktivität des Belebtschlammes im Batchtest und im LAR BioMonitor® anhand der Respirationshemmung untersucht wurden. Dies liess darum ebenso nur vorsichtige Schlüsse bezüglich der Hemmung des Belebtschlammes zu.

Die Konzentration der untersuchten Abwasserproben unterschied sich zusätzlich in den unterschiedlichen Dimensionen (z.B. aufgrund der vorgenommenen Verdünnung im Batchtest gemäss Testanleitung). Für den Vergleich der Reaktionen im Batchtest und LAR BioMonitor® bei der Zugabe simulierter problematischer Abwässer (siehe 4.2.3.1) wurden die untersuchten Konzentrationen jeweils anteilmässig angepasst. Bei der Untersuchung von reellen industriellen Abwasserproben (siehe 4.2.3.2) und im Dimensionsvergleich (siehe 4.2.3.3) war eine Anpassung aufgrund des Versuchsaufbaus nicht möglich, weshalb hier mit tieferen Hemmungen im Batchtest gerechnet werden muss als angenommen (siehe 6.2.2 und 6.2.3).

5 Ergebnisse

5.1 Normalbetrieb LAR BioMonitor®

In der Startphase des Projekts (Januar bis Juli 2021) zeigte der LAR BioMonitor® nach der Installation im PTC der FHNW Campus Muttens während des Normalbetriebs (ausschliesslich Zuführung von kommunalem Abwasser aus Campus) sowie unter Zugabe verschiedener toxischer Substanzen in unterschiedlichen Konzentrationen (z.B. 15 ml bis 30 ml NaOCl oder 100 mg/l bis 1 g/l 3,5-Dichlorophenol) grösstenteils nicht plausible Messdaten. Die Schwankungen im Normalbetrieb waren sowohl auf Verstopfungen oder technische Störungen zurückzuführen. Zudem waren Fehlerbehebungen seitens der Herstellerfirma notwendig.

5.1.1 Fehlerbehebung Software und Verschlauchung

Nach Inbetriebnahme des LAR BioMonitor® im Januar 2021 wurden aufgrund der erhobenen Messdaten Adaptionen der Gerätesoftware und verschiedene technische Anpassungen (Verschlauchung) vorgenommen. Nach insgesamt zwei Software-Updates und einer Veränderung der Verschlauchung konnten ab dem 29.07.2021 erstmals plausible Messwerte in wiederholten Versuchen generiert werden (siehe dazu Abbildung 7).

In Abbildung 6 ist beispielhaft der Tagesverlauf im LAR BioMonitor® vor der Fehlerbehebung (vor dem 29.07.2021) aufgeführt. Grundsätzlich traten grosse Schwankungen und Ausschläge des Toxizitätswerts in Perioden ohne Zugabe von toxischen Substanzen auf. Diese waren auf Verstopfungen im Zulauf oder Ablauf zurückzuführen. Nach Zugabe von 20 mg/l 3,5-Dichlorophenol wurde eine deutliche Abnahme des ASR₂ in der Messkaskade sowie des BOD detektiert. Eine gleichzeitige Reaktion des Endpunktes Toxizität wurde aber nicht aufgezeichnet. Die in Abbildung 6 erhobenen Messungen wurden vor dem zweiten Softwareupdate und vor Behebung eines Verschlauchungsfehlers (vor dem 29.07.2021) durchgeführt.

Die Toxizitätsmessungen wurden durch die Anpassungen der Software und der Verschlauchung plausibler, wie in Abbildung 7 am Beispiel von NaOCl (Javel) gezeigt wird. Nach der Zugabe von 15 ml NaOCl wurden in mehrmaligen Versuchswiederholungen Toxizitätsausschläge bis zu 100% gemessen. Der Toxizitätswert nahm unter gleichzeitiger Abnahme des ASR₂-Wertes bzw. des BOD kontinuierlich zu, während der ASR-Wert stabil blieb. Die Reaktionszeit lag jeweils bei rund 30 min.

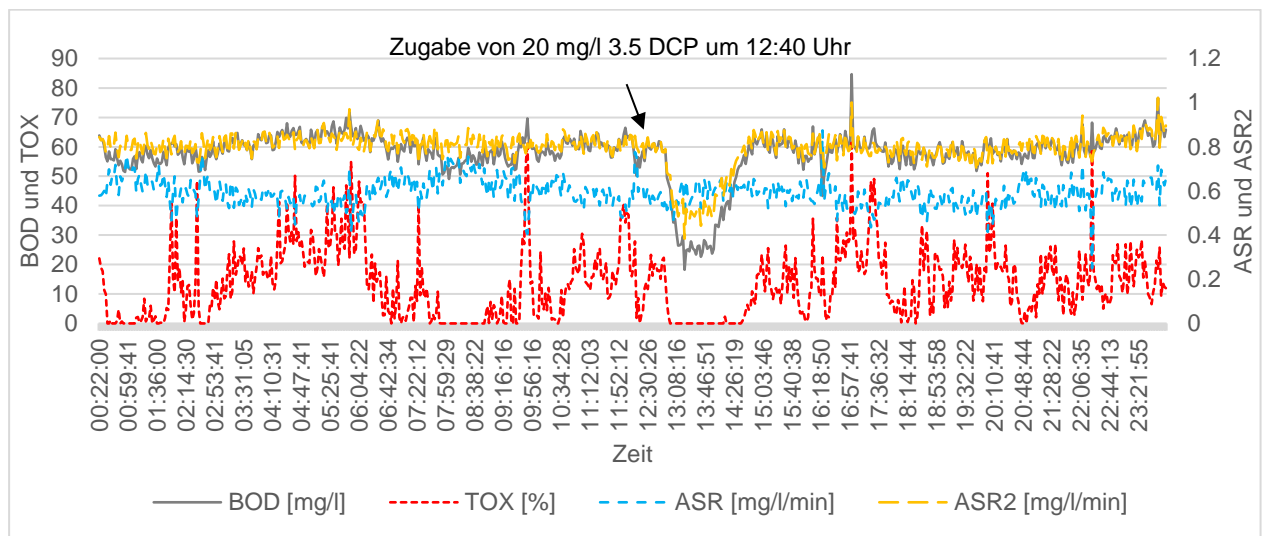


Abbildung 6 Tagesverlauf vom 07.07.21 (Normalbetrieb) mit Zugabe von 20 mg/l 3.5-Dichlorophenol (3.5-DCP). Es waren schon vor der Zugabe der toxischen Substanz grosse Schwankungen in der gemessenen Toxizität auszumachen (verursacht durch Verstopfungen beim Zufluss). Bei der Zugabe von 3.5-Dichlorophenol (nach Wartung und Spülung des Geräts) sank der ASR2 der Messkaskade (gelb) und der BOD (grau) ab, jedoch wurde keine Toxizität (rot) detektiert. Die Messungen wurden vor dem zweiten Softwareupdate und vor Behebung des Verschlauchungsfehlers (vor dem 29.07.21) aufgezeichnet.

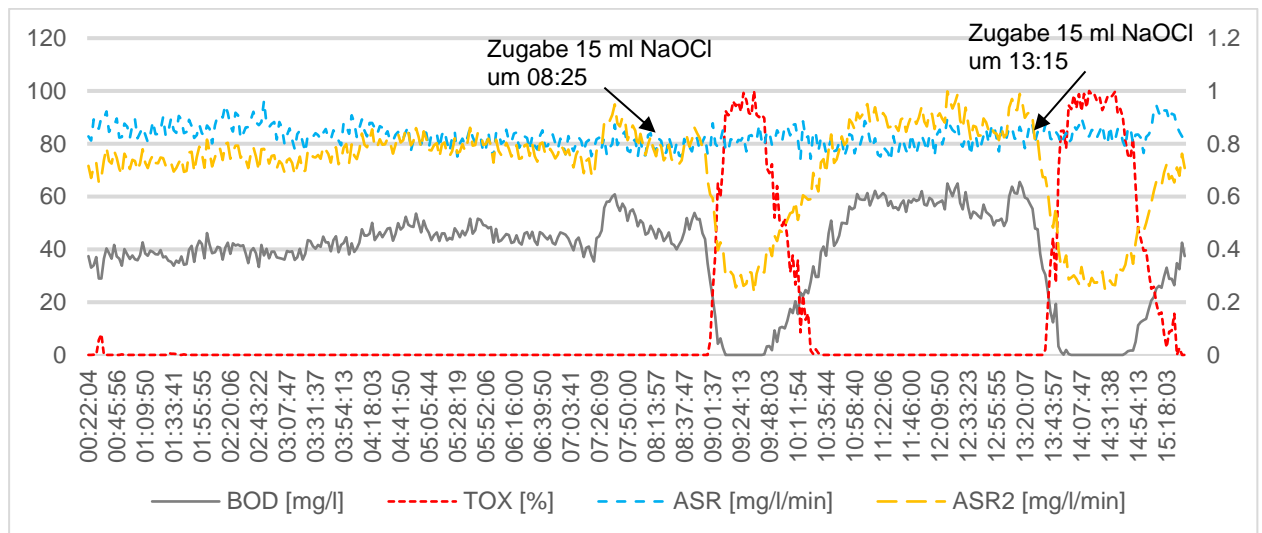


Abbildung 7 Zugabe von 15 ml NaOCl vom 05.08.21 in zwei Versuchswiederholungen. Nach der Zugabe von 15 ml NaOCl in den LAR BioMonitor® wurden innerhalb von 30 min starke Toxizitätsauschläge von bis zu 100% gemessen unter gleichzeitiger Abnahme des ASR2- und des BOD-Werts, während der ASR-Wert der Referenzkaskade stabil blieb.

5.1.2 Technische Störungen

In Tabelle 4 sind beispielhaft wiederholt aufgetretene Störungen im Normalbetrieb des LAR BioMonitor® aufgeführt mit deren Ursache, der Fehlerbehebung und dessen Zeitaufwands sowie der Häufigkeit des Auftretens. Am häufigsten waren dabei Verstopfungen in den Zulaufschläuchen zu verzeichnen. Die Behebung der Störung mit den Reinigungsprozessen (v.a. bei Überlaufen der Reaktoren) war mit einem erhöhten Zeitaufwand verbunden und war teilweise mehrmals wöchentlich erforderlich. Zusätzlich zum Wartungsaufwand verursachten die Verstopfungen Beeinträchtigungen der Toxizitätsmessung (siehe dazu Abbildung 8). Die Verstopfungen führten einerseits regelmässig zu verfälschten Messwerten und andererseits zum Überlaufen und zur Verunreinigung des Geräts.

Die Verstopfungsphänomene traten auch in der Nacht auf (siehe Abbildung 8) und führten jeweils zu sehr hohen Toxizitätswerten. Bei Anschluss des Systems an ein Leitsystem hätte dies wiederholt zu Fehlalarmen geführt. Hinzu kommt, dass das Gerät während der Verstopfung nicht zuverlässig mass und sich nach Behebung der Störung wieder einpendeln musste. Dies verlängerte die Zeit, in welcher das Gerät nicht einsatzfähig war, keine verlässlichen Messungen liefern und somit potentielle toxische Zuströme nicht detektiert werden konnten.

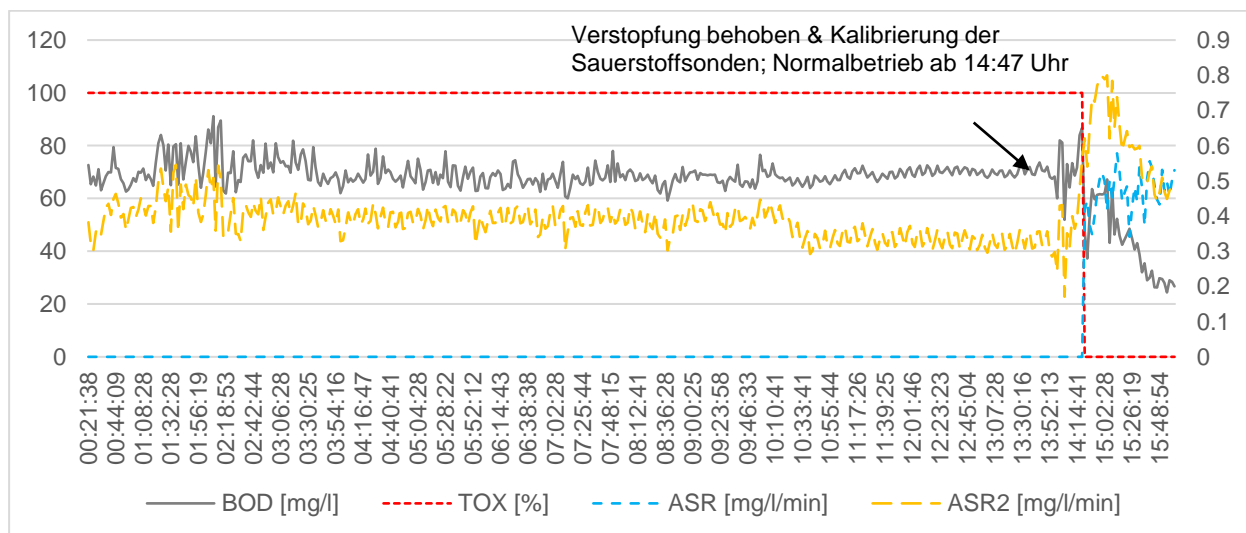


Abbildung 8 Beispiel für die generierten nicht plausiblen Messdaten aufgrund von Verstopfung der Zu- oder Abläufe des LAR BioMonitor®. Durch die regelmässige Verstopfung wurde die ASR-Messung der Referenzkaskade gestört, was in der Folge dazu führte, dass kontinuierliche Toxizitätswerte von 100% angezeigt wurden. Erst die Behebung der Verstopfung und anschliessende Kalibrierung der Sauerstoffsonden (Normalbetrieb ab 14:47 Uhr) führte zur Erholung des ASR-Werts und zur Abnahme der Toxizität.

Tabelle 4 Übersicht der wiederholt aufgetretenen Störungen im Normalbetrieb des LAR BioMonitor® mit deren Ursache, der kurzfristigen Behebung, möglichen langfristigen Lösungsansätzen und der Häufigkeit des Auftretens und Zeitaufwands für die Behebung der Störung.

| STÖRUNG | URSACHE | BEHEBUNG | LÖSUNGSANSATZ | HÄUFIGKEIT | ZEITAUFWAND / STÖRUNG | EINORDNUNG |
|--|--|---|--|--------------|--------------------------|---|
| <i>Verstopfung der Zuläufe (v.a. Schlammpumpe, vor der Schlauch- quetschpumpe)</i> | Schlamm setzt sich in den Zulaufschläuchen fest und es kommt zu einer Verkleinerung des Durchflussvolumens bis hin zur Verstopfung | Pumpen deaktivieren und Schlauchquetschpumpe öffnen. Mit 50 ml-Spritze am Ende des Schlauchs mehrmals rückspülen, um die Verstopfungen im Schlauch lösen. Danach die Schläuche wieder installieren und die Pumpen wieder in Betrieb nehmen. | Einsatz eines Flowsamplers und einer automatischen Rückspülung | 2-3x / Woche | ca. 20-30 min | Muss sehr regelmässig kontrolliert werden. Problem: Es ist nicht klar, ob Reaktionen auf toxisches Abwasser oder auf Verstopfungen zurückgeführt werden können. Bei Anschluss an ein Leitsystem und automatischer Alarmierung würde zwar die Verstopfung erkannt werden, jedoch würde dies zu Fehlalarmen führen. Wenn keine automatische Alarmierung erfolgt, ist zudem nicht klar, wie oft die Normalfunktion des Geräts geprüft werden muss. |

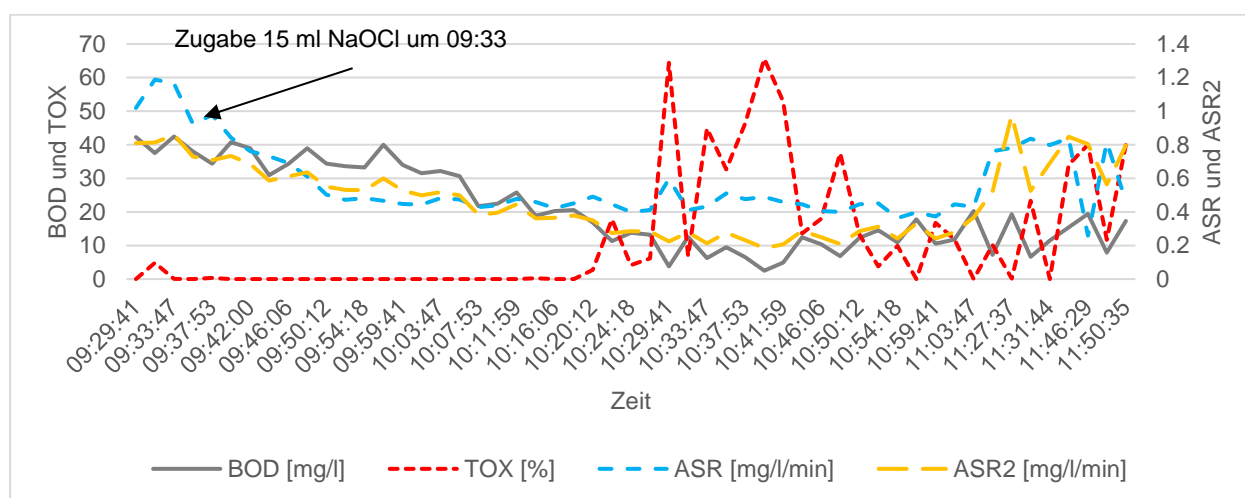
| | | | | | | |
|---|--|--|-----------------------------|--------------|---------------|--|
| <i>Verstopfung der Abläufe (in der Folge überlaufen die letzten beiden Reak- toren)</i> | Schlamm setzt sich in den Ablaufschläuchen fest und es kommt zu einer Verkleinerung des Durchflussvolu- mens bis hin zur Ver- stopfung | Öffnungen und Schläu- che der Abläufe mit Pfeifenreinigern reinigen. Danach die Flügelmut- tern auf dem Verschluss der Kaskaden kontrollie- ren und ggf. anziehen. Auswechseln der Abl- aufschläuche bei zu starken Verschmutzun- gen. | Automatische Rückspülung | 1-2x / Monat | ca. 30-40 min | Problem: erhöhtes Volu- men in den Kaskaden, wodurch die Elektronik gestört wird (O ₂ -Sensoren werden nass und müssen folglich ersetzt werden). Dies kann unvorhergese- hene Kosten (von ca. 1'700 CHF pro Sensor) verursachen. Das Gerät verfügt jedoch über keine Alarmierung, die ein Überlaufen der Reaktoren ankündigen würde. |
| <i>O₂-Sensoren messen nicht korrekt und zeich- nen unplausible Mess- werte auf</i> | unklar | Neukalibrierung der Sensoren | Keine | 2x / Jahr | 30 min | Problem: Die Generie- rung von unplausiblen Messdaten führt zu Fehl- alarmen und/oder verhin- dert die Detektion von toxischen Zuströmen. |

5.1.3 Anpassung Verweildauer zur Verkürzung der Reaktionszeit

Zur Verkürzung der Reaktionszeit des LAR BioMonitor® können gemäss Benutzerhandbuch (LAR Process Analysers AG 2014) Anpassungen der Verweildauer dienen. Statt einer Verweildauer von 60 min (Standardeinstellungen) kann die Verweildauer des Abwassergemischs im LAR BioMonitor® bis zu 18 min verkürzt werden. Die Verkürzung der Verweildauer würde jedoch Auswirkungen auf die Messgenauigkeit haben (siehe 4.2.2). Zum Vergleich der unterschiedlichen Einstellungen dienten folgende Versuche:

1. Verweildauer 60 min und Zugabe von 15 ml NaOCl (Abbildung 9)
2. Verweildauer 18 min und Zugabe von 15 ml NaOCl (Abbildung 10)
3. Verweildauer 18 min und Zugabe von 30 ml NaOCl (Abbildung 11)

Unter Standardeinstellungen von 60 min Verweildauer zeigte der LAR BioMonitor® nach der Zugabe von 15 ml NaOCl innerhalb von rund 50 min eine Toxizität von bis zu 65% an (siehe Abbildung 9). Bei der Verkürzung der Verweildauer auf ein Minimum von 18 min und der Zugabe der gleichen Konzentration NaOCl (15 ml) konnte ein Ausschlag der Toxizität schon innerhalb von 8 min ausgemacht werden, jedoch wurde in diesem Fall nur eine Toxizität von 20% detektiert (siehe Abbildung 10). Im letzten Versuch mit einer Verweildauer von 18 min und der doppelten Konzentration NaOCl (30 ml) wurde eine leichte Reaktion innerhalb von 7 min (TOX 8.5%) und eine stärkere Reaktion innerhalb von 13 min ausgemacht, die eine Toxizität von bis zu 35% aufzeichnete (siehe Abbildung 11).



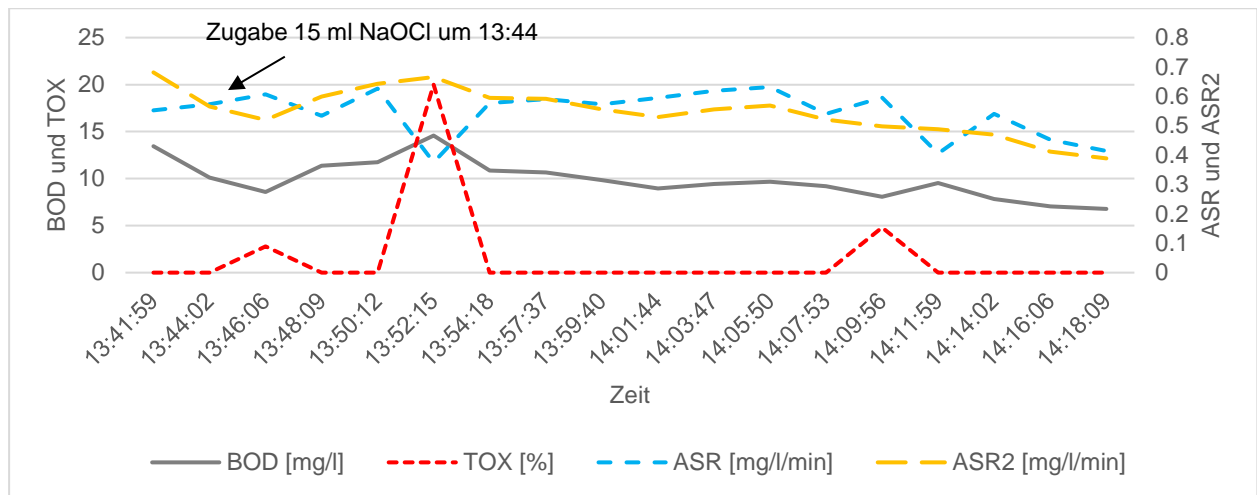


Abbildung 10 Zugabe von 15 ml NaOCl bei einer minimalen Verweildauer von 18 min. Die Zugabe um 13:44 Uhr bewirkte einen Ausschlag der Toxizität innerhalb von 8 min (um 13:52 Uhr) jedoch lag die detektierte Toxizität nur bei 20%. Gleichzeitig war eine kurzzeitige Abnahme des ASR der Referenzkaskade auszumachen, wobei sowohl ASR2 und BOD stabil blieben.

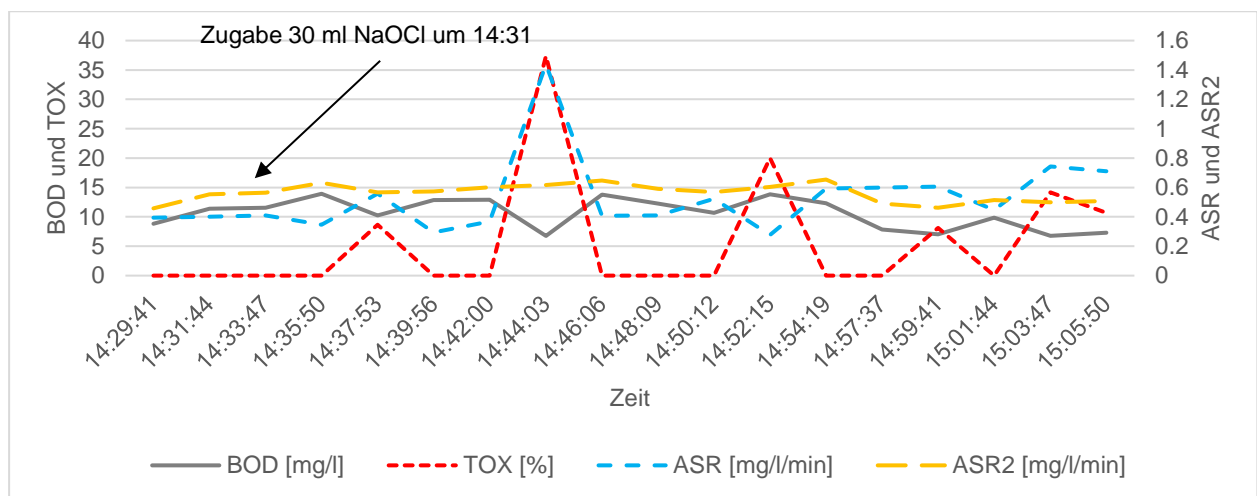


Abbildung 11 Zugabe von 30 ml NaOCl bei einer minimalen Verweildauer von 18 min. Die Zugabe um 14:31 Uhr bewirkte einen Ausschlag von 37% Toxizität nach 13 min unter gleichzeitiger Zunahme des ASR der Referenzkaskade und kurzzeitiger Abnahme des BOD, während der ASR2 der Messkaskade stabil blieb.

5.2 Zugabe von simulierten problematischen Abwässern

5.2.1 LAR BioMonitor®

Die in Tabelle 3 aufgeführten Einzelsubstanzen wurden dem LAR BioMonitor® mit dem kontinuierlichen Abwasserstrom per Spritze über einen Zeitraum von ca. 3 bis 5 min zugegeben und die anschliessenden Reaktionen im Gerät anhand der erhobenen Messdaten überprüft.

In einem adaptierten Versuch wurden 60 mg/l 2-Nitrophenol in 1 Liter Abwasser gelöst und über einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden als stetiger Abwasserstrom dem BioMonitor® zugegeben (siehe 5.2.1.6).

5.2.1.1 3,5-Dichlorophenol

Im LAR BioMonitor® wurde nach Zugabe von 100 mg/l 3,5-Dichlorophenol eine Toxizität detektiert. Bereits nach 30 min der Zugabe war eine Abnahme des ASR2 und des BOD auszumachen, die zu wiederholten Toxizitätsausschlägen bis zu 70% mit einer durchschnittlichen Toxizität von 40% ($\pm 21\%$) über 2 Stunden führten. Der ASR der Referenzkaskade blieb über den gesamten Zeitraum stabil (siehe Abbildung 12).

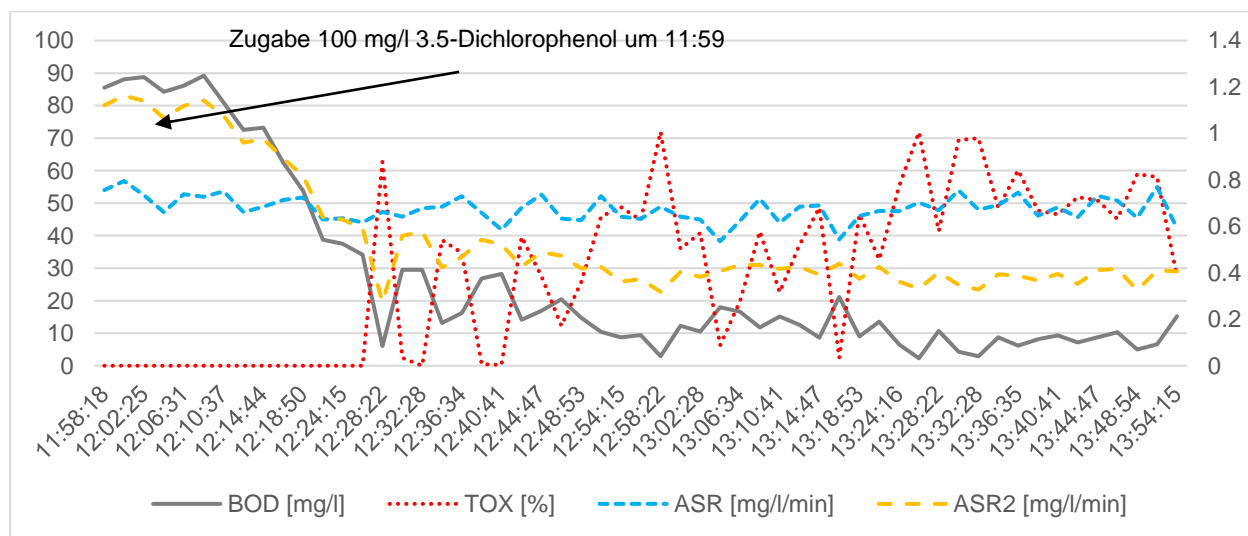


Abbildung 12 Die Zugabe von 100 mg/l 3,5-Dichlorophenol um 11:59 Uhr induzierte eine Toxizität im LAR BioMonitor®. Nach Zugabe der Substanz wurde bereits nach rund 30 min eine Abnahme des ASR2 und BOD registriert, die folglich zu mehreren Toxizitätsausschlägen bis zu 70% führte. Durchschnittlich wurde eine Toxizität von 30% über 2 Stunden nach Zugabe gemessen. Der ASR2 und der BOD blieben in der Folge auf einem tiefen Niveau und führten zu wiederholten Toxizitätsausschlägen, während der ASR stabil blieb.

5.2.1.2 2-Nitrophenol

Im LAR BioMonitor® wurde nach Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol keine Toxizität detektiert. Die Respirationmesswerte der Referenz- und der Messkaskaden ASR und ASR2 sowie auch der BOD-Wert blieben mit leichten Schwankungen stabil (siehe Abbildung 13).

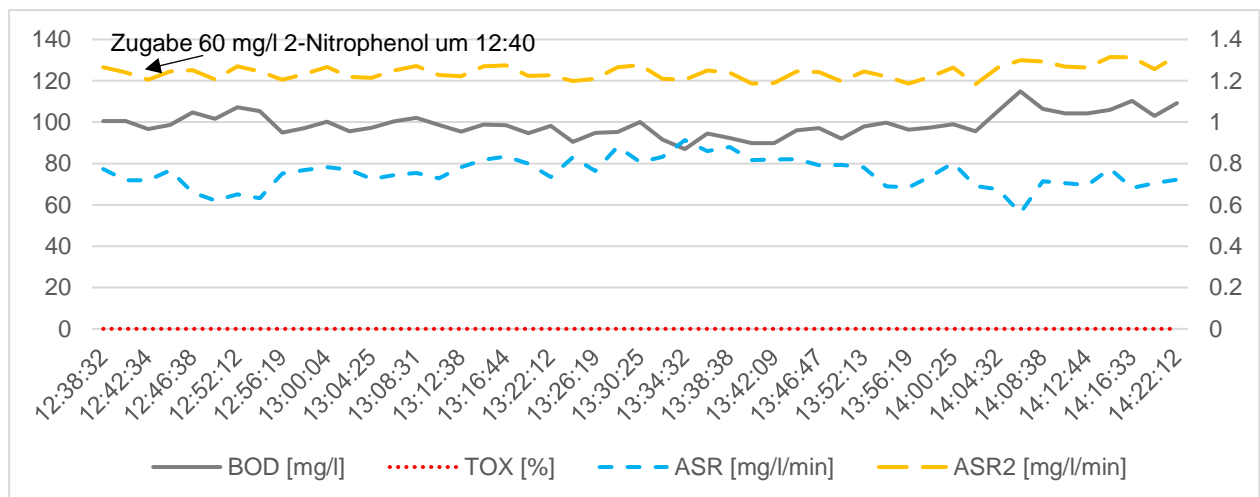


Abbildung 13 Die Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol um 12:40 Uhr induzierte keine Toxizität im LAR BioMonitor®, wobei die Messwerte ASR, ASR2 und BOD mit leichten Schwankungen stabil blieben.

5.2.1.3 4-Nitrophenol

Im LAR BioMonitor® wurde nach Zugabe von 160 mg/l 4-Nitrophenol keine Toxizität detektiert. Die Respirationmesswerte der Referenz- und der Messkaskaden ASR und ASR2 sowie auch der BOD-Wert blieben mit leichten Schwankungen stabil (siehe Abbildung 14).

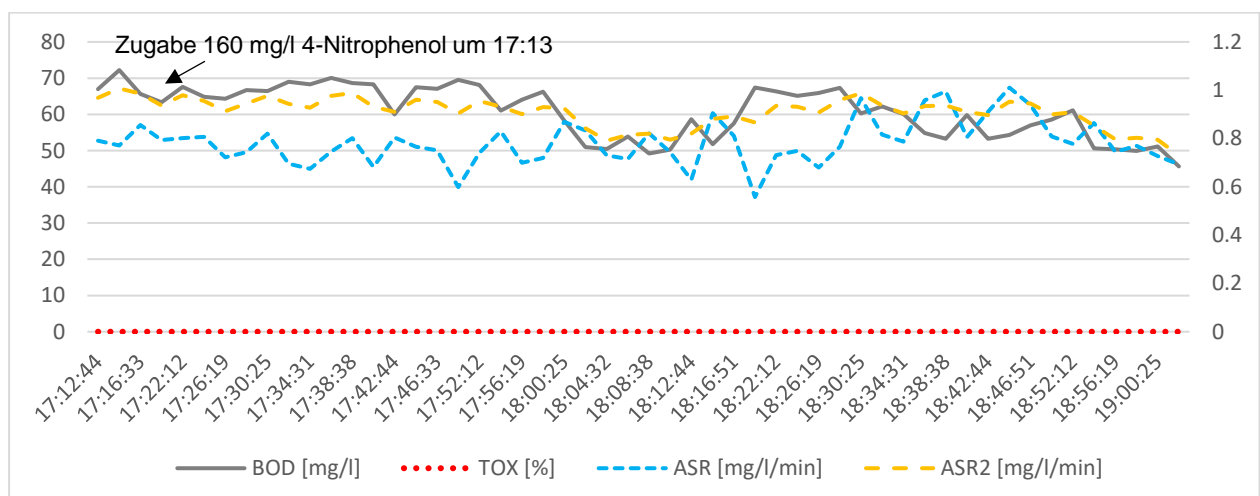


Abbildung 14 Die Zugabe von 160 mg/l 4-Nitrophenol um 17:13 Uhr induzierte keine Toxizität im LAR BioMonitor®, wobei die Messwerte ASR, ASR2 und BOD mit leichten Schwankungen relativ stabil blieben.

5.2.1.4 Bronopol

Im LAR BioMonitor® wurde nach Zugabe von 60 mg/l Bronopol keine Toxizität detektiert. Der Respirationsmesswert der Referenzkaskade ASR blieb mit leichten Schwankungen stabil. Der Respirationsmesswert der Messkaskade ASR2 und der BOD stiegen nach der Zugabe stetig an (siehe Abbildung 15).

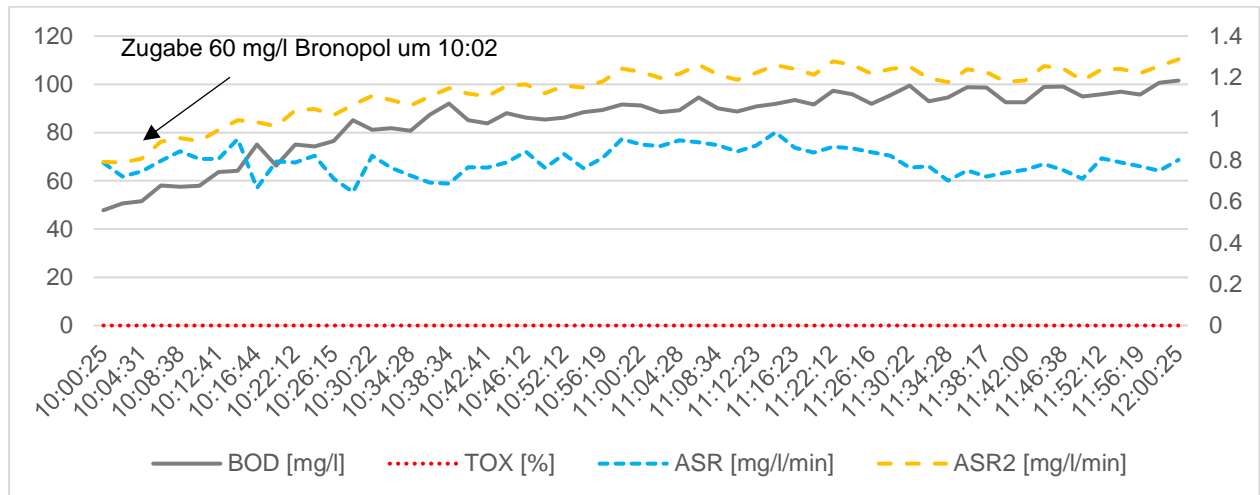


Abbildung 15 Die Zugabe von 60 mg/l Bronopol um 10:02 Uhr induzierte keine Toxizität im LAR BioMonitor®. Der ASR der Referenzkaskade blieb stabil, wobei die Messwerte ASR2 (Messkaskade) und BOD nach der Zugabe der Substanz stetig anstiegen.

5.2.1.5 4-Bromophenol

Im LAR BioMonitor® wurde nach Zugabe von 180 mg/l 4-Bromophenol keine Toxizität detektiert. Die Respirationsmesswerte der Referenz- und der Messkaskaden ASR und ASR2 sowie auch der BOD-Wert blieben mit leichten Schwankungen stabil (siehe Abbildung 16).

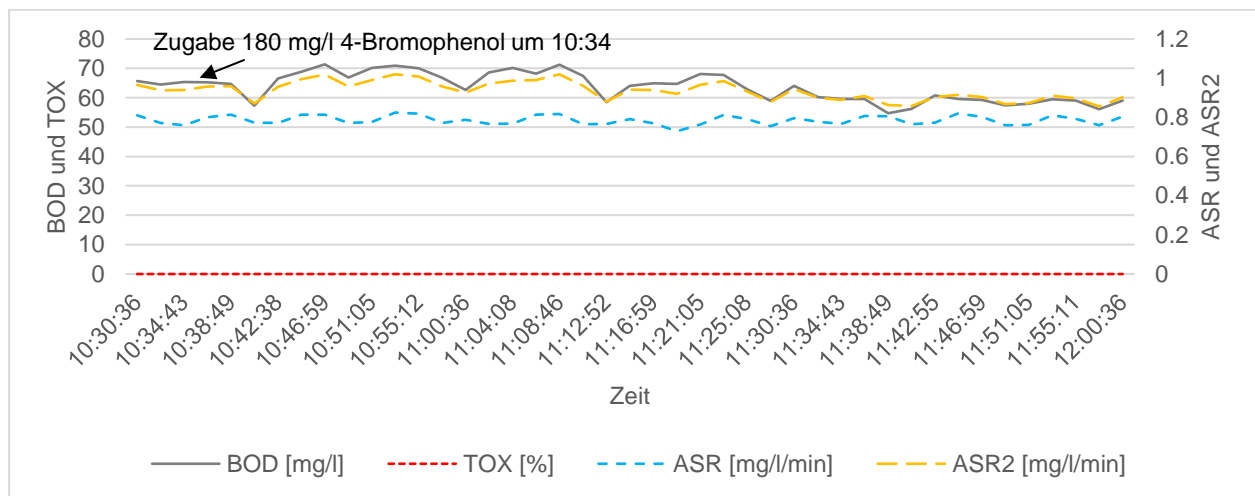


Abbildung 16 Die Zugabe von 180 mg/l 4-Bromophenol um 10:34 Uhr induzierte keine Toxizität im LAR BioMonitor®, wobei die Messwerte ASR, ASR2 und BOD stabil blieben.

5.2.1.6 2-Nitrophenol (adaptierter Versuch, Zugabe über 4 Stunden)

In einem adaptierten Versuch wurden 60 mg 2-Nitrophenol in 1 Liter Abwasser gelöst und während 4 Stunden stetig dem LAR BioMonitor® zugegeben. Im LAR BioMonitor® wurde nach der Zugabe der 2-Nitrophenol-Lösung innerhalb von rund 60 min eine Toxizität von über 60% detektiert. Die Respirationsmesswerte der Referenz- und der Messkaskaden ASR und ASR2 wiesen starke Ausschläge auf. Der BOD-Wert generierte ebenfalls Ausschläge, blieb aber auf konstant niedrigem Niveau. Über einen Zeitraum von mehr als 3 Stunden wurde wiederholt eine Toxizität von bis zu 100% gemessen, die schwankend auftrat (siehe Abbildung 17). Durchschnittlich wurde eine Toxizität von 61% ($\pm 30\%$) über eine Dauer von 4 Stunden gemessen.

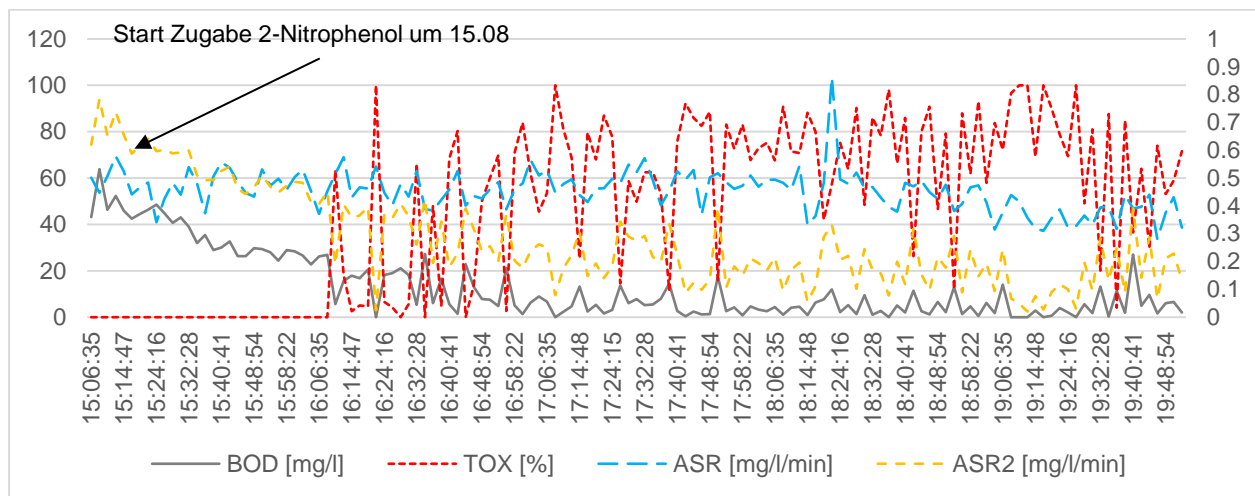


Abbildung 17 Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol in einem adaptierten Versuch. Dabei wurden 60 mg/L 2-Nitrophenol in 1 L Abwasser gelöst und über einen Zeitraum von 4 Stunden langsam dem LAR BioMonitor® zugegeben. Eine Stunde nach Start der Zugabe wurden mehrmalig Toxizitätsausschläge bis zu 100% (durchschnittlich wurden 61% Toxizität gemessen) beobachtet.

5.2.2 Respirationshemm-Batchtest

Die ausgewählten Einzelsubstanzen wurden im Respirationshemm-Batchtest in den gleichen anteilmässigen Konzentrationen (siehe Tabelle 3) im Verhältnis zu der gesamten Abwassermenge in der Messkaskade des LAR BioMonitor® (Volumen 500 ml) und unter Verwendung desselben (tagesaktuellen) Belebtschlammes aus der PTC Versuchskläranlage untersucht.

Da im Batchtest eine Verdünnung der Proben in einem Verhältnis von 1:5 vorliegt, wurde dies in die Berechnung der eingesetzten Substanzkonzentrationen entsprechend eingerechnet. Als Negativ-Kontrolle wurde zudem kommunales Abwasser aus der PTC Versuchskläranlage in mehreren Replikaten ebenfalls im Batchtest untersucht.

5.2.2.1 Negativ-Kontrolle mit kommunalem Abwasser

Zur Prüfung der Testmethodik und zur Einordnung der erhobenen Toxizitätswerte wurden Referenzmessungen mit kommunalem Abwasser aus der PTC Versuchskläranlage durchgeführt (Negativ-Kontrolle).

Die 3 Versuche wurden an unterschiedlichen Tagen durchgeführt und generierten in den Batchtests eine durchschnittliche Toxizität von 27% bis 48% (die Respirationshemmung lag in unter-

schiedlichen Replikaten zwischen 5% und 79%). Die Standardabweichung lag jeweils zwischen 11% bis 18%. In Tabelle 5 und in Abbildung 18 sind die erhobenen Messwerte der Referenzmessungen mit Abwasser aus den 3 Versuchen mit jeweils 4 Wiederholungen dargestellt.

Tabelle 5 Ergebnisse der Referenzmessungen aus dem Respirationshemm-Batchtest mit kommunalem Abwasser (aus der PTC Versuchskläranlage im Campus Muttentz) zur Negativ-Kontrolle. Es wurden 3 Versuche mit je 4 Testreplikaten und mit jeweils insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4) pro Versuch durchgeführt.

| | | | | | | | | |
|-----------|---|------|---------------|-------------|------|---------------|---|--------------|
| Replikate | Getestetes Abwasser: | | | | | | | |
| | Kommunales Abwasser aus PTC Versuchskläranlage: 1. Versuch | | | | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| | 1 | 9.07 | 7.56 | 3.49537E-06 | 8.58 | 7.81 | 1.78241E-06 | 49.00 |
| Replikate | 2 | 8.55 | 6.8 | 4.05093E-06 | 8.74 | 7.09 | 3.81944E-06 | 5.71 |
| | 3 | 8.02 | 6.53 | 3.44907E-06 | 8.13 | 7.13 | 2.31481E-06 | 32.89 |
| | 4 | 8.48 | 6.87 | 3.72685E-06 | 8.65 | 7.37 | 2.96296E-06 | 20.50 |
| | | | | | | | | |
| Replikate | Getestetes Abwasser: | | | | | | | |
| | Kommunales Abwasser aus PTC Versuchskläranlage: 2. Versuch | | | | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| | 1 | 8.43 | 6.87 | 3.61111E-06 | 8.33 | 7.39 | 2.17593E-06 | 39.74 |
| Replikate | 2 | 8.62 | 6.64 | 4.58333E-06 | 9.01 | 7.85 | 2.68519E-06 | 41.41 |
| | 3 | 8.13 | 6.66 | 3.40278E-06 | 8.02 | 7.06 | 2.22222E-06 | 34.69 |
| | 4 | 8.42 | 6.87 | 3.58796E-06 | 8.29 | 7.96 | 7.63889E-07 | 78.71 |
| | | | | | | | | |
| Replikate | Getestetes Abwasser: | | | | | | | |
| | Kommunales Abwasser aus PTC Versuchskläranlage: 3. Versuch | | | | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| | 1 | 9.8 | 7.39 | 5.5787E-06 | 8.32 | 7.26 | 2.4537E-06 | 56.02 |
| Replikate | 2 | 9.05 | 6.94 | 4.88426E-06 | 8.8 | 7.8 | 2.31481E-06 | 52.61 |
| | 3 | 8.13 | 6.82 | 3.03241E-06 | 8.49 | 7.55 | 2.17593E-06 | 28.24 |
| | 4 | 8.75 | 7.16 | 3.68056E-06 | 8.6 | 7.57 | 2.38426E-06 | 35.22 |
| | | | | | | | | |

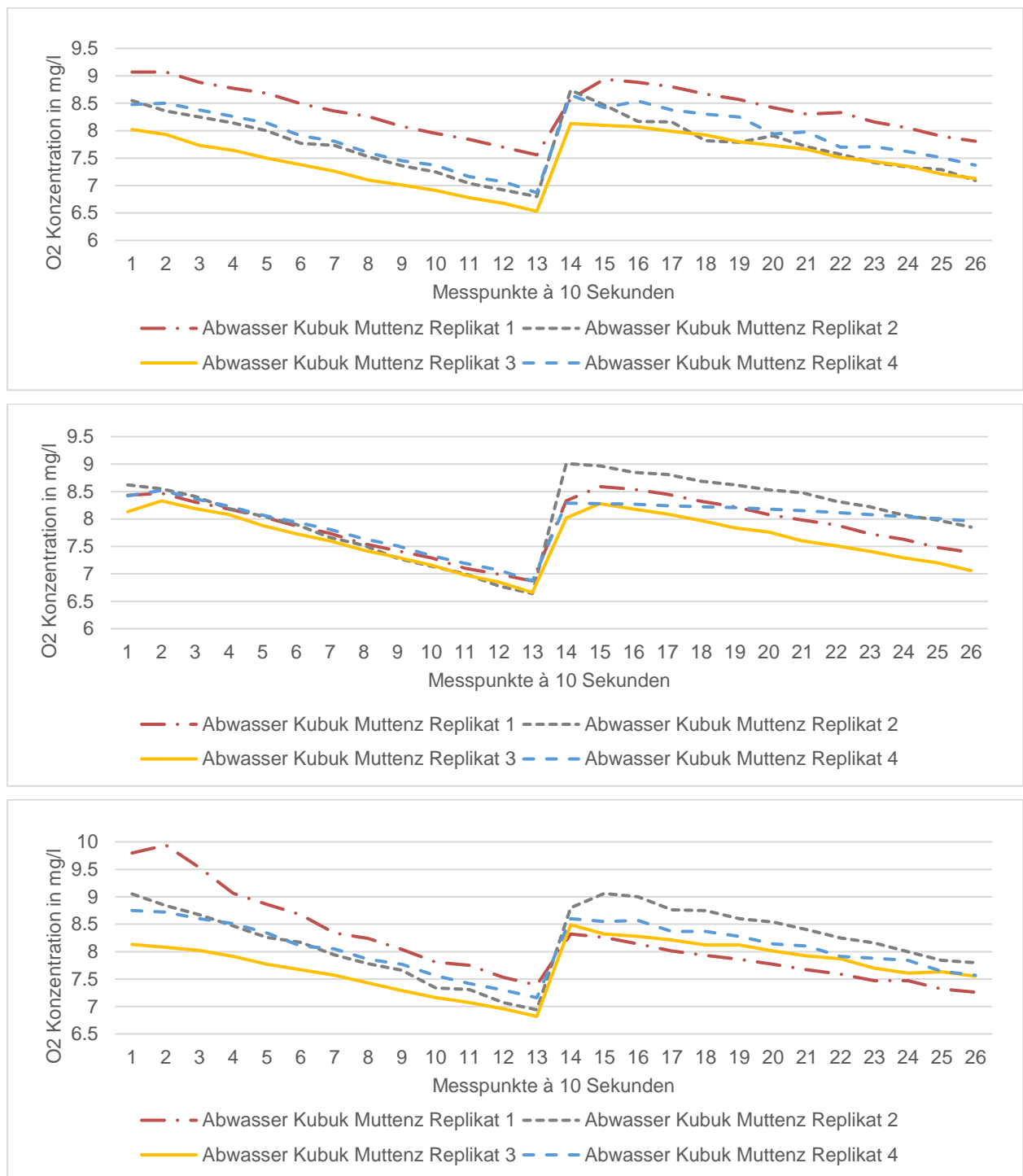


Abbildung 18 Batchtests (3 Versuche) unter Zugabe von kommunalem Abwasser als Referenzmessung mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die insgesamt 12 Testreplikate (in 3 Versuchen) zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem leicht höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Abwässer (Messpunkte 20-26) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-13). Diese Differenz deutet auf eine Abnahme der Respiration und somit auf eine leichte Toxizität hin.

5.2.2.2 3.5-Dichlorophenol

Die Zugabe von 100 mg/l 3.5-Dichlorophenol führte zu einer deutlichen Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine detektierte Toxizität von durchschnittlich über 90% (siehe Tabelle 6). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 81% und 102% und im Durchschnitt bei 93.08%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration in allen 4 Testreplikaten nach Zugabe der Substanz ist in Abbildung 19 ersichtlich.

Tabelle 6 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 100 mg/l 3.5-Dichlorophenol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | | | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|---------------|-------------------------------------|----------------------|
| | 3.5-Dichlorophenol | | | 100 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.13 | 7.67 | 1.06481E-06 | 8.09 | 8.1 | -2.31481E-08 | 102.17 | Mittelwert Toxizität |
| 2 | 8.08 | 6.11 | 4.56019E-06 | 8.15 | 7.93 | 5.09259E-07 | 88.83 | 93.08 |
| 3 | 8.16 | 6.18 | 4.58333E-06 | 8.09 | 7.72 | 8.56481E-07 | 81.31 | Median Toxizität |
| 4 | 8.11 | 6.19 | 4.44444E-06 | 8.04 | 8.04 | 0 | 100 | 94.42 |
| | | | | | | | | Standardabweichung |
| | | | | | | | | 8.47 |

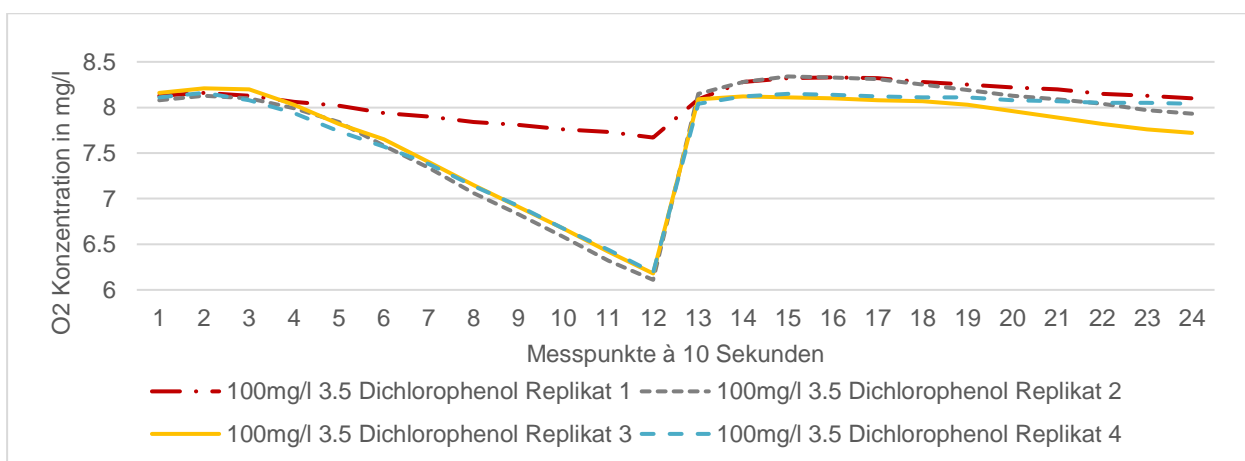


Abbildung 19 Batchtest unter Zugabe von 100 mg/l 3.5-Dichlorophenol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine deutliche Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.2.2.3 2-Nitrophenol

Die Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol führte zu einer leichten Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine Toxizität von durchschnittlich 32% (siehe Tabelle 7). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 9% und 43%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration nach Zugabe der Substanz in allen 4 Testreplikaten ist in Abbildung 20 ersichtlich.

Tabelle 7 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 60 mg/l 2-Nitrophenol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | | Respirationshemmung % (gerundet) | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|---------------|-------------------------------------|---|
| | 2-Nitrophenol | | | 60 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | | |
| 1 | 8.64 | 7.13 | 3.49537E-06 | 8.44 | 7.49 | 2.19907E-06 | 37.09 | Mittelwert Toxizität 32.20 Median Toxizität 38.28 Standardabweichung 13.51 |
| 2 | 8.4 | 6.87 | 3.54167E-06 | 8.09 | 7.22 | 2.01389E-06 | 43.14 | |
| 3 | 8.13 | 7.75 | 8.7963E-07 | 8.54 | 8.31 | 5.32407E-07 | 39.47 | |
| 4 | 8.33 | 8 | 7.63889E-07 | 8.62 | 8.32 | 6.94444E-07 | 9.09 | |

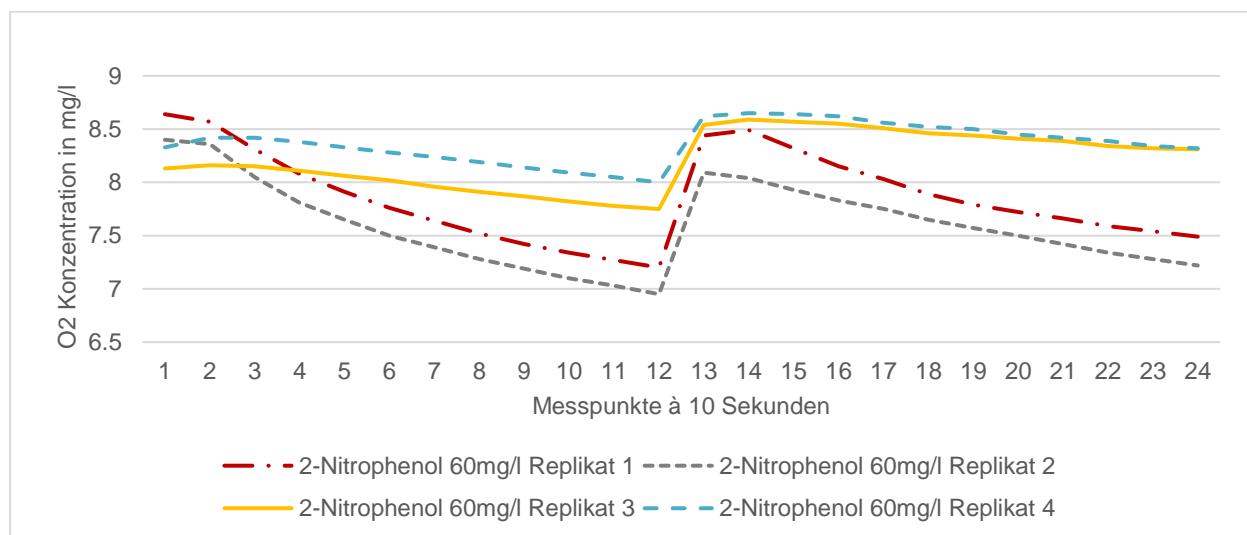


Abbildung 20 Batchtest unter Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem leicht höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.2.2.4 4-Nitrophenol

Die Zugabe von 160 mg/l 4-Nitrophenol führte zu einer leichten Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine detektierte Toxizität von durchschnittlich 34% (siehe Tabelle 8). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 8% und 80% und im Durchschnitt bei 34.27%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration nach Zugabe der Substanz in allen 4 Testreplikaten ist in Abbildung 21 ersichtlich.

Tabelle 8 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 160 mg/l 4-Nitrophenol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | | | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|---------------|-------------------------------------|----------------------|
| | 4-Nitrophenol | | | 160 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.33 | 6.87 | 3.37963E-06 | 8.16 | 7.26 | 2.08333E-06 | 38.36 | Mittelwert Toxizität |
| 2 | 9.48 | 7.24 | 5.18519E-06 | 9.27 | 7.25 | 4.67593E-06 | 9.82 | 34.27 |
| 3 | 8.05 | 7.6 | 1.04167E-06 | 8.16 | 7.75 | 9.49074E-07 | 8.89 | Median Toxizität |
| 4 | 8.75 | 8.1 | 1.50463E-06 | 7.75 | 7.62 | 3.00926E-07 | 80 | 24.09 |
| | | | | | | | | Standardabweichung |
| | | | | | | | | 28.93 |

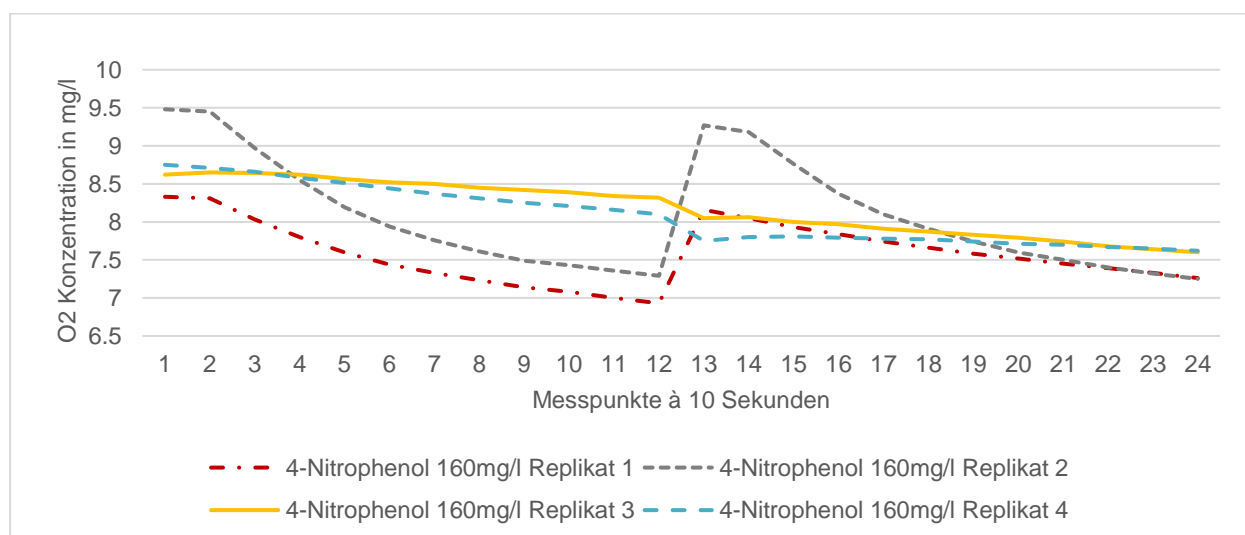


Abbildung 21 Batchtest unter Zugabe von 160 mg/l 4-Nitrophenol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem leicht höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.2.2.5 Bronopol

Die Zugabe von 50 mg/l Bronopol führte zu einer Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine detektierte Toxizität von durchschnittlich nahezu 69% (siehe Tabelle 9). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 46% und 92% und im Durchschnitt bei 68.85%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration nach Zugabe der Substanz in allen 4 Testreplikaten ist in Abbildung 22 ersichtlich.

Tabelle 9 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 50 mg/l Bronopol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | | | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|---------------|-------------------------------------|---|
| | Bronopol | | | 50 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.26 | 7.94 | 7.40741E-07 | 8.32 | 8.19 | 3.00926E-07 | 59.38 | Mittelwert Toxizität 68.85 Median Toxizität 68.92 Standardabweichung 17.37 |
| 2 | 8.19 | 7.93 | 6.01852E-07 | 8.2 | 8.06 | 3.24074E-07 | 46.15 | |
| 3 | 8.67 | 7.97 | 1.62037E-06 | 8.11 | 8.05 | 1.38889E-07 | 91.43 | |
| 4 | 8.29 | 7.64 | 1.50463E-06 | 8.07 | 7.93 | 3.24074E-07 | 78.46 | |

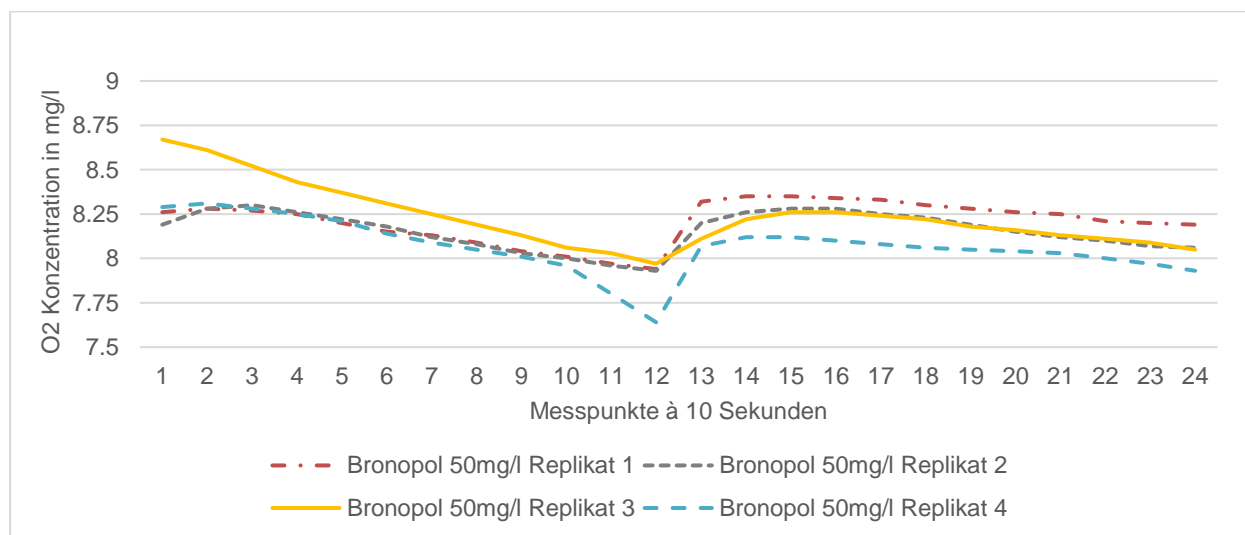


Abbildung 22 Batchtest unter Zugabe von 50 mg/l Bronopol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine deutliche Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.2.2.6 4-Bromophenol

Die Zugabe von 180 mg/l 4-Bromophenol führte zu einer deutlichen Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine detektierte Toxizität von nahezu durchschnittlich 60% (siehe Tabelle 10). Die Inhibition der Respiration lag in unterschiedlichen Versuchen (4 Wiederholungen) zwischen 49% und 68% und im Durchschnitt bei 59.55%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration nach Zugabe der Substanz in allen vier Testreplikaten ist in Abbildung 23 ersichtlich.

Tabelle 10 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 180 mg/l 4-Bromophenol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | | Respirationshemmung % (gerundet) | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|---------------|-------------------------------------|----------------------|
| | 4-Bromophenol | | | 180 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | | |
| 1 | 9.16 | 7.35 | 4.18981E-06 | 8.64 | 7.97 | 1.55093E-06 | 62.98 | Mittelwert Toxizität |
| 2 | 8.36 | 6.83 | 3.54167E-06 | 8.12 | 7.35 | 1.78241E-06 | 49.67 | 59.55 |
| 3 | 8.37 | 6.35 | 4.67593E-06 | 8.05 | 7.39 | 1.52778E-06 | 67.33 | Median Toxizität |
| 4 | 8.07 | 6.49 | 3.65741E-06 | 8.01 | 7.35 | 1.52778E-06 | 58.23 | 60.61 |
| | | | | | | | | Standardabweichung |
| | | | | | | | | 6.55 |

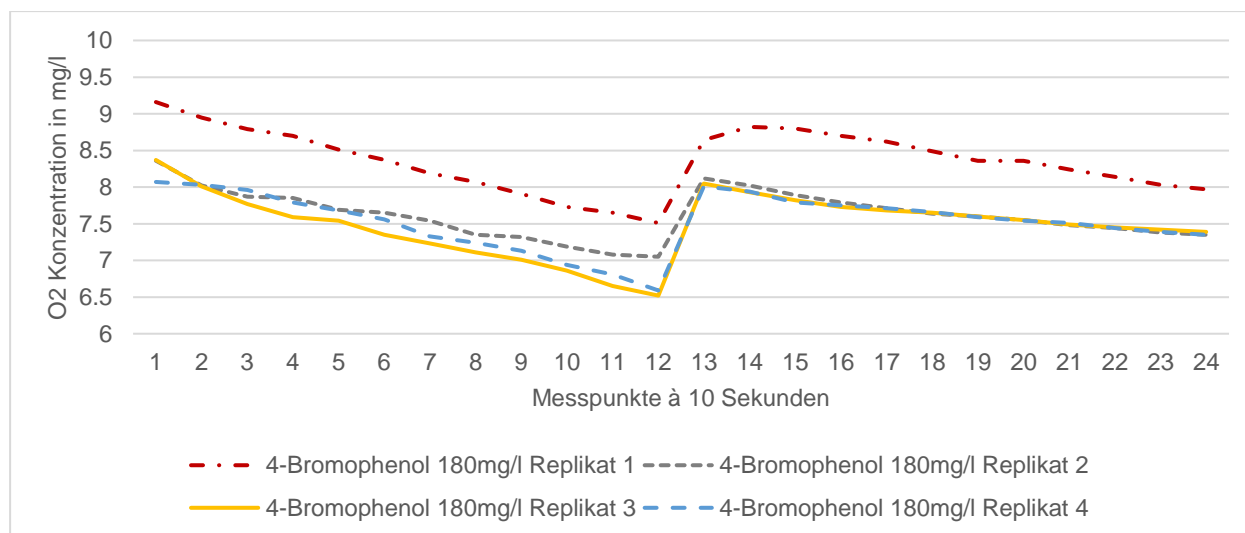


Abbildung 23 Batchtest unter Zugabe von 180 mg/l 4-Bromophenol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der kommunalen ARA. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine deutliche Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.3 Zugabe von reellen industriellen Abwässern

5.3.1 LAR BioMonitor®

5.3.1.1 Industrieabwasser 1 (IAW1)

Es wurde 1 Liter des Industrieabwassers IAW1 dem LAR BioMonitor® während rund 4 Stunden stetig zugegeben. Über die gesamte Zeitdauer der Zugabe blieb der ASR der Referenzkaskade stabil. Grössere Schwankungen im ASR2 der Messkaskade hatten auch Auswirkungen auf den BOD-Wert, generierten aber keine sichtbaren Toxizitätsausschläge (siehe Abbildung 24).

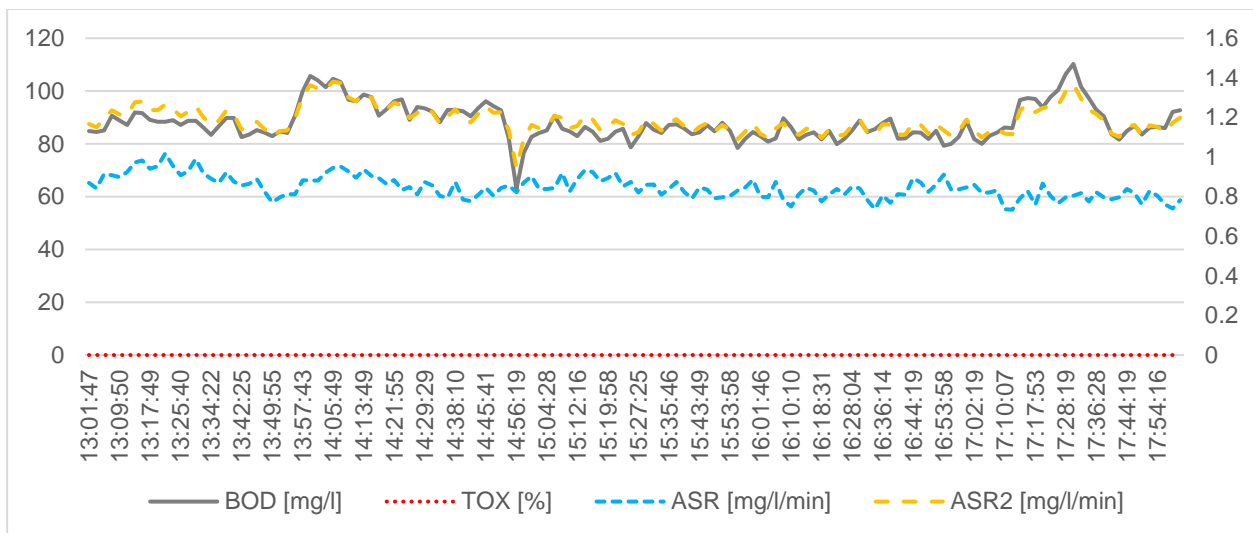


Abbildung 24 Zugabe des Industrieabwassers IAW1 (1 L) über insgesamt 4 Stunden. Der ASR-Wert blieb über die gesamte Zeitdauer stabil, während Schwankungen im ASR2 der Messkaskade und folglich im BOD auszumachen waren. Gleichzeitig wurde aber keine messbare Toxizität generiert.

5.3.1.2 Industrieabwasser 2 (IAW2)

Es wurde 1 Liter des Industrieabwassers IAW2 dem LAR BioMonitor® während rund 4 Stunden stetig zugegeben. Über die gesamte Zeitdauer der Zugabe blieb der ASR der Referenzkaskade mit Schwankungen stabil. In der Messkaskade wurde nach ca. 30 min der Zugabe eine deutliche Abnahme des ASR2 und folglich des BOD registriert. In der Folge wurde eine Toxizität von 100% über 5 Stunden detektiert, die auf konstantem Niveau mit einer durchschnittlich erreichten Toxizität von 99% ($\pm 3\%$) über 5 Stunden bestehen blieb (siehe Abbildung 25).

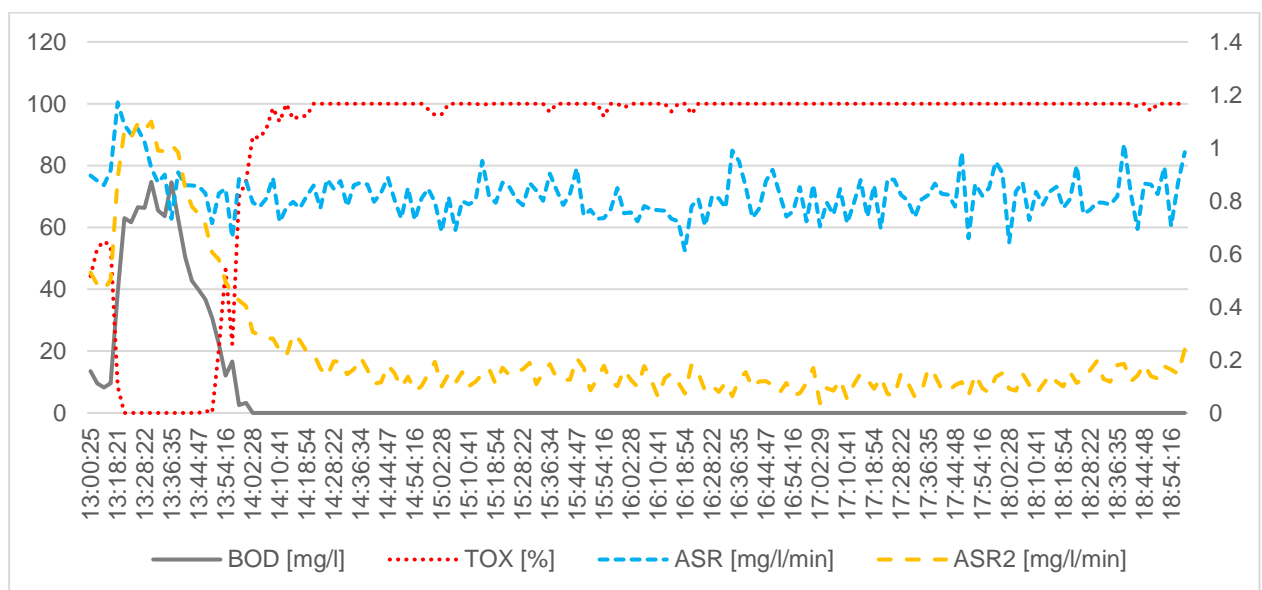


Abbildung 25 Zugabe des Industrieabwassers IAW2 (1 L) über insgesamt 4 Stunden. Der ASR-Wert blieb über die gesamte Zeitdauer mit grösseren Schwankungen stabil, während im ASR2 der Messkaskade und folglich im BOD nach 30 min der Zugabe eine deutliche Abnahme auszumachen war. Gleichzeitig wurde eine Toxizität von 100% detektiert, die über eine Zeitdauer von 4 Stunden konstant (im Durchschnitt 99%) anhielt.

5.3.1.3 Industrieabwasser 3 (IAW3)

Es wurde 1 Liter des Industrieabwassers IAW3 dem LAR BioMonitor® während rund 4 Stunden stetig zugegeben. Über die gesamte Zeitdauer der Zugabe blieb der ASR der Referenzkaskade mit Schwankungen auf einem stabilen Niveau. In der Messkaskade wurde nach drei Stunden der Zugabe eine merkliche Abnahme des ASR2 und des BOD registriert. Folglich wurden mehrmalige Toxizitätsausschläge von bis 78% aufgezeichnet, die bis fünf Stunden nach Beginn der Zugabe anhielten (siehe Abbildung 26). Durchschnittlich wurde eine Toxizität von 23% (\pm 23%) über 2 Stunden registriert.

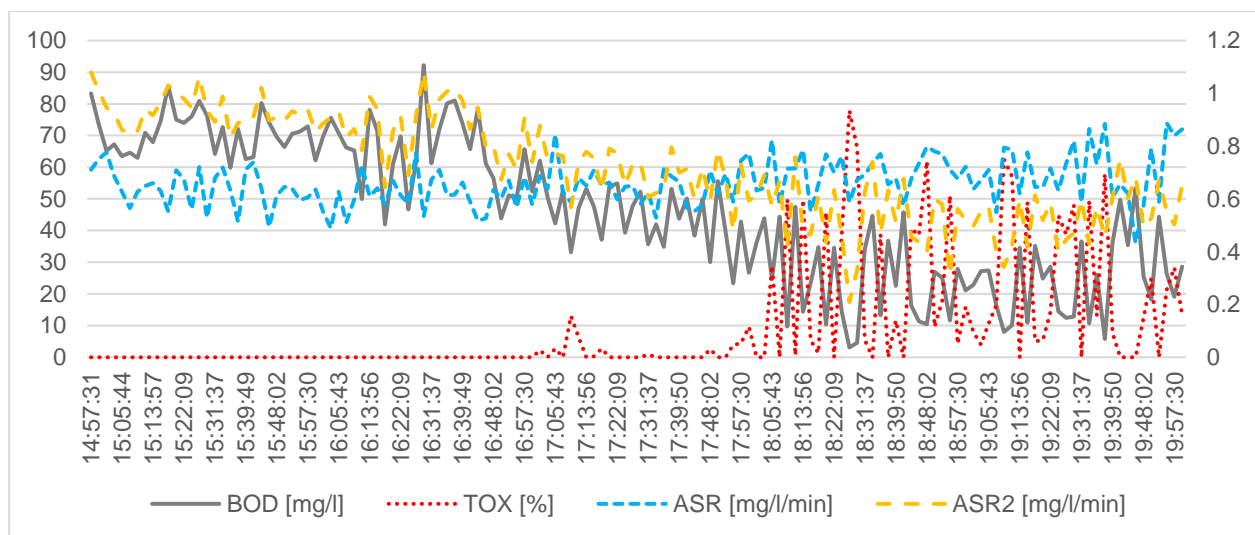


Abbildung 26 Zugabe des Industrieabwassers IAW3 (1 L) über insgesamt 4 Stunden. Der ASR-Wert blieb über die gesamte Zeitdauer mit grösseren Schwankungen stabil, während im ASR2 der Messkaskade und folglich im BOD nach 3 Stunden der Zugabe eine deutliche Abnahme auszumachen war. Gleichzeitig wurden mehrfache Toxizitätsausschläge von bis zu 78% ausgemacht, die bis 5 Stunden nach Zugabe mit einer durchschnittlichen Toxizität von 23% auftraten.

5.3.1.4 Industrieabwasser 4 (IAW4)

Es wurde 1 Liter des Industrieabwassers IAW4 dem LAR BioMonitor® während rund 4 Stunden stetig zugegeben. Über die gesamte Zeitdauer der Zugabe blieb der ASR der Referenzkaskade relativ stabil. In der Messkaskade war nach ca. einer Stunde der Zugabe eine deutliche Zunahme des ASR2 und des BOD ersichtlich, was einer Respirationsförderung gleichkommt. Innerhalb der ersten Stunde der Zugabe wurden zwei kleinere Toxizitätsausschläge bis max. 20% aufgezeichnet (siehe Abbildung 27).

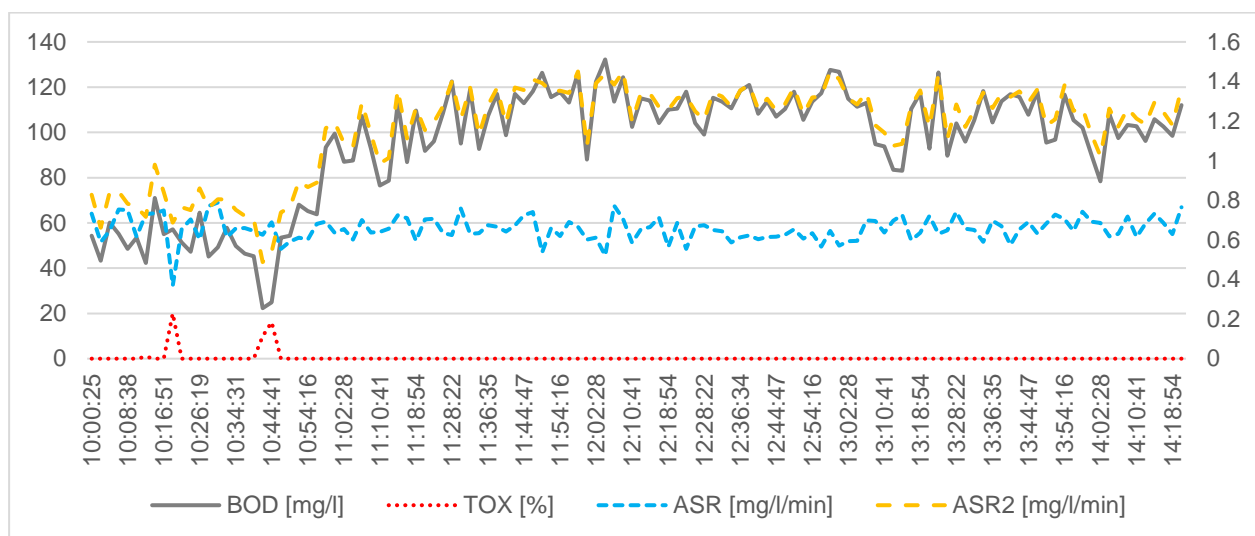


Abbildung 27 Zugabe des Industrieabwassers IAW4 (1 L) über insgesamt 4 Stunden. Der ASR-Wert blieb über die gesamte Zeitdauer relativ stabil, während im ASR2 der Messkaskade und folglich im BOD ein deutlicher Anstieg auszumachen war. Gleichzeitig wurde innerhalb der ersten Stunde der Zugabe eine messbare Toxizität von bis zu 20% detektiert.

5.3.2 Respirationshemm-Batchtest

Die vier industriellen Abwässer wurden im Respirationshemm-Batchtest unter Verwendung desselben (tagesaktuellen) Belebtschlammes aus der PTC Versuchskläranlage untersucht. Da im Batchtest eine Verdünnung der Abwasserprobe testbedingt in einem Verhältnis von 1:5 vorgenommen wird, wurden die getesteten Industrieabwässer stärker verdünnt als im BioMonitor®. Diese Verdünnung ist im Vergleich der Resultate zu berücksichtigen.

5.3.2.1 Industrieabwasser 1 (IAW1)

Die Zugabe von Industrieabwasser IAW1 führte zu einer Förderung der Respiration im Batchtest und verursachte demnach keine Toxizität (siehe Tabelle 11). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen -160% und 16% und im Durchschnitt bei -35%. Die Messpunkte aller 4 Testreplikate sind in Abbildung 28 ersichtlich.

Tabelle 11 Ergebnisse aus dem Batchtest mit Industrieabwasser IAW1 mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Getestetes Abwasser: Industrieabwasser 1 (IAW1) | | | | | | Verhältnis Probe:Schlamm 1:5 | |
|-----------|--|------|---------------|------|------|---------------|-------------------------------------|---|
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.33 | 6.45 | 4.35185E-06 | 8.63 | 7.11 | 3.51852E-06 | 19.15 | Mittelwert Toxizität -38 Median Toxizität -5.15 Standardabweichung 71.63 |
| 2 | 8.86 | 7.04 | 4.21296E-06 | 9.13 | 7.2 | 4.46759E-06 | -6.04 | |
| 3 | 8.14 | 7.91 | 5.32407E-07 | 8.97 | 8.37 | 1.38889E-06 | -160.87 | |
| 4 | 8.28 | 7.81 | 1.08796E-06 | 9.05 | 8.56 | 1.13426E-06 | -4.26 | |

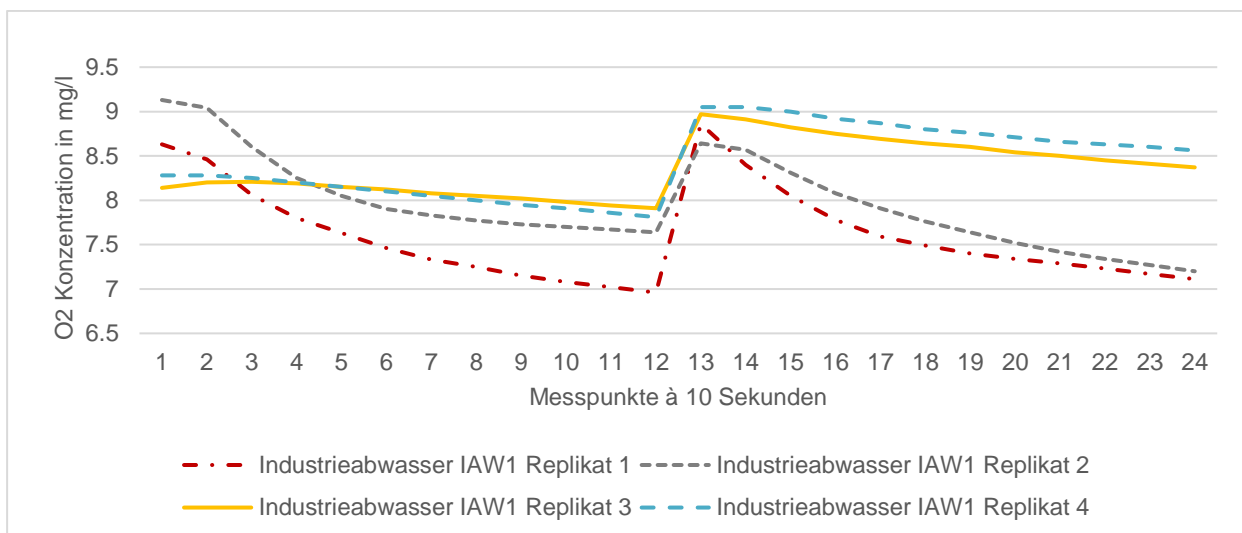


Abbildung 28 Batchtest unter Zugabe von Industrieabwasser IAW1 mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten ähnliche Reaktionen mit einem vergleichbaren O₂-Gehalt nach Zugabe des Abwassers (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Dies deutet auf keine Hemmung der Respiration nach Zugabe des Abwassers hin.

5.3.2.2 Industrieabwasser 2 (IAW2)

Die Zugabe von Industrieabwasser IAW2 führte zu einer deutlichen Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine Toxizität (siehe Tabelle 12). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 70% und 93% und im Durchschnitt bei 80.46%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration aller 4 Testreplikate ist in Abbildung 29 ersichtlich.

Tabelle 12 Ergebnisse aus dem Batchtest mit Industrieabwasser IAW2 mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Getestetes Abwasser: Industrieabwasser 2 (IAW2) | | | | | | Verhältnis Probe:Schlamm 1:5 | |
|-----------|--|------|---------------|------|------|---------------|-------------------------------------|--|
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.06 | 7.26 | 1.85185E-06 | 8.28 | 8.04 | 5.55556E-07 | 70 | Mittelwert Toxizität 80.46 Median Toxizität 79.42 Standardabweichung 9.68 |
| 2 | 8.58 | 7.15 | 3.31019E-06 | 8.27 | 8.08 | 4.39815E-07 | 86.71 | |
| 3 | 8.22 | 7.08 | 2.63889E-06 | 8.23 | 8.15 | 1.85185E-07 | 92.98 | |
| 4 | 8.57 | 7.96 | 1.41204E-06 | 8.55 | 8.38 | 3.93519E-07 | 72.13 | |

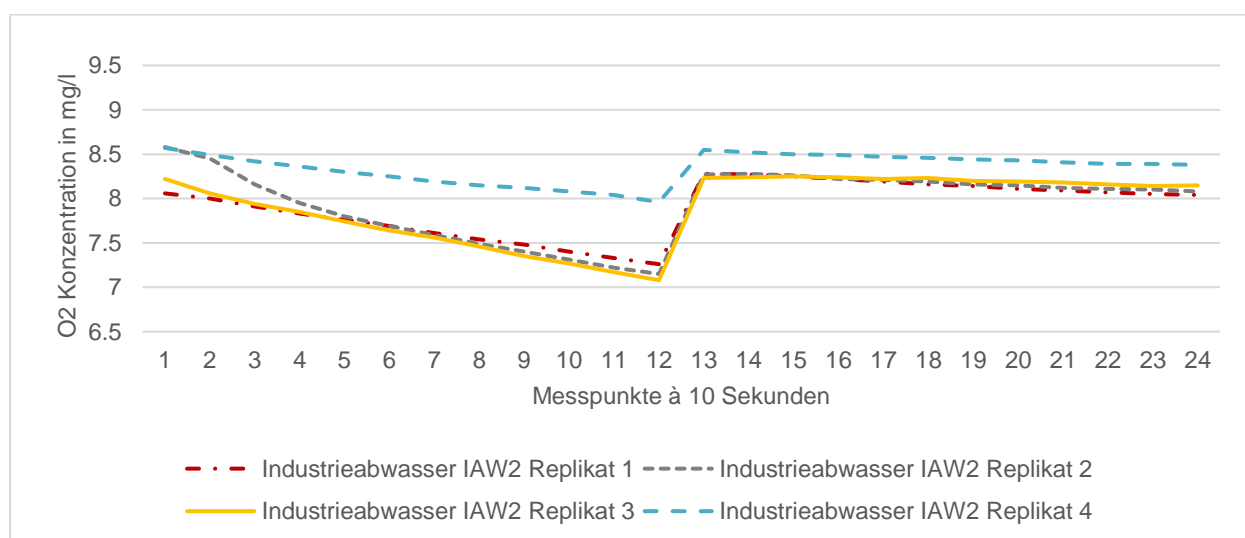


Abbildung 29 Batchtest unter Zugabe von Industrieabwasser IAW2 mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe des Abwassers (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine deutliche Abnahme der Respiration und somit auf eine Zunahme der Toxizität hin.

5.3.2.3 Industrieabwasser 3 (IAW3)

Die Zugabe von Industrieabwasser IAW3 führte zu einer deutlichen Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine Toxizität (siehe Tabelle 13). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen 72% und 117% und im Durchschnitt bei 92.76%. Die Abnahme der Respiration resp. die Zunahme der O₂-Konzentration aller 4 Testreplikate ist in Abbildung 30 ersichtlich.

Tabelle 13 Ergebnisse aus dem Batchtest mit Industrieabwasser IAW3 mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Getestetes Abwasser: Industrieabwasser 3 (IAW3) | | | | | | Verhältnis Probe:Schlamm 1:5 | |
|-----------|--|------|---------------|------|------|---------------|-------------------------------------|---|
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.21 | 7.51 | 1.62037E-06 | 8.26 | 8.07 | 4.39815E-07 | 72.86 | Mittelwert Toxizität 92.76 Median Toxizität 90.76 Standardabweichung 15.94 |
| 2 | 8.76 | 6.86 | 4.39815E-06 | 8.33 | 8.24 | 2.08333E-07 | 95.26 | |
| 3 | 8.13 | 7.89 | 5.55556E-07 | 8.26 | 8.3 | -9.25926E-08 | 116.67 | |
| 4 | 8.06 | 6.75 | 3.03241E-06 | 8.36 | 8.18 | 4.16667E-07 | 86.26 | |

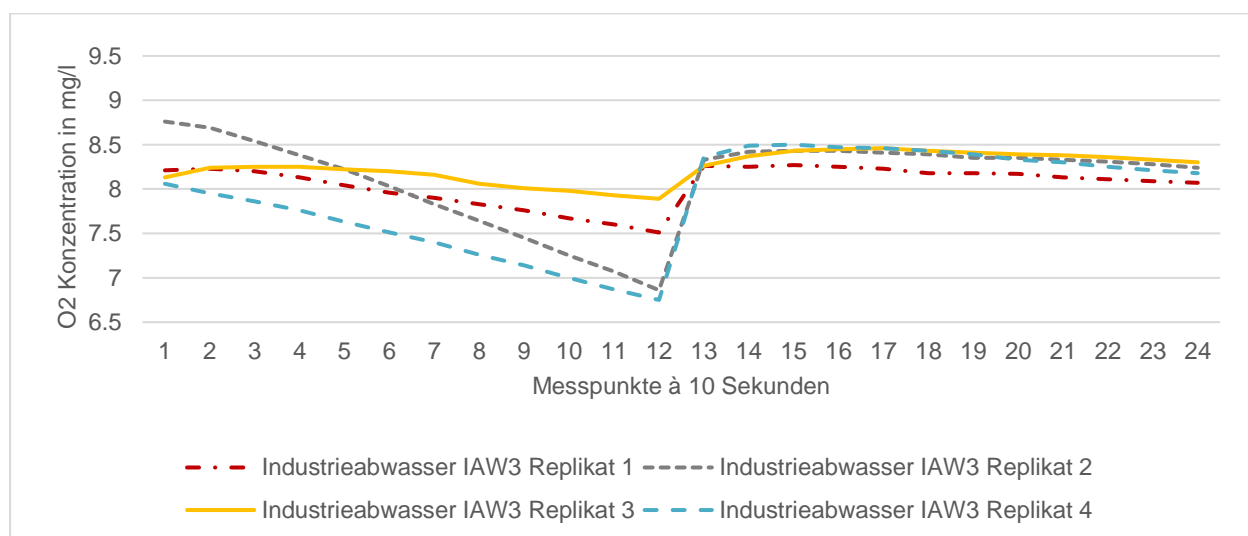


Abbildung 30 Batchtest unter Zugabe von Industrieabwasser IAW3 mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe des Abwassers (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Diese Differenz deutet auf eine deutliche Abnahme der Respiration und somit auf eine Zunahme der Toxizität hin.

5.3.2.4 Industrieabwasser 4 (IAW4)

Die Zugabe von Industrieabwasser IAW4 führte zu einer Förderung der Respiration im Batchtest und verursachte demnach keine Toxizität (siehe Tabelle 14). Die Inhibition der Respiration lag in den unterschiedlichen Replikaten (4 Wiederholungen) zwischen -187% und 17% und im Durchschnitt bei -74%. Die Messpunkte aller 4 Testreplikate sind in Abbildung 31 ersichtlich.

Tabelle 14 Ergebnisse aus dem Batchtest mit Industrieabwasser IAW4 mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4).

| Replikate | Getestetes Abwasser: Industrieabwasser 4 (IAW4) | | | | | | Verhältnis Probe:Schlamm 1:5 | |
|-----------|--|------|---------------|------|------|---------------|-------------------------------------|---|
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 9.22 | 8.6 | 1.43519E-06 | 8.38 | 7.87 | 1.18056E-06 | 17.74 | Mittelwert Toxizität -74.04 Median Toxizität -63.33 Standardabweichung 78.94 |
| 2 | 8.56 | 8.1 | 1.06481E-06 | 7.8 | 7.24 | 1.2963E-06 | -21.74 | |
| 3 | 8.2 | 7.59 | 1.41204E-06 | 8.27 | 7.02 | 2.89352E-06 | -104.92 | |
| 4 | 8.09 | 7.62 | 1.08796E-06 | 8.14 | 6.79 | 0.000003125 | -187.23 | |

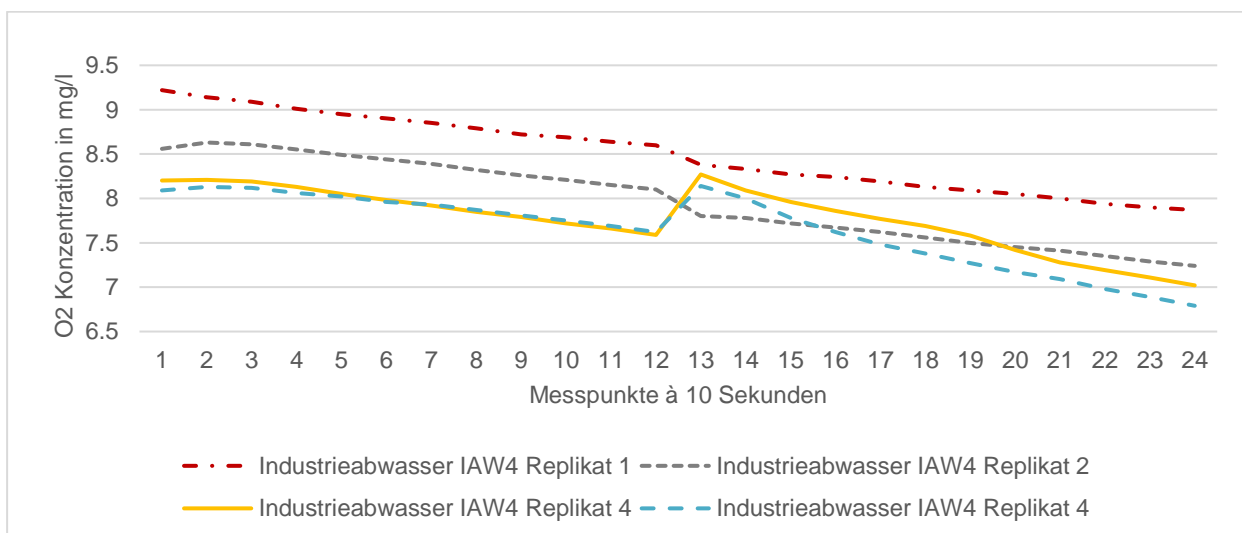


Abbildung 31 Batchtest unter Zugabe von Industrieabwasser IAW4 mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem tieferen O₂-Gehalt nach Zugabe des Abwassers (Messpunkte 19-24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7-12). Dies deutet auf eine Förderung der Respiration nach Zugabe des Abwassers hin.

5.4 Dimensionsvergleich

Um die Sensitivität des LAR BioMonitor® in unterschiedlichen Dimensionen der Abwasserreinigung zu vergleichen, wurde ein simuliertes problematisches Abwasser (200 mg/l 4-Bromophenol gelöst in kommunalem Abwasser) in den folgenden Versuchssettings untersucht:

- Respirationshemm-Batchtest (Dimension 100 ml)
- Aktivität von Belebtschlamm im LAR BioMonitor® (Dimension 500 ml)
- Aktivität von Belebtschlamm auf der Pilotkläranlage der FHNW (Dimension 24 l)

Für alle Dimensionen wurde dasselbe Substanz-Abwassergemisch verwendet, weshalb die getestete Konzentration von 4-Bromophenol nicht an das Probe-Schlamm-Verhältnis im Batchtest angepasst wurde.

5.4.1 4-Bromophenol im Batchtest

Die Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol (im Verhältnis Probe:Schlamm 1:5) führte zu einer Inhibition der Respiration im Batchtest und verursachte demnach eine Toxizität von rund 34% (siehe Tabelle 15). Die Inhibition der Respiration lag in unterschiedlichen Versuchen (4 Wiederholungen) zwischen -8% und 72% und im Durchschnitt bei 33.78%. Die Abnahme der Respiration nach Zugabe der Substanz resp. die Zunahme der O₂-Konzentration in allen vier Testreplikaten ist in Abbildung 32 ersichtlich.

Tabelle 15 Ergebnisse aus dem Batchtest mit 200 mg/l 4-Bromophenol mit 4 Testreplikaten und mit insgesamt 4 Messpunkten (M1 bis M4). Die Substanz wurde im kommunalen Abwasser gelöst und die Probe in einem Verhältnis von 1:5 im Batchtest untersucht.

| Replikate | Inhibierende Chemikalie: | | | Konzentration: | | Verhältnis Probe:Schlamm 1:5 | | |
|-----------|--------------------------|------|---------------|----------------|------|------------------------------|-------------------------------------|----------------------|
| | 4-Bromophenol | | | 200 mg/l | | | | |
| | M1 | M2 | Respiration 1 | M3 | M4 | Respiration 2 | Respirationshemmung % (gerundet) | |
| 1 | 8.38 | 7.87 | 1.18056E-06 | 8.56 | 8.1 | 1.06481E-06 | 9.8 | Mittelwert Toxizität |
| 2 | 7.8 | 7.24 | 1.2963E-06 | 8.2 | 7.59 | 1.41204E-06 | -8.93 | 33.78 |
| 3 | 8.27 | 7.02 | 2.89352E-06 | 8.09 | 7.62 | 1.08796E-06 | 62.4 | Median Toxizität |
| 4 | 8.14 | 6.79 | 0.000003125 | 8.21 | 7.83 | 8.7963E-07 | 71.85 | 36.1 |
| | | | | | | | | Standardabweichung |
| | | | | | | | | 34.16 |

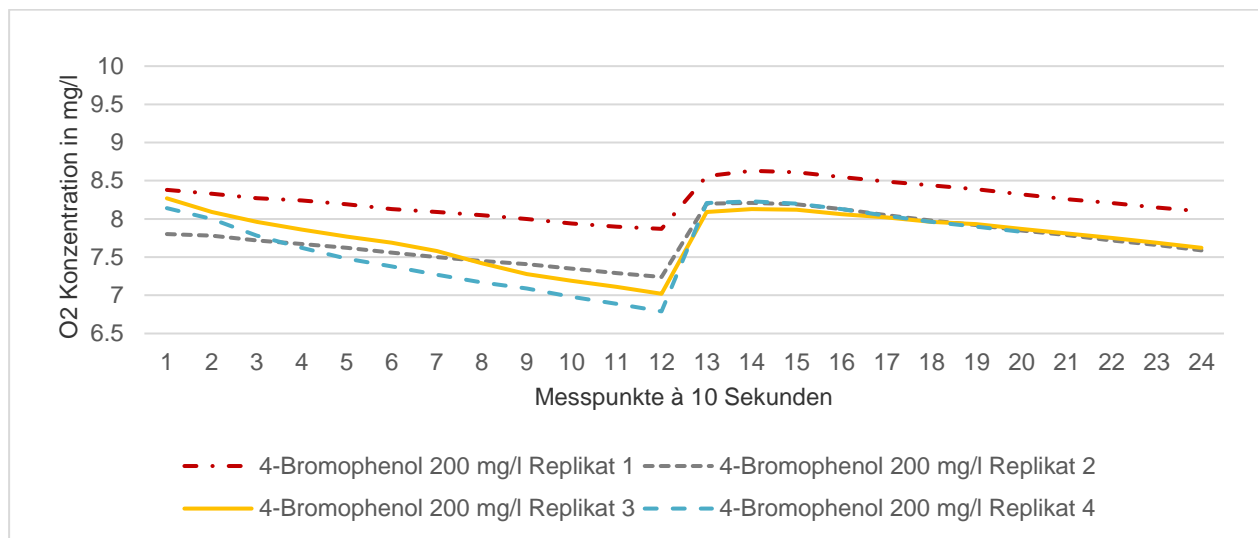


Abbildung 32 Batchtest unter Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol mit der Verwendung von Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage. Die 4 Testreplikate zeigten vergleichbare Reaktionen mit einem höheren O₂-Gehalt nach Zugabe der Einzelsubstanz (Messpunkte 19 – 24) im Vergleich zur Kontrollmessung (Messpunkte 7 – 12). Diese Differenz deutet auf eine Abnahme der Respiration und somit auf eine Toxizität hin.

5.4.2 4-Bromophenol im LAR BioMonitor®

Die Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol gelöst im kommunalen Abwasser über rund 7 Stunden induzierte im LAR BioMonitor® nach ca. 90 min wiederholte starke Toxizitätsausschläge von über 80% mit einer durchschnittlichen Toxizität von 25% (\pm 29%). Damit einher gingen starke Schwankungen des ASR2 in der Messkaskade und des BOD. Auch die Referenzkaskade generierte teilweise starke Schwankungen (ASR) rund 4 Stunden nach Startzeitpunkt der Zugabe.

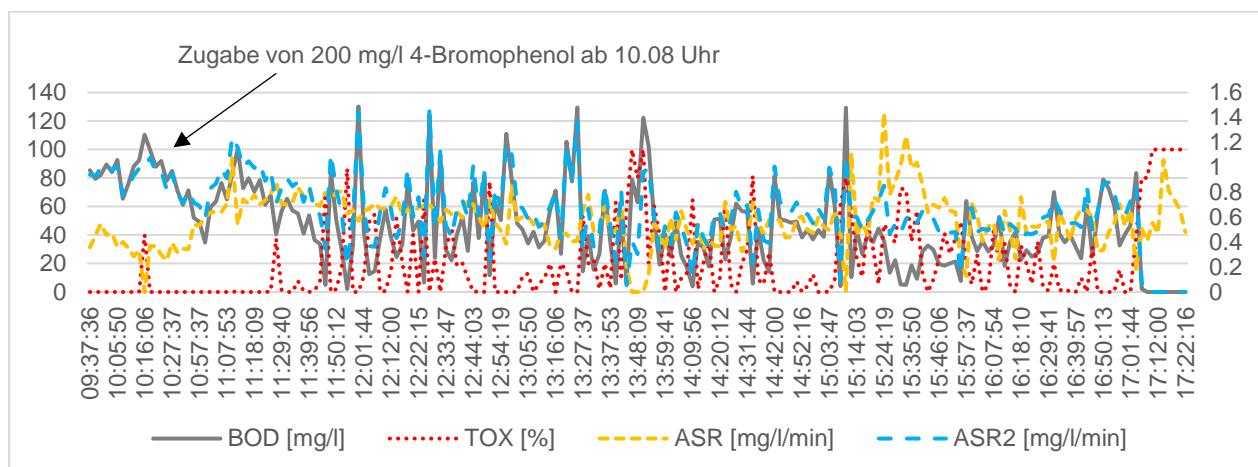


Abbildung 33 Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol gelöst im kommunalem Abwasserstrom. Die stetige Zugabe generierte nach rund 90 min wiederholt Reaktionen in der Messkaskade und führte zu mehrfachen Toxizitätsausschlägen von bis zu 100%.

5.4.3 4-Bromophenol in der Pilotkläranlage der FHNW

Bei der Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol gelöst im kommunalen Abwasser in Strasse 2 der Pilotkläranlage der FHNW über 48 Stunden zeigte sich im Vergleich zu Strasse 1 (Referenzmessung) nach 24 Stunden eine deutliche Zunahme des Stickstoffs- und DOC-Gehalts im Ablauf (siehe Abbildung 34). Diese Zunahme deutet auf einen Rückgang der Elimination und somit auf eine Hemmung des Belebtschlammes aufgrund der Zugabe von 4-Bromophenol hin. Der Rückgang der Elimination des DOC (in %) um rund 30% und die daraus folgende Zunahme des DOC-Gehalts in Strasse 2 unter Zugabe von 4-Bromophenol ist in Abbildung 35 ersichtlich.

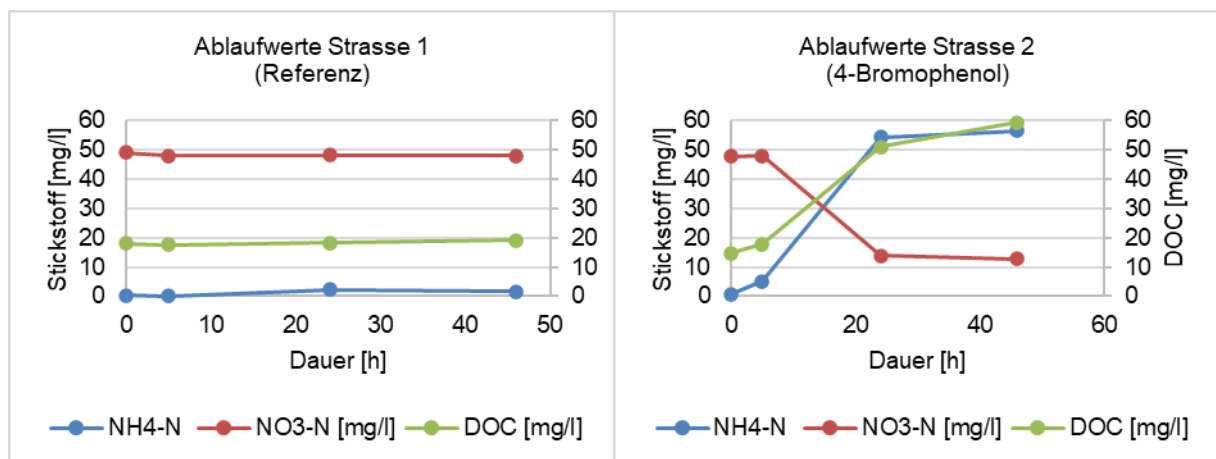


Abbildung 34 Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol gelöst im kommunalen Abwasser in die Pilotkläranlage der FHNW über 48 Stunden. In Strasse 2 führte die Zugabe der Substanz verglichen zu Strasse 1 (Referenzmessung ohne Zugabe von 4-Bromophenol) zu einem höheren DOC- und Stickstoff-Gehalt im Ablauf. Diese Zunahme im Ablauf deutet auf eine Hemmung des Belebtschlammes und somit eine verminderte Elimination aufgrund der Zugabe der Substanz hin.

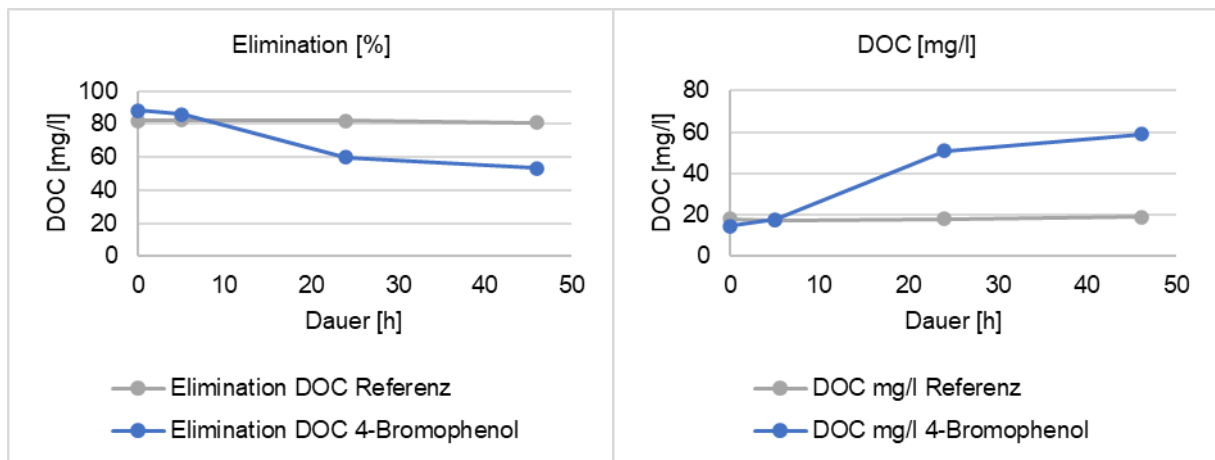


Abbildung 35 Abnahme der Elimination und Zunahme des DOC-Gehalts nach Zugabe von 4-Bromophenol im Vergleich zu der Referenzmessung in der Pilotkläranlage. Unter Zugabe von 4-Bromophenol wird die Eliminationseffizienz des DOC im Vergleich zu der Referenzmessung um 30% verringert und führte zu einer Zunahme des DOC-Gehalts. Dies deutet auf eine Hemmung des Belebtschlammes durch Zugabe der Substanz hin.

Zum Vergleichen.

Tabelle 16 Übersicht der Ergebnisse aus dem Dimensionsvergleich mit 200mg/l 4-Bromophenol gelöst in Abwasser.

| DIMENSION | ABWASSER | TESTVOLUMEN | TOXIZITÄT [%] | BEMERKUNG |
|------------------------|------------------------------------|-------------|---------------|---|
| <i>Batchtest</i> | 200 mg/l 4-Bromophenol in Abwasser | 100 ml | Ø 34% | Verdünnung der Probe im Verhältnis 1:5 nicht einge-rechnet, Toxizitätswert basiert auf Respirations-hemmung |
| <i>LAR BioMonitor®</i> | 200 mg/l 4-Bromophenol in Abwasser | 500 ml | Ø 25% | Toxizitätswert basiert auf Respirationshemmung |
| <i>Pilotkläranlage</i> | 200 mg/l 4-Bromophenol in Abwasser | 24 l | Ø 30% | Toxizitätswert basiert auf Eliminationseffizienz des DOC |

6 Diskussion

6.1 Funktionalität LAR BioMonitor®

6.1.1 Normalbetrieb

Im Normalbetrieb (kontinuierlicher Zustrom von Abwasser) lieferte der LAR BioMonitor® aufgrund von regelmässiger Verstopfung unzuverlässige Messdaten. Das Gerät verstopfte mehrmals wöchentlich (2x bis 3x) im Zulauf oder im Ablauf und beeinflusste so eine aussagekräftige Toxizitätsmessung. Bei Verstopfungen in der Nacht zeigte das Gerät in der Folge bis zu 100% Toxizität an, wodurch zuverlässige kontinuierliche Messungen verunmöglicht wurden. Da dies wiederholt vorkam, war eine kontinuierliche Überwachung nicht möglich, auch wenn diese prinzipiell laut Angaben der Herstellerin der normale Anwendungsfall sein sollte. Es ist höchst unwahrscheinlich, dass das kontinuierlich zufließende häusliche Abwasser aus dem FHNW Campus respirationshemmend auf den Belebtschlamm wirkte und zu den gemessenen hohen Toxizitätswerten führte.

Die Verstopfungen führten zudem zu einem arbeits- und zeitintensiven Unterhalt des LAR BioMonitor®. Die durch die Verstopfung anfallenden Wartungsarbeiten benötigten zwischen 10 Minuten bis zu 1 Stunde pro Woche. Für einen praktischen Einsatz auf einer ARA wäre dieser Aufwand unverhältnismässig, vor allem wenn die gelieferten Messdaten nicht zuverlässig auf eine Toxizität, sondern nur auf technische Herausforderungen zurückgeführt werden können. Das Gerät müsste demnach z.B. mit einer funktionierenden Rückspülung geliefert werden und einen Sensor aufweisen, der eine Verstopfung meldet. Dies wäre insbesondere beim Ablauf relevant, da die Störung der empfindlichen Technik neben eines Messausfalls auch Kosten für den Ersatz der Sauerstoff-Sensoren mit sich bringt (siehe 5.1.2 oder Tabelle 4). Ein Rückspülungssystem könnte Verstopfungen im Zulauf verhindern bzw. reduzieren. Eine derartige Rückspülung ist allerdings nicht im Lieferumfang des LAR BioMonitor® enthalten und müsste demnach separat installiert werden und würde damit zu zusätzlichen Kosten führen.

Auch darf an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben, dass der gelieferte Zustand des LAR BioMonitor® im Januar 2021 eine nicht funktionale Software aufwies. Diese wurde erst mit grösserer Verzögerung (innerhalb von 6 Monaten) nach intensiven Experimenten und Interventionen von Seiten FHNW entdeckt, angepasst und installiert. Es existieren Hinweise, dass auch ande-

re ausgelieferte LAR Geräte diese fehlerhafte Software aufwiesen, mit der die Detektion von Toxizität, selbst bei starker Respirationshemmung, nicht möglich wäre. Für eine sinnvolle Anwendung des Geräts und für die Umsetzung von zeitnahen Anpassungen der fehlerhaften Software und Technik war der Service der Herstellerfirma und des Schweizer Vertreters im vorliegenden Projekt für lange Zeit nicht ausreichend.

Für die Anwendung des LAR BioMonitor® besteht ein Betriebshandbuch, das eine Hilfestellung bei Fehlfunktionen bieten soll. Dieses ist jedoch veraltet und enthält nicht-konsistente Informationen z.B. fällt dies in der Benennung von auftretenden Fehlern und deren Behebungen auf oder in Flussdiagrammen, Abbildungen und Schemata. Zudem stellt das Betriebshandbuch keine hilfreiche Anleitung im Betrieb dar, da es für die Anwendung unvollständig und fehlerhaft ist.

6.1.2 Zugabe von unspezifischen toxischen Einzelsubstanzen

Der LAR BioMonitor® reagierte nach der Inbetriebnahme im Januar 2021 mehrfach nicht nachvollziehbar auf den Zusatz von toxischen Substanzen. Beispielsweise ergaben sich keine plausiblen Zusammenhänge der Sauerstoffzehrung oder der detektierten toxischen Werte. Auffällig dabei waren Reaktionen innerhalb der Referenzkaskade (Abnahme des ASR-Werts) bei einzelnen Spike-Versuchen oder fehlende Toxizitätsausschläge trotz Abnahme des ASR2-Werts in der Messkaskade (und folglich des BOD-Werts). Grösstenteils konnten die nicht aussagekräftigen Messungen auf die fehlerhafte Software und eine falsche Verschlauchung zurückgeführt werden. Diese fehlerhafte Verschlauchung war der Aufmerksamkeit der TechnikerInnen der Schweizer Vertriebsfirma über einen längeren Zeitraum nicht aufgefallen.

Nach den technischen Anpassungen am 29.07.2021 zeigte das Gerät Reaktionen auf die Applikation von toxischen Substanzen in der Messkaskade an. Diese Reaktion trat bei einer voreingestellten Verweildauer von 60 Minuten nach durchschnittlich 45 bis 60 Minuten auf. Aufgrund der langen Reaktionszeit des LAR BioMonitor® bis zur Alarmgebung, und der Notwendigkeit zunächst zu klären, ob Verstopfungen vorliegen, würde sich in der Praxis wiederum die Zeitspanne verzögern, in der wirkungsvolle Massnahmen zum Schutz der ARA-Biologie im Abwassermanagement eingeleitet werden könnten. In der praktischen Anwendung zum Schutz der ARA ist die lange Reaktionsdauer wenig funktional.

Durch Anpassen der Verweildauer kann die Reaktionszeit gemäss Betriebshandbuch zwar reduziert werden, was jedoch zu ungenauen Toxizitätsmessungen führt (da toxische Substanzen durch die kurze Verweildauer «durchrauschen» und keine Effekte induzieren). Werden toxische Abwasserpeaks nicht mehr detektiert, ist eine sinnvolle und praktikable Anwendung des LAR BioMonitor® nicht mehr gegeben. Eine Toxizitätsmessung innerhalb von wenigen Minuten, wie dies auf der Website und in der Broschüre aufgeführt wird, ist in der Praxis nicht möglich. Laut nachträglicher Auskunft von LAR ist es nicht umsetzbar, eine stabile und sensitive Toxizitätsmessung in kurzen Zeiträumen von wenigen Minuten zu gewährleisten. Eine Verweildauer von mind. 60 min (gemäss Standardeinstellungen) führe demnach zu verlässlichen Werten, die jedoch längere Reaktionszeiten erforderten.

Der funktionale Einsatz des Geräts in der Praxis ist durch die lange Reaktionsdauer kritisch zu sehen.

6.2 Sensitivität LAR BioMonitor®

6.2.1 Zugabe von simulierten problematischen Abwässern

Der LAR BioMonitor® zeigte keine oder nur eine schwache Toxizität bei der Applikation von Einzelsubstanzen in Konzentrationen von aus der Literatur bekannten EC_{50} Werten, wenn diese mit Spritze als kurzzeitigen Puls (innerhalb von 3 bis 5 Minuten) auf die 500 ml Messkaskade zugegeben wurden. Im Batchtest konnten gleichzeitig nach Zugabe der Einzelsubstanzen Hemmungen der Respiration in unterschiedlichem Ausmass ausgemacht werden. Folgende Erkenntnisse wurden ausgemacht (siehe auch Tabelle 17):

- 3,5-Dichlorophenol generierte in einer Konzentration von 100 mg/l wiederholt toxische Effekte bis zu 70% im LAR BioMonitor®. Die durchschnittliche Toxizität über 90 min lag jedoch lediglich bei 40%. Auch nach 2 Stunden der Zugabe wurden noch erhöhte Toxizitätswerte gemessen, obwohl die Verweildauer lediglich bei 60 min lag. Dies ist entweder auf fehlerhafte Messungen zurückzuführen oder zeigt, dass der Austausch des Abwassers und des Schlammes in der Messkaskade nicht vollumfänglich nach 60 min geschieht, wie dies in den Herstellerangaben beschrieben ist. Die Zugabe von 100 mg/l im Batchtest mit dem gleichen Belebtschlamm induzierte eine Toxizität von über 90% nach einer Messung von 2 Minuten im Vergleich zur Referenzmessung. Gemäss den Literaturwerten lag der IC_{50} für heterotrophe Belebtschlammbakterien zwischen 2 und 25 mg/l und damit deutlich unter der applizier-

ten Konzentration von 100 mg/l (Reteuna et al. 1986; Yuan et al. 2019). Die durchgeführten Versuche zeigten eine wirkungsvolle Hemmung auf den Belebtschlamm, wenn erhöhte Konzentrationen von 3,5-Dichlorophenol eingesetzt werden. Dabei reagierte der Batchtest sensitiver und vor allem viel schneller als der LAR BioMonitor®.

- Die kurzzeitige Zugabe von 60 mg/l 2-Nitrophenol per Spritze zeigte im LAR BioMonitor® keine Toxizität an. Im Batchtest lag die gemessene Toxizität bei 30%. Gemäss Literatur liegt der EC_{50} von 2-Nitrophenol für die heterotrophen und nitrifizierenden Belebtschlamm-Bakterien bei 11 mg/l (Blum und Speece 1991) und damit deutlich tiefer als die hier getestete Konzentration. Weder im LAR BioMonitor® noch im Batchtest wurde nach Zugabe eine bedeutende Hemmung des Belebtschlammes detektiert. Der LAR BioMonitor® schien jedoch sensitiver zu reagieren, wenn die getestete Konzentration über einen längeren Zeitraum stetig zugegeben wurde. Bei der stetigen Zugabe von 1 Liter Substanz-Abwassergemisch wurden wiederholt Toxizitätsausschläge von bis zu 100% beobachtet (mit einer durchschnittlich auftretenden Toxizität von 61%), was vermuten lässt, dass die Substanz bei der kurzzeitigen Zugabe per Spritze keine messbaren akuten Effekte induzierte und keine Hemmung detektiert wurde. Somit reagierte der LAR BioMonitor® auf die Zugabe von 2-Nitrophenol sensitiver als der Batchtest, sofern die gelöste Substanz stetig über mehrere Stunden in das Gerät geleitet wurde.
- Eine Konzentration von 160 mg/l 4-Nitrophenol verursachte im LAR BioMonitor® keine Toxizität, aber zeigte im Batchtest in einer Konzentration von 160 mg/l eine Respirationshemmung mit einer Toxizität von über 30% an. In vorgängigen Untersuchungen wurde unter Verwendung derselben Konzentration 4-Nitrophenol eine Toxizität von 45% im Batchtest beobachtet. Die erhobenen Werte aus dem Batchtest lagen leicht unter den Literaturwerten, die einen EC_{50} von 160 mg/l für die heterotrophen Bakterien vorschlagen (Blum und Speece 1991), zeigten aber, dass 4-Nitrophenol in erhöhten Konzentrationen durchaus hemmend auf den Belebtschlamm wirken kann. Im Vergleich reagierte der LAR BioMonitor® hier weniger sensitiv als der Batchtest.
- Die Konzentration von 60 mg/l Bronopol generierte im LAR BioMonitor® keine messbare Toxizität. Die biologische Sauerstoffbedarf (BOD) stieg in der Messkaskade nach Zugabe der Substanz sogar an, was einer Förderung der Respiration gleichkommt. Im Batchtest wurde jedoch nach Zugabe von einer leicht tieferen Konzentration von 50 mg/l Bronopol ei-

ne Respirationshemmung von 69% beobachtet. Die Literaturwerte von Bronopol für Belebtschlamm (IC_{50}) lagen bei 20 mg/l (Carbajo et al. 2015; Vítěz et al. 2020) und damit im Bereich der im Batchtest erhobenen hemmenden Konzentrationen. Somit war im Batchtest eine deutlich höhere Sensitivität auszumachen als im LAR BioMonitor®.

- 4-Bromophenol induzierte im LAR BioMonitor® in einer Konzentration von 180 mg/l keine Toxizität, zeigte aber im Batchtest eine Hemmung der Schlammrespiration nach 2 Minuten über 50% an. In der Literatur finden sich ebenso deutlich tiefere EC_{50} -Werte für die Hemmung von Belebtschlamm, wobei besonders die Nitrifikanten sensitiv auf die Substanz reagierten ($IC_{50} = 0.83$ mg/l). Die aeroben Heterotrophen weisen gemäss Literatur einen IC_{50} von 120 mg/l auf (Blum und Speece 1991). Mehrfache Wiederholungen des Batchversuches zeigten zudem eine kontinuierliche Toxizität an und bestätigten die EC_{50} Werte aus der Literatur. Auch hier war eine deutlich höhere Sensitivität im Batchtest vorhanden.

Eine Übersicht der zusammengefassten Resultate und Erkenntnisse aus den vergleichenden Versuchen ist in Tabelle 17 ersichtlich.

Im Vergleich zu den Literaturwerten und den hier durchgeführten Batchtests mit dem gleichen Schlamm war die Sensitivität im hier verwendeten Versuchsaufbau im LAR BioMonitor® deutlich tiefer. Nach Zugabe der Einzelsubstanzen per Spritze wurde im LAR BioMonitor® jeweils keine Toxizität detektiert, obwohl diese in den Batchtests in unterschiedlichem Ausmass gemessen wurde. Für die Praxis und für weiterführende Untersuchungen stellt sich jedoch die Frage, ob das hier verwendete Versuchsdesign die Prozesse in der ARA realistisch widerspiegeln.

Aufgrund der durchgeführten adaptierten Versuche mit 2-Nitrophenol zeigte sich, dass die Zugabe von Abwasserströmen über einen längeren Zeitraum aussagekräftigere Ergebnisse generieren könnte als bei einer kurzfristigen Zugabe per Spritze. Die kurzzeitige Zugabe von Substanzen in hohen Konzentrationen könnten ebenso durch die Reaktoren durchrauschen und somit zu einer nicht messbaren Respirationshemmung im letzten Reaktor führen. Dies hätte jedoch wiederum Folgen für die Anwendung in der Praxis, da stossweise kurze Belastungen z.B. bei Havarien in manchen Fällen nicht entdeckt würden.

Für die Sensitivität des LAR BioMonitor® bedeutet es, dass Zuflüsse von problematischen Abwasserströmen, die über einen längeren Zeitraum stetig erfolgen, in der Realität besser detektiert werden könnten als durch die hier erhobenen kurzzeitigen Einspritzungen abgebildet.

Tabelle 17 Übersicht der Ergebnisse und daraus abgeleiteten Erkenntnisse bei der Zugabe von simulierten problematischen Abwässern im Batchtest und im LAR BioMonitor®.

| SUBSTANZ | EC ₅₀ / IC ₅₀ LITERATUR (RANGE) | APPLIZIERTE KON- ZENTRATIONEN | HEMMUNG BATCHTEST [%] | HEMMUNG LAR BIOMONI- TOR® [%] | ERKENNTNISSE |
|--------------------|---|----------------------------------|-----------------------------|--|--|
| 3,5-Dichlorophenol | 2-25 mg/l | 100 mg/l | Ø 90% | bis zu 70% Ø 40% | Batchtest reagierte sensibler und schneller als der LAR BioMonitor® |
| 2-Nitrophenol | 11 mg/l | 60 mg/l | Ø 32% | Keine (bei Zugabe per Spritze); Ø 61% (bei stetiger Zugabe) | LAR BioMonitor® reagierte sensibler als der Batchtest, sofern die gelöste Substanz stetig über mehrere Stunden in das Gerät geleitet wurde. Zugabe per Spritze induzierte keine Reaktion im LAR BioMonitor®. |
| 4-Nitrophenol | 160 mg/l | 160 mg/l | Ø 34% | Keine | LAR BioMonitor® reagierte weniger sensibel als der Batchtest. |
| Bronopol | 20 mg/l | 60 mg/l | Ø 69% | Keine | Im Batchtest war eine deutlich höhere Sensitivität auszumachen als im LAR BioMonitor® |
| 4-Bromophenol | 120 mg/l | 180 mg/l | Ø 60% | Keine | Deutlich höhere Sensitivität im Batchtest als im |

6.2.2 Zugabe von reellen industriellen Abwässern

Der LAR BioMonitor® zeigte bei zwei der getesteten Industrieabwässer bedeutende Toxizitätswerte an, während zwei Abwässer keine oder sogar fördernde Effekte generierten. Im Batchtest wurden vergleichbare Ergebnisse gemessen. Folgende Erkenntnisse wurden aufgezeigt (siehe auch Tabelle 18):

- Industrieabwasser IAW1: Nach der Zugabe von IAW1 war keine Inhibition im LAR BioMonitor® auszumachen. Im Batchtest wurden gleichzeitig fördernde Effekte nach Zugabe des Abwassers nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass IAW1 nicht toxisch für den Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage ist, obwohl dieser nicht an das Abwasser adaptiert war.
- Industrieabwasser IAW2: Bereits 30 min nach der Zugabe von IAW2 in den LAR BioMonitor® wurde eine Toxizität von 100% detektiert, die über die gesamte Zeitdauer der Zugabe konstant anhielt. Im Batchtest wurden ebenfalls starke toxische Effekte von 80% nach 2 Minuten gemessen. Aufgrund der vorgenommenen Verdünnung im Batchtest fiel die gemessene Hemmung mit grosser Wahrscheinlichkeit vergleichsweise tiefer aus. IAW2 war demnach stark toxisch für den Belebtschlamm aus der PTC Versuchskläranlage.
- Industrieabwasser IAW3: Die Zugabe von IAW3 im LAR BioMonitor® führte nach Ablauf von drei Stunden zu starken toxischen Effekte, die wiederholt auftraten. Auch im Batchtest wurde nach Zugabe des Abwassers eine starke Hemmung der Respiration von über 90% ausgemacht, die nach 2 Minuten auftrat (unter der Berücksichtigung, dass aufgrund des Probe-Schlamm-Verhältnisses noch zusätzlich verdünnt wurde). Das untersuchte Abwasser schien demnach eine toxische Wirkung auf den verwendeten Belebtschlamm auszuüben. Die Reaktionszeit von 3 Stunden im LAR BioMonitor® ist jedoch als sehr lange einzustufen, sowie waren extreme Schwankungen in der Toxizitätsanzeige auszumachen.
- Industrieabwasser IAW4: Das getestete IAW4 zeigte nach Zugabe eine Förderung der Respiration im LAR BioMonitor® an. Zwei kleinere Toxizitätsausschläge von bis zu 20% in der ersten Stunde nach Zugabe des Abwassers waren auf Schwankungen in beiden Kaskaden zurückzuführen und deuteten ebenfalls auf keine Hemmung hin. Fördernde Effekte wurden

auch im Batchtest ausgemacht. Das Abwasser schien demnach keine toxischen Effekte auf die Belebtschlammatmung zu haben, obwohl der verwendete Schlamm nicht an das getestete Abwasser adaptiert war.

Eine Übersicht der zusammengefassten Erkenntnisse aus den vergleichenden Versuchen findet sich in Tabelle 18.

Tabelle 18 Übersicht der Ergebnisse und der daraus abgeleiteten Erkenntnisse bei der Zugabe von Industrieabwässern im Batchtest und in den LAR BioMonitor®.

| INDUSTRIEABWASSER | HEMMUNG BATCHTEST [%] | HEMMUNG LAR BIOMONI- TOR® [%] | ERKENNTNISSE |
|-------------------------------|------------------------------|--|---|
| Industrieabwasser 1 (IAW1) | Keine (fördernde Effekte) | Keine | Keine Hinweise auf belebtschlammtoxische Effekte in beiden Testsystemen. |
| Industrieabwasser 2 (IAW2) | Ø 80% | Bis zu 100% (über gesamte Zeitdauer der Zugabe) | Der LAR BioMonitor® reagierte sensibler als der Batchtest. Jedoch wurde Abwasser im Batchtest im Verhältnis 1:5 (Probe:Schlamm) verdünnt, weshalb die gemessene Hemmung vergleichsweise tiefer ausfiel. |
| Industrieabwasser 3 (IAW3) | Ø 90% | Bis zu 78% (nach 3 Std. der Zugabe, mit starken Schwankungen) | Der LAR BioMonitor® reagierte weniger sensitiv, mit starken Schwankungen und mit einer deutlich längeren Reaktionsdauer als der Batchtest. |
| Industrieabwasser 4 (IAW4) | Keine (fördernde Effekte) | Keine (fördernde Effekte) | Keine Hinweise auf belebtschlammtoxische Effekte in beiden Testsystemen. |

Nach Zugabe der reellen Industrieabwässern wurden im LAR BioMonitor® vergleichbare Resultate wie im Batchtest generiert. Damit weist das auf eine vergleichbare Sensitivität der beiden Testdimensionen hin. Ob die gemessene Toxizität (IAW 2 und IAW4) auf toxische Bestandteile oder auf die Sensitivität des nicht adaptierten Belebtschlamms zurückzuführen ist, kann ohne weiterführende Untersuchungen nicht ausgemacht werden. Dazu müsste der originale ARA-spezifische Belebtschlamm in den BioMonitor® und in den Batchtest eingesetzt und die Abwässer erneut getestet werden. Eine direkte Vergleichbarkeit der effektiv erhobenen Werte zwi-

schen den Systemen ist aufgrund der Verdünnung (Verhältnis Probe-Schlamm 1:5) in der Durchführung des Batchtests nicht gegeben. Aufgrund der vorgenommenen Verdünnungen waren im Batchtest tiefere Hemmungen zu erwarten, was sich in den Resultaten bestätigte.

Da die getesteten Industrieabwässer stetig dem LAR BioMonitor® zugeführt wurden, gibt zusätzliche Hinweise, dass die Zugabe über eine längere Zeit eine zuverlässigere Detektion von toxischen Abwässern ermöglicht. Im Vergleich zu den getesteten Einzelsubstanzen konnten hier vergleichbare Messwerte wie im Batchtest generiert werden. Für weiterführende Untersuchungen wird daher empfohlen, das Versuchsdesign entsprechend anzupassen.

Nichtsdestotrotz führt die langsame Zugabe im LAR BioMonitor® über einen Zeitraum von 3 bis 4 Stunden insgesamt zu sehr verzögerten Reaktionszeiten, wie dies beispielsweise nach Zugabe von IAW3 auszumachen war (Effekte wurden erst nach 3 Stunden nach Start der Zugabe detektiert). Für die Anwendung in der Praxis sind die verspäteten Reaktionen wenig praktikabel, da im Falle einer Toxizitätsüberwachung die Zeit für die Einleitung von geeigneten Massnahmen limitiert ist.

6.2.3 Dimensionsvergleich

Im Dimensionsvergleich zeigte sich unter Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol gelöst in kommunalem Abwasser unter Verwendung desselben Belebtschlammes in verschiedenen Dimensionen der Abwasserreinigung (Batchtest, LAR BioMonitor® und Pilotkläranlage) folgendes Bild (siehe auch Tabelle 19):

1. Im Batchtest wurde eine Inhibition der Respiration von 33% detektiert. Diese fiel vergleichsweise tief aus, zeigte aber eine hemmende Wirkung der Substanz auf den Belebtschlamm an. Im Vergleich zu den Literaturwerten lag die verursachte Respirationshemmung der heterotrophen Belebtschlambakterien somit tiefer. In den vorhergegangenen Versuchen mit einer tieferen Konzentration 4-Bromophenol (180 mg/l) wurde im Batchtest eine grössere Hemmung induziert (siehe 5.2.2.6), dabei wurde die Endkonzentration der Substanz jedoch an die vorgenommenen Verdünnungen im Batchtest angepasst, weshalb diese Ergebnisse nicht vergleichbar sind.
2. Im LAR BioMonitor® wurden nach rund 90 min hemmende Effekte detektiert, die sich in starken Toxizitätsausschlägen bis zu 80% bis 100% während mehrerer Stunden auszeichneten. Die durchschnittliche Toxizität lag jedoch bei lediglich 25% über rund 7 Stunden der

Zugabe. In vorhergegangenen Versuchen wurden im LAR BioMonitor® keine Effekte ausgemacht (siehe 5.2.1.5), dabei wurde jedoch eine Zugabe mittels Spritze und nicht eine stetige langsame Zugabe wie im vorliegenden Dimensionsvergleich vorgenommen. Dies deutet wiederum auf eine Verbesserung der Aussagekraft der Resultate hin, wenn die Zugabe der Abwässer in den LAR BioMonitor® stetig erfolgt.

3. In der Pilotkläranlage wurde nach 24 Stunden eine Zunahme des DOC- und Stickstoffgehalts in im Vergleich zu der Referenzmessung ausgemacht, die auf einen Rückgang der Elimination und somit auf eine Hemmung des Belebtschlammss schliessen liess. Wie stark die effektive Hemmung ausfiel, kann durch die erhobenen Ablaufwerte nicht ausgemacht werden (diese basieren auf die Abbaubarkeit). Im Vergleich zu der Referenzmessung (Strasse 1) war die Elimination des DOC in Strasse 2 nach 24 Stunden rund 27% und die Elimination von NH_4 sogar um 62% gehemmt.

Die Reaktionen und damit auch die erhobenen Toxizitätswerte in den unterschiedlichen Dimensionen konnten nicht direkt miteinander verglichen werden, da sich die Respirationsmessungen (O_2 -Messung in Lösung im Batchtest und atmosphärisch im LAR BioMonitor®) und die erhobenen Ablaufwerte (DOC- und Stickstoff-Abbau in der Pilotkläranlage) unterschieden. Eine Hemmung des Belebtschlammss nach Zugabe von 4-Bromophenol liess sich jedoch in allen Dimensionen feststellen. Zum Vergleich der Sensitivität in den unterschiedlichen Dimensionen sind folgende Punkte miteinzubeziehen (siehe auch Tabelle 19):

- Die tiefe Hemmung von rund 33% im Batchtest im Vergleich zu den Literaturwerten und im Vergleich zum vorhergegangenen Batchtest (unter Zugabe von 180 mg/l, siehe 5.2.2.6) war mit grosser Wahrscheinlichkeit auf ein verändertes Verdünnungsverhältnis durch die technische Vorgabe (Probe-Schlamm-Verhältnis 1:5) im Batchtest zurückzuführen. Bei der Testung der simulierten problematischen Abwässer wurden die Konzentrationen der verwendeten Einzelsubstanzen auf die vergleichbaren Konzentrationen im LAR BioMonitor® hochgerechnet, während im Dimensionsvergleich jeweils dieselbe Abwasserlösung in allen Dimensionsstufen verwendet wurde. Die Hemmung im Batchtest fiel demnach erwartungsgemäss tiefer aus.
- Die Ausschläge im LAR BioMonitor®, die in den unterschiedlichen Werten ASR2, BOD und TOX gemessen wurden, deuteten auf stossweise Hemmungen durch das zugeführte Abwasser hin. Die durchschnittlich erreichte Toxizität lag bei lediglich 25% und damit deutlich tiefer. Schwankungen im ASR der Messkaskade wurden ebenfalls detektiert und können

nicht auf die Zugabe des Abwassers zurückgeführt werden. Hier bleibt es offen, ob die erhobenen Messwerte plausibel sind, da so starke Reaktionen in der Referenz- und der Messkaskade auch auf mögliche Verunreinigungen oder technische Störungen zurückgeführt werden können.

- Die Pilotkläranlage zeigte eine Zunahme des DOC- und Stickstoffgehalts an, die auf eine Hemmung des Belebtschlamm nach Zugabe der Substanz hinwies. Dabei war sowohl eine Hemmung der heterotrophen (rund 27% nach 24 Stunden) als auch der nitrifizierenden Bakterien (rund 62% nach 24 h) auszumachen, was auf Grundlage der bestehenden Literatur plausibel ist. Die nitrifizierenden reagierten damit erwartungsgemäss sensitiver als die heterotrophen Bakterien (siehe Tabelle 2). Die effektive Hemmung der Respiration konnte durch die erhobenen Werte nicht definiert werden. Der erhöhte DOC-Gehalt in Strasse 2 könnte auch mit der zusätzlichen organischen Fracht aufgrund der zugegebenen Substanz zusammenhängen, jedoch wurde 4-Bromophenol in Voruntersuchungen als gut abbaubar eingeschätzt, weshalb die Hemmung des Belebtschlamm als Erklärungsansatz hier plausibler ist.

Die Ergebnisse und daraus abgeleiteten Erkenntnisse sind in Tabelle 19 zusammengefasst.

Tabelle 19 Übersicht der Ergebnisse und die daraus abgeleiteten Erkenntnisse aus dem Dimensionsvergleich mit 200 mg/l 4-Bromophenol.

| DIMENSION | VOLUMEN | HEMMUNG [%] | ERKENNTNISSE |
|-----------------|---------|----------------------|---|
| Batchtest | 100 ml | Ø 33% | Leichte Hemmung ist auf Testverdünnung (im Verhältnis von 1:5) zurückzuführen (da dasselbe Substanz-Abwassergemisch für alle Dimensionen verwendet wurden). |
| LAR BioMonitor® | 500 ml | Bis zu 100% Ø 25% | Wiederholt starke Toxizitätsausschläge. Schwankungen in der Toxizitätsmessung führten zu durchschnittlich tiefem Toxizitätswert über 7 Std. |

| | | | |
|-----------------|------|---|--|
| Pilotkläranlage | 24 l | 30% (Heterotrophe) 64% (Nitrifikanten) | Hemmung basiert auf Eliminationseffizienz von DOC und NH ₄ (Abbaubarkeit statt Respirationshemmung) |
|-----------------|------|---|--|

Im Dimensionsvergleich konnte aufgezeigt werden, dass die Sensitivität im LAR BioMonitor® mit unterschiedlichen Dimensionen der Abwasserreinigung vergleichbar ist. Es wurde mehrfach eine hohe Toxizität detektiert, die teilweise höher lag als in den anderen Dimensionen. Diese höheren Toxizitätswerte zwischen 80% und 100% traten jedoch nur vereinzelt auf. Die durchschnittlich erhobene Toxizität lag um einiges tiefer. Die Schwankungen in der Referenz- und Messkaskade deuteten zudem auf stossweise Belastungen sowie auf mögliche Probleme und/oder Verunreinigungen in der Messung hin.

Es konnte gezeigt werden, dass die stetige Zugabe der im Abwasser gelösten Substanz in den LAR BioMonitor® wiederum aussagekräftigere Werte generierte als die Zugabe einer vergleichbaren Konzentration derselben Substanz per Spritze.

Im vorliegenden Fall hätte der LAR BioMonitor® Hinweise auf eine mögliche Schädigung der Biologie auf der ARA liefern können. Da die Reaktionszeit jedoch auch hier bei über 90 min nach Start der Zugabe lag, wären effektive Massnahmen zum Schutz der ARA-Biologie mit grosser Wahrscheinlichkeit erst verzögert möglich gewesen.

6.3 Einordnung Batchtest

Der Respirationshemm-Batchtest nach der EZ-TOX-Methode wurde als sinnvolle Alternative zu einem traditionellen Respirationshemmtest (nach OECD 209) ausgewählt. Die Testmethodik orientierte sich an der Funktionsweise des Toxizitätsanalysators EZ7900 von Hach Lange. Der Batchtest gewährleistete schnelle Messungen mit Ergebnissen innerhalb weniger Minuten, war einfach reproduzierbar und benötigte wenig Material für die Umsetzung.

Bei der Durchführung der Batchversuche zeigte sich, dass die Negativ-Kontrolle (Referenzmessungen) mit Abwasser eine grosse Variation der Toxizität anzeigte (Toxizitätsbereich zwischen 27% und 49%). Dies könnte auf eine Variation der Zusammensetzung auch bei kommunalen Abwässern hinweisen, die die Belebtschlammrespiration unterschiedlich stark hemmte. Darüber hinaus ist es wichtig, diese Variation zu berücksichtigen, wenn es um die Festlegung von

Schwellenwerten von Respirationshemmungen geht. Diese Schwellenwerte müssten dementsprechend weit über 50% Inhibition liegen, um relevant zu sein.

Es ist zu beachten, dass im Batchtest eine Verdünnung der Abwässer in einem Verhältnis von 1:5 durch die technischen Vorgaben vorliegt. Während diese Verdünnung bei der Zugabe der simulierten problematischen Abwässer einberechnet und die gemessenen Konzentrationen der Einzelsubstanzen entsprechend angepasst wurden, war das für die untersuchten Industrieabwässer nicht möglich. Es ist also hier zu erwarten, dass die gemessene Toxizität im Batchtest für die industriellen Abwässer IAW2 und IAW4 höher liegt. Auch im Dimensionsvergleich lag die Verdünnung im Batchtest aufgrund des Versuchssettings deutlich höher, weshalb die vergleichsweise tiefere Hemmung nach Zugabe von 200 mg/l 4-Bromophenol darauf zurückgeführt werden kann.

Für den zuverlässigen Vergleich der effektiven Respirationshemmung im verwendeten Batchtest und im LAR BioMonitor® kommt hinzu, dass sowohl die Messung als auch die Versuchsdurchführung voneinander abwichen. Einerseits wurde im Batchtest eine Nährstofflösung zugegeben, die für einen optimalen Zustand resp. *Performance* des Belebtschlammes sorgte. Im LAR BioMonitor® wurde keine Nährlösung hinzugegeben, weshalb die effektive Leistung des Belebtschlammes (gemessen am Sauerstoffverbrauch) im Vergleich schlechter war. Hinzu kommt, dass die Sauerstoffkonzentration im Batchtest in Lösung gemessen wurde, während die Messung im LAR BioMonitor® im atmosphärischen Sauerstoff erfolgte. Die effektiv gemessene Sauerstoffkonzentration ist in den beiden Versuchsdurchführungen deshalb nicht vollständig vergleichbar.

Nichtsdestotrotz lässt die Verwendung desselben Belebtschlammes und der Zugabe der gleichen Konzentrationen einen Vergleich der Respirationshemmung zu. Beide Versuchsansätze messen die vergleichsweise höhere Sauerstoffkonzentration, was einer Hemmung der Respiration gleichkommt, bei der Zugabe einer Substanz im Vergleich zu einer Kontrolle. Eine Hemmung der Respiration nach Zugabe einer toxischen Substanz wird demnach in beiden Testansätzen ersichtlich.

6.4 Einsatz in der Praxis des LAR BioMonitor®

6.4.1 Funktionalität LAR BioMonitor®

Der LAR BioMonitor® wurde zunächst zur Überwachung von toxischen Abwasserzuflüssen auf die ARA entwickelt und für diese Aufgaben vertrieben. Dabei standen besonders Betriebe mit betriebseigenen ARA im Fokus, die ihre stetig anfallenden Abwasserströme in die Anlage kontinuierlich überwachen können. Ob die Funktionalität des LAR BioMonitor® für einen praktischen Einsatz auf einer ARA gegeben ist, stehen unterschiedliche Argumente gegenüber:

- Die gezielte Zugabe von Einzelsubstanzen oder Abwasserproben im Normalbetrieb ist grundsätzlich möglich und praktikabel. Derartige Versuche könnten den ARA-Betreibern Unterstützung in der Interpretation von erhobenen Messwerten bieten. Toxische Stoffe können direkt mit einer Spritze über ein 3-Wege-Ventil in den Zulauf des LAR BioMonitor® gespritzt werden oder aber in einer bestimmten Konzentration in Abwasser gelöst und stetig (über mehrere Stunden bei Standardeinstellungen mit Verweildauer 60 min) in die Messkaskade zugegeben werden. Letzteres Szenario scheint die Realität für toxische Abwasserströme am besten abzubilden. Hier wäre jedoch die lange Reaktionszeit von über 60 min und die zeitintensive Zugabe über mehrere Stunden für den praktischen Einsatz zu bemängeln.
- Die Reaktionsdauer des LAR BioMonitor® ist mit rund 60 min zu lange, um in der Praxis wirkungsvolle Massnahmen im Abwassermanagement einzuleiten (z.B. Einleitung in ein Rückhaltesystem im Falle einer Havarie).
- Ein kontinuierliches Online-Monitoring mit kurzer Reaktionszeit (wie auf der LAR-Website abgebildet) und exakten Messungen ist nicht möglich. Wird die Verweildauer und damit die Reaktionszeit verkürzt, werden toxische Abwässer nur noch ungenügend detektiert (z.B. Zusatz von 30 ml NaOCl verursachte max. 35% Toxizität).
- Um einen praktikablen Einsatz zu gewährleisten, müsste eine Onlineschaltung an ein Leitsystem erfolgen, um die Überwachung der Abwasserzuflüsse mit dem LAR BioMonitor® zu ermöglichen. Bei einem Alarm ist es jedoch nicht möglich, die regelmässigen Störungsphänomene (wie z.B. Verstopfungen) von effektiven problematischen Zuströmen zu unterscheiden.

- Der Arbeitsaufwand für Unterhalt und Wartung des LAR BioMonitor® beläuft sich v.a. aufgrund von regelmässigen Verstopfungen auf mind. 60 min pro Woche. Für die Generierung von plausiblen Messdaten sind die technischen Störungen zusätzlich hinderlich, da unklar bleibt, ob Abweichungen und/oder Reaktionen auf technische Störungen oder auf mögliche Toxizitätseffekte zurückzuführen sind.
- Die bei Lieferung installierte Software wies erhebliche Fehler auf, welche zu verfälschten Messungen führten. Es ist davon auszugehen, dass die LAR BioMonitore®, welche aktuell im Einsatz sind (gemäss Auskunft von LAR wurden über 300 Geräte weltweit verkauft) ebenfalls über eine fehlerhafte Software verfügen und folglich falsche Messdaten liefern. Da die LAR BioMonitore® in der Regel zur Überwachung der Toxizität im Normalbetrieb genutzt werden und eine Toxizität nicht bewusst indiziert wird (wie dies im vorliegenden Projekt der FHNW der Fall war), wird dieser Softwarefehler mit grosser Wahrscheinlichkeit gar nicht oder erst spät bemerkt.
- Der Verschlauchungsfehler führte ebenfalls zu verfälschten Messdaten. Trotz mehrmaligem Service wurde der Verschlauchungsfehler durch die Techniker des Schweizer Vertriebs nicht entdeckt. Das Know-How des Gerätevertriebs in der Schweiz war zum damaligen Zeitpunkt zu klein, um hilfreiche Unterstützung im Betrieb des LAR BioMonitor® zu leisten.

Die aufgeführten Punkte legen den Schluss nahe, dass der LAR BioMonitor® für einen praktischen Einsatz kaum empfehlenswert ist, da die Funktionalität im Normalbetrieb ungenügend zuverlässig ist und einen hohen Wartungsaufwand generiert. Die Reaktionszeiten sind mit über 60 min zudem im Allgemeinen zu lange und würden den Zweck einer Online-Überwachung von ARA-Zuflüssen nicht erfüllen.

6.4.2 Sensitivität LAR BioMonitor®

Für die Beurteilung des LAR BioMonitor® für den Einsatz in der Praxis ist ebenfalls eine ausreichende Sensitivität erforderlich, um die Überwachung von toxischen Abwässern zu gewährleisten. Folgende Punkte sind dabei auszumachen:

- Die Verwendung von anlageeigenem und tagesaktuellem Belebtschlamm im LAR BioMonitor® ermöglicht in der Theorie die individuelle Antwort auf eine toxische Applikation im Zulauf. Eine Reaktion auf belebtschlammtoxische Substanzen in relevanten Konzentrationen blieb aber in den meisten Versuchen aus.

- Generell ist die Sensitivität des LAR BioMonitor® für die getesteten simulierten Abwässer verglichen zu den Batchtests im Labor als geringer einzustufen. Die ausgewählten und getesteten Einzelsubstanzen führten im Batchtest in mehreren Fällen zu einer Hemmung der Belebtschlammrespiration, die im LAR BioMonitor® nach kurzzeitiger Zugabe von hohen Konzentrationen per Spritze ausblieb. Unter Verwendung derselben Substanzkonzentrationen und desselben Belebtschlamm zeigt dies auf, dass die Reaktion im LAR BioMonitor® als weniger sensitiv einzustufen ist.
- Die in diesem Projekt verwendeten 5 Referenzsubstanzen zielten darauf ab, eine möglichst eindeutige Reaktion (d.h. hohe Toxizität) im LAR BioMonitor® zu provozieren. Die ausgewählten Substanzen induzierten gemäss Literatur auch in tiefen Konzentrationen von bis zu 180 mg/l toxische Effekte auf die heterotrophen Belebtschlamm Bakterien. Eine entsprechende Reaktion im LAR BioMonitor® blieb in mehrfachen Versuchen aus.
- Die stetige Zugabe von 2-Nitrophenol über einen längeren Zeitraum zeigte im Vergleich zur kurzzeitigen Zugabe per Spritze toxische Effekte im LAR BioMonitor® an. Dies deutet darauf hin, dass die langsame Zugabe von Abwasserproben zuverlässigere Messdaten generiert als die kurzzeitige Zugabe per Spritze. Die langsame Zugabe hat jedoch wiederum einen Einfluss auf die Reaktionszeit. Eine bessere Sensitivität im LAR BioMonitor® würde hier demnach mit verspäteten Reaktionen einhergehen, die wiederum in der praktischen Anwendung wenig funktional wären.
- Die getesteten reellen Industrieabwässer zeigten sowohl im LAR BioMonitor® als auch im Batchtest vergleichbare Reaktionen. Zwei der getesteten Abwässer generierten im Batchtest eine deutliche Hemmung, die auch im BioMonitor® wiederholt detektiert wurde. Hier scheint die Sensitivität zur Detektion von schädlichen Abwasserinhaltsstoffen auf den Belebtschlamm gegeben zu sein. Auffällig ist, dass die Zugabe der Abwasserproben ebenfalls über einen längeren Zeitraum von rund 4 Stunden erfolgten und somit vergleichbar zum adaptierten Versuch mit 2-Nitrophenol durchgeführt worden sind. Die Reaktionsdauer im LAR BioMonitor® ist aber auch hier als lange einzustufen.
- Auch im Dimensionsvergleich wurde eine gute Sensitivität im LAR BioMonitor® festgestellt, die vergleichbar war mit den anderen Dimensionen. Die effektive Vergleichbarkeit ist jedoch nicht gegeben (aufgrund der Verdünnung im Batchtest und der verschiedenen erhobenen

Messwerte in den unterschiedlichen Dimensionen). Die stetige Zugabe des gespikten Abwassers führte auch im LAR BioMonitor® zu Effekten, die in vergleichbaren Konzentrationen nach der Zugabe per Spritze nicht ausgemacht werden konnten. Die Reaktionszeit von mind. 90 min ist jedoch auch hier als zu lange einzustufen, was wiederum nachteilige Auswirkungen auf die praktische Anwendung hat.

Die aufgeführten Punkte zeigen, dass eine genügende Sensitivität im LAR BioMonitor® bei einer stetigen langsamen Zugabe von Abwässern grundsätzlich vorhanden ist. Die kontinuierliche Zugabe der Abwässer wäre bei einer stetigen Überwachung grundsätzlich gegeben. Die Reaktionszeit bei einer eingestellten Verweildauer von 60 min ist jedoch grösstenteils zu lange, um wirkungsvolle Massnahmen frühzeitig einzuleiten. Für eine kontinuierliche Anwendung wären kürzere Reaktionszeiten wünschenswert.

Die Zugabe per Spritze führte allgemein zu einer sehr tiefen Sensitivität im LAR BioMonitor® im Vergleich zum Batchtest, obwohl hier eine stossweise höhere Konzentration der Substanz in den LAR BioMonitor® gelangt im Vergleich zu der stetigen Zugabe. Dies lässt schliessen, dass hohe Konzentrationen durchrauschen können und nicht detektiert werden, was die Anwendung für Havarien in der Praxis nicht genügend abdecken würde.

6.4.3 Eignung des LAR BioMonitor® für die Praxis

Die im vorliegenden Projekt bearbeiteten Fragestellungen können auf Grundlage der durchgeführten Versuche wie folgt beantwortet werden:

- Eignet sich der LAR BioMonitor® grundsätzlich zur frühzeitigen Detektierung von Schadstoffen und problematischen Abwässern?

Der BioMonitor® eignet sich aufgrund von Mängeln in der Funktionalität, Sensitivität und der verspäteten Reaktionszeit wenig zur frühzeitigen Detektierung von Schadstoffen.

- Ist die Implementierung des LAR BioMonitor® in eine bestehende Abwasserreinigungsanlage möglich?

Die Implementierung des LAR BioMonitor® in eine bestehende Abwasserreinigungsanlage ist grundsätzlich möglich und umsetzbar. Der Platzbedarf ist nicht sehr gross und die Zu- und Abläufe des Geräts können flexibel installiert werden.

- Ist eine gezielte Einspeisung von zu untersuchenden Abwässern im normalen Dauerüberwachungsbetrieb möglich?

Eine gezielte Einspeisung von zu untersuchenden Abwässern in den LAR BioMonitor® ist gut möglich. Die Planbarkeit von gezielten Untersuchungen ist jedoch erschwert, da regelmässig technische Störungen (z.B. Verstopfungen) auftreten und die Untersuchungen verzögern.

- Welche Optimierungen sind für eine praktische Anwendung erforderlich?

Für eine praktische Anwendung des LAR BioMonitor® ist zumindest theoretisch ein funktionierendes Rückspülsystem erforderlich, um den Wartungsaufwand (aufgrund häufiger Verstopfungen) zu minimieren. Der Nutzen einer automatischen Rückspülung wurde im vorliegenden Projekt jedoch nicht geprüft und müsste in weitergehenden Untersuchungen getestet werden. Die zeitlichen und finanziellen Aufwendungen für die Wartung des LAR BioMonitor® stehen generell in keinem Verhältnis zu dem Nutzen aufgrund von Mängeln in der Funktionalität.

- Wie ist die Sensitivität des LAR BioMonitor® zu bewerten? In welchen Konzentrationen werden Schadstoffe zuverlässig angezeigt?

Die Sensitivität im LAR BioMonitor® wird als gering eingeschätzt. Die untersuchten Schadstoffe lösten auch in bedeutenden Konzentrationen, die gemäss Literatur einen hemmenden Effekt auf den Belebtschlamm auslösen, keine bedeutende Toxizität aus. Es gibt Hinweise, dass eine langsame Zugabe von Abwasserprobe zu einer besseren Detektion und somit höheren Sensitivität führt. Bei einem kontinuierlichen Zustrom von Abwasser wäre somit eine genügende Sensitivität gegeben. Die Reaktionszeit von mind. 60 min ist jedoch in jedem Fall zu lange, um frühzeitig wirkungsvolle Massnahmen einzuleiten. Zudem legen die Ergebnisse den Schluss nahe, dass grosse stossweise Belastungen (z.B. bei Havarien) durch die Reaktoren durchrauschen könnten und somit nicht detektiert werden, wie dies bei der Zugabe per Spritze der Fall war.

- Wie reaktionsfähig und sensitiv ist der LAR BioMonitor® im Vergleich zur Biologie auf einer ARA (untersucht anhand von verschiedenen Dimensionen mit Belebtschlamm)?

Die Sensitivität im LAR BioMonitor® ist im Vergleich zu einem Batchtest im Labor als deutlich schlechter zu bewerten (bei Zugabe von Einzelsubstanzen per Spritze). Bei der Zugabe von Industrieabwässern war die Sensitivität vergleichbar. Die Reaktionsfähigkeit für aussagekräftige Ergebnisse ist im BioMonitor® mit mind. 60 min deutlich zu langsam. Der Batchtest führt somit zu schnellen und vergleichsweise aussagekräftigeren Resultaten. Im Vergleich zu der Pilotkläranlage konnte gezeigt werden, dass die Reaktionen im LAR BioMonitor® repräsentativ für Aussagen zur ARA sein könnten. Im durchgeführten Versuch hätten die gemessenen Reaktionen im LAR BioMonitor® eine mögliche Schädigung der ARA voraussagen können. Die Reaktionszeit war jedoch mit 90 min sehr lange, weshalb wirkungsvolle Massnahmen zum Schutz der ARA-Biologie erst verzögert eingeleitet worden wären.

- Wie reagiert der LAR BioMonitor® auf unterschiedlich zusammengesetzte Industrieabwässer?

Im LAR BioMonitor® wurden nach Zugabe unterschiedlicher Industrieabwässer Reaktionen detektiert, die vergleichbar zu den Reaktionen im Batchtest waren. Es zeigte sich, dass der LAR BioMonitor® zwar grundsätzlich in der Lage ist, Abwässer mit hemmender Wirkung zu detektieren, jedoch eine lange Reaktionsdauer von mind. 60 min oder mehr erforderlich ist. In der Praxis wäre dies nicht sinnvoll, da die ARA-Biologie aufgrund der Verzögerung bereits geschädigt sein könnte.

7 Schlussfolgerungen

Im vorliegenden Projekt wurde ein ausgewählter Online-Toxizitätsanalysator (LAR BioMonitor®) in Betrieb genommen und gezielt auf seine Funktionalität und Sensitivität im Normalbetrieb, unter Zusatz von simulierten problematischen Abwässern (toxische Einzelsubstanzen gelöst im Abwasserstrom) und unter Zugabe von industriellen Abwässern geprüft. Ziel des Projektes war es, die Möglichkeiten für eine praktische Anwendung von Online-Toxizitätsanalysatoren in Betrieben zur Überwachung der Zuströme auf die ARA zu evaluieren.

Durch unterschiedliche Versuche mit toxischen Einzelsubstanzen und industriellen Abwässern konnte aufgezeigt werden, dass die Implementierung des LAR BioMonitor® in eine bestehende Abwasserreinigungsanlage grundsätzlich möglich ist. Weiter konnte festgestellt werden, dass eine gezielte Einspeisung von zu untersuchenden Abwässern im normalen Dauerüberwachungsbetrieb denkbar ist und einfach umgesetzt werden kann.

In der Funktionalität ist der LAR BioMonitor® jedoch als ungenügend einzustufen. Für eine praktische Anwendung sind einerseits die häufigen Störungen (z.B. Verstopfungen) und der damit verbundene Arbeitsaufwand als negativ zu bewerten. Mit einem automatischen Rückspülungssystem könnten Verstopfungen minimiert werden, was jedoch nicht im Lieferumfang des Geräts enthalten ist und zusätzlich zum Anschaffungspreis anfallen würde. Im vorliegenden Projekt wurde das Gerät mit einer fehlerhaften Software geliefert und eine falsche Verschlauchung wurde erst verzögert detektiert. Die Behebung dieser beiden Fehler verzögerte eine funktionierende Anwendung im Normalbetrieb.

Generell wurde die Reaktionsdauer für exakte Messungen als zu lange eingestuft, um frühzeitig Schadstoffe oder problematische Abwässer zu detektieren. Für eine kontinuierliche Überwachung der Zuströme auf die ARA eignet sich der LAR BioMonitor® demnach nicht.

Auch eine genügende Sensitivität ist durch den LAR BioMonitor® nicht gegeben, wenn hohe kurzzeitige Belastungen anfallen. Die ausgewählten belebtschlammtoxischen Einzelsubstanzen induzierten keine Toxizität im LAR BioMonitor®, auch wenn sie gleichzeitig unter denselben Bedingungen (unter Verwendung derselben Substanzkonzentration und desselben Belebtschlammes) im Batchtest eine Respirationshemmung verursachten. Hier zeigte sich, dass

eine langsame kontinuierliche Zugabe der Abwasserproben zu aussagekräftigeren Ergebnissen und höheren Sensitivitäten führen kann. Dies wäre bei einer stetigen Überwachung in der Praxis grundsätzlich gegeben. Die Reaktionsdauer im LAR BioMonitor® wurde jedoch auch hier mit über 60 min als zu lange eingestuft, um in der Praxis frühzeitig wirkungsvolle Massnahmen umzusetzen.

Bei der Zugabe von reellen Industrieabwässern wurde beobachtet, dass die stetige Zugabe über eine längere Zeitdauer im LAR BioMonitor® vergleichbare Reaktionen provozierte wie im Batchtest. Auf einzelne Industrieabwässer reagierte der LAR BioMonitor® mit starken Toxizitätsausschlägen und gab somit wichtige Hinweise für respirationshemmende Effekte. Der hier verwendete Belebtschlamm war nicht an die jeweiligen Abwässer adaptiert und könnte demnach aus diesem Grund sehr sensitiv auf die enthaltenen Abwasserinhaltsstoffe reagieren. Die Reaktionszeit im LAR BioMonitor® war jedoch auch hier mit 45 min bis 3 Stunden eindeutig zu lange, was für eine praktische Anwendung hinderlich wäre.

Der Dimensionsvergleich generierte vergleichbare Ergebnisse in den unterschiedlichen Dimensionen der Abwasserreinigung. Im Vergleich zum Batchtest und zur ARA (repräsentiert durch die Pilotkläranlage der FHNW) war die Sensitivität im LAR BioMonitor® gegeben, was eine Voraussage zur möglichen Schädigung der ARA-Biologie im vorliegenden Fall zulassen würde. Jedoch war auch in diesem Versuch eine lange Reaktionszeit von 90 min zu bemängeln.

Die langsame Zugabe von Abwasserproben erzeugte insgesamt aussagekräftigere Resultate und gab Hinweise auf eine höhere Sensitivität im LAR BioMonitor®. Die Reaktionszeit für eine Toxizitätsmeldung war jedoch mit mind. 60 min (oder länger) deutlich zu lange und würde in der praktischen Anwendung nicht den Zweck einer kontinuierlichen Online-Überwachung erfüllen. Besonders ist hier zu beachten, dass bei jeder Toxizitätsdetektion erst eine technische Fehlersuche erfolgen müsste, bevor den Ergebnissen getraut werden könnte. Dies würde die Reaktionszeit weiter verlängern. Eine lange Reaktionszeit führt wiederum zur verzögerten Umsetzung von wirkungsvollen Massnahmen, was in der Praxis Konsequenzen hätte. Für die Detektion von Havarien könnte die Sensitivität im LAR BioMonitor® zudem generell ungenügend sein, da stossweise Belastungen oftmals nicht detektiert wurden, wie die Zugabe per Spritze zeigte.

Die unterschiedlichen Versuche zeigten, dass toxische Zuströme durch den LAR BioMonitor® generell detektiert werden können. Für eine praktische Anwendung zur kontinuierlichen Toxizitätsüberwachung von Zuströmen auf die ARA ist jedoch die Funktionalität aufgrund technischer Mängel eindeutig nicht gegeben. Diese Kenntnisse decken sich mit Erfahrungen aus einem Schweizer Betrieb, die den LAR BioMonitor® ebenfalls im Einsatz haben und von technischen Mängeln berichteten. Die hier untersuchte Sensitivität war je nach Versuchssetting zwar gegeben, jedoch ist die Aussagekraft der generierten Messdaten aufgrund von Störungen und/oder unplausiblen Werten fraglich. Da zudem die Reaktionszeit für aussagekräftige Reaktionen mit mind. 60 min zu lange ist, ist eine praktische Anwendung nicht zweckmässig. Der LAR BioMonitor® eignet sich demnach auf Grundlage der erhobenen Erkenntnisse nicht für einen Einsatz in der Praxis.

8 Ausblick

Im beschriebenen Projekt wurde ein Gerät (LAR BioMonitor®) für die Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus der Industrie getestet. Auf Grundlage der hier durchgeführten Versuche zeigte sich das getestete Gerät als nicht praktikabel für eine Anwendung in den Betrieben. Um mehr Erfahrungen zum praktischen Einsatz von Online-Toxizitätsanalysatoren zu ermöglichen, wird ein weiteres Gerät für die Überwachung von Zuflüssen auf die ARA getestet und mit dem LAR BioMonitor® verglichen.

Der EZ7900 von Hach Lange zeichnete sich in der Vorevaluation (siehe 3.2) ebenso als möglicherweise geeignet für eine Online-Überwachung von Zuflüssen auf die ARA aus. Aus diesem Grund wird der EZ7900 weiterführend analog zum LAR BioMonitor® im PTC des FHNW Campus Muttenz installiert und auf seine Funktionalität, Sensitivität und Reaktionsfähigkeit getestet. Zum Abgabezeitpunkt waren die Ergebnisse noch nicht vorliegend und konnten somit nicht im vorliegenden Bericht integriert werden.

Der Versuchsaufbau mit dem EZ7900 erfolgt analog zu den durchgeführten Versuchen mit dem LAR BioMonitor® (Vergleich mit Batchtest, Vergleich mit Pilotkläranlage). Nach Möglichkeit werden zudem gezielte Vergleichsuntersuchungen mit dem LAR BioMonitor® (unter Verwendung desselben tagesaktuellen Belebtschlammes) durchgeführt.

Erste Vorversuche mit dem EZ7900 generierten bereits reproduzierbare Messdaten und zeigten darüber hinaus eine gute Funktionalität des Geräts an. Zudem ist beim Einsatz des EZ7900 eine bessere Vergleichbarkeit mit dem Batchtest (von Hach Lange) gegeben, da dieser explizit für Messungen mit dem EZ7900 entwickelt wurde.

Die geplante Weiterführung des Projekts zur «Prüfung einer Online-Toxizitätsüberwachung von Zuflüssen aus Industrieabwasser auf kommunale ARA für die Praxis» zielt darauf ab, nun einen weiteren Online-Toxizitätsanalysator vertieft zu testen, um optimierte Empfehlungen für eine Anwendung in der Praxis zu ermöglichen.

9 Literaturverzeichnis

Blum, Diane J.W.; Speece, R. E. (1991): A Database of Chemical Toxicity to Environmental Bacteria and Its Use in Interspecies Comparisons and Correlations. In: *Research Journal WPCF* 63 (3).

Cai, Bijing; Xie, Li; Yang, Dianhai; Arcangeli, Jean-Pierre (2010): Toxicity evaluation and prediction of toxic chemicals on activated sludge system. In: *Journal of hazardous materials* 177 (1-3), S. 414–419. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.11.152.

Cancilla, D. A.; Baird, J. C.; Geis, S. W.; Corsi, S. R. (2003): Studies of the environmental fate and effect of aircraft deicing fluids: Detection of 5-methyl-1H-benzotriazole in the fathead minnow (*Pimephales promelas*). In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 22 (1), S. 134–140.

Carbajo, Jose B.; Perdigón-Melón, Jose A.; Petre, Alice L.; Rosal, Roberto; Letón, Pedro; García-Calvo, Eloy (2015): Personal care product preservatives: risk assessment and mixture toxicities with an industrial wastewater. In: *Water Research* 72, S. 174–185. DOI: 10.1016/j.watres.2014.12.040.

Förtsch, Gabi; Meinholz, Heinz (Hg.) (2014): Handbuch Betrieblicher Gewässerschutz. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden.

Klaus, Xenia; Langer, Miriam (2021): Einsatz von Biotests zur Beurteilung von Industrieabwasser. Übersichtsstudie. Bericht im Auftrag des BAFU, unveröffentlicht.

Klečka, G. M.; Landi, L. P.; Bodner, K. M. (1985): Evaluation of the OECD activated sludge, respiration inhibition test. In: *Chemosphere* 14 (9), S. 1239–1251. DOI: 10.1016/0045-6535(85)90145-6.

LAR Process Analysers AG (2014): BioMonitor® - Kontinuierliches Kurzzeit-BSB-Messgerät. Benutzerhandbuch. Bio-06D3714. Hg. v. LAR Process Analysers AG. Berlin.

LAR Process Analysers AG (2021): BioMonitor® - Kurzzeit-Überwachung von biologischen Klärprozessen. Broschüre. Online verfügbar unter https://www.lar.com/wp-content/uploads/2020/05/BioMonitor®_BM-4D1518_web.pdf, zuletzt geprüft am 04.11.2021.

Orvos, David R.; Versteeg, Donald J.; Inauen, Josef; Capdevielle, Marie; Rothenstein, Arthur; Cunningham, Virginia (2002): Aquatic toxicity of triclosan. In: *Environmental Toxicology and Chemistry* 21 (7).

Reineke, Walter; Schlömann, Michael (Hg.) (2020): Umweltmikrobiologie. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.

Reteuna, C.; Vasseur, P.; Cabridenc, R.; Lepailleur, H. (1986): Comparison of respiration and luminescent tests in bacterial toxicity assessment. In: *Environ. Toxicol. Water Qual.* 1 (2), S. 159–168. DOI: 10.1002/tox.2540010203.

Strotmann, Uwe; Pastor Flores, Daniel; Konrad, Odorico; Gendig, Cornelia (2020): Bacterial Toxicity Testing: Modification and Evaluation of the Luminescent Bacteria Test and the Respiration Inhibition Test. In: *Processes* 8 (11), S. 1349. DOI: 10.3390/pr8111349.

Sun, B.; Nirmalakhandan, N.; Hall, E.; Wang, X. H.; Prakash, J.; Maynes, R. (1994): Estimating Toxicity of Organic Chemicals to Activated-Sludge Microorganisms. In: *Journal of environmental engineering* 120 (6), S. 1459–1469. DOI: 10.1061/(ASCE)0733-9372(1994)120:6(1459).

Vieno, Niina; Sillanpää, Mika (2014): Fate of diclofenac in municipal wastewater treatment plant - a review. In: *Environment international* 69, S. 28–39. DOI: 10.1016/j.envint.2014.03.021.

Vítěz, Tomáš; Vítězová, Monika; Nováčková, Markéta; Kushkevych, Ivan (2020): Activated Sludge Respiration Activity Inhibition Caused by Mobile Toilet Chemicals. In: *Processes* 8 (5), S. 598. DOI: 10.3390/pr8050598.

Wunderlin, Pascal; Gulde, Rebekka (2021): Situationsanalyse «Stoffeinträge aus Industrie und Gewerbe in Gewässer». Bericht in Arbeit, unveröffentlicht. Unter Mitarbeit von Saskia Zimmermann-Steffens. Hg. v. Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA). Glattbrugg.

Yao, Yanlai; Guan, Jian; Tang, Peng; Jiao, Huipeng; Lin, Cheng; Wang, Jingjing et al. (2010): Assessment of toxicity of tetrahydrofuran on the microbial community in activated sludge. In: *Bioresource technology* 101 (14), S. 5213–5221. DOI: 10.1016/j.biortech.2010.02.051.

Yuan, Ye; Yu, Yin; Xi, Hongbo; Zhou, Yuexi; He, Xuwen (2019): Comparison of four test methods for toxicity evaluation of typical toxicants in petrochemical wastewater on activated sludge. In: *The Science of the total environment* 685, S. 273–279. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2019.05.389.

Anhang

Auswahl Einzelsubstanzen

| Nr. | Substanz | Beschreibung | Referenz(en) | EC50/IC50 oder genereller Effekt sichtbar |
|--------------------------------|---|--|---|---|
| 1. Prioritätsstufe | | | | |
| 3,5-Dichlorophenol | Referenzsubstanz in Biotests | Blum und Speece 1991 Yuan et al. 2019 Reteuna et al. 1986 Strotmann et al. 2020 | IC50 = 3 mg/l (Nitrifikanten) IC50 = 2 – 25 mg/l IC50 = 9 – 12 mg/l (Belebtschlamm) IC50= 6.5 mg/l (Belebtschlamm) | |
| 2-Nitrophenol 4-Nitrophenol | Verschiedene Verwendungszwecke, nitrifikantentoxisch | Blum und Speece 1991 Blum und Speece 1991 | IC50 = 11 mg/l (Heterotrophe & Nitrifikanten) IC50 = 160 mg/l (Heterotrophe) | |
| | | | | |
| Bronopol | Biozid, Konservierungsmittel | Carbajo et al. 2015 Vítěz et al. 2020 | EC50 = 20 mg/l EC20 = 2 mg/l (2.5 h) EC20 = 20 mg/l (30 min) >0.05 mM | |
| 4-Bromophenol | nitrifikantentoxisch | Blum und Speece 1991 | IC50 = 0.83 (Nitrifikanten) IC50 = 120 (Heterotrophe) | |
| 2. Prioritätsstufe | | | | |
| Triclosan | Biozid, Konservierungsmittel, v.a. nitrifikantentoxisch | Orvos et al. 2002 Ciba Specialty Chemicals 2007; Ciba-Geigy Ltd. 1990 | 20 mg/l (basierend auf Median Sauerstoffverbrauch 3h) EC50 = 11 bzw. 20 mg/l (3 h) | |
| Tetrahydrofuran | Lösungsmittel, industriell relevant | Yao et al. 2010 Echa | 160 mM IC50 = 460 mg/l | |
| Pentachlorethan | Lösungsmittel, industriell relevant, nitrifikantentoxisch | Blum und Speece 1991 | IC50 (Nitrifikanten) = 0.63 mg/l | |
| Xylen | Lösungsmittel, wassergefährdend, umweltrelevant | Cai et al. 2010; Echa | IC50 = 45 mg/l (30 min) EC50 = 96 mg/l | |

| | | | |
|----------------------|--|--|------------------------------------|
| Toluen | Lösungsmittel, industrierelevant | Cai et al. 2010; Blum und Speece 1991 | IC50 = 120 mg/l IC50 = 110 mg/l |
| Heptan | Lösungsmittel, industrierelevant, wassergefährdend | Sun et al. 1994 | IC50 = 47 mg/l IC50 = 58 mg/l |
| 1,4-Dichlorbenzol | Lösungsmittel, Edukt diverse Verwendungszwecke, industrierelevant | Sun et al. 1994 | IC50 = 14 mg/l |
| Formaldehyd | Wichtiger organischer Grundstoff, industrierelevant | Klečka et al. 1985; Vítěz et al. 2020 | EC50 = 19 mg/l (3h) >1 mM |
| 5-Methylbenzotriazol | Korrosionsschutzmittel, industrierelevant, umweltrelevant | Cancilla et al. 2003 | EC50 = 4.25 mg/l (Microtox) |

Anleitung Respirationshemm-Batchtest nach der EZ-TOX-Methode



Toxizitätsbestimmung durch Messung der Sauerstoff-Zehrung im Belebtschlamm (EZ-TOX-Methode)

Messmethode:

Bestimmung der Respirationsrate im Belebtschlamm mittels Messung der Sauerstoffzehrung in situ über einen LDO Sauerstoffsensor. Der Toxizitätsindex (% Hemmung) wird über die Respirationsrate der Referenz in Bezug auf das Substrat berechnet. Diese Methode wird eingesetzt, um die Verwendung des Online-Toxizitäts-Analysator EZ7900 vorabzuklären.

Messvorrichtung:

- HQ 1130 portables Sauerstoff Messgerät mit LDO Sauerstoffsonde (#LEV015.98.11301)
- Magnetrührer mit Rührstab (# SAM7)
- Aquarium Luftpumpe (LZC901)
- Becherglas 100 ml hoch.

Messdurchführung:

- Probenahme Belebtschlamm, Rücklaufschlamm. 250 ml, Gefäss sollte mit Deckel luftdicht abschliessbar sein. Probe bis Oberkante Gefäss einfüllen.
- Probenahme Substrat; Abwasserprobe. 250 ml; Gefäss sollte mit Deckel luftdicht abschliessbar sein. Probe bis Oberkante Gefäss einfüllen.
- Die Messung sollte so zeitnah wie möglich durchgeführt werden.

Teilmessung 1: Referenzmessung, Bestimmung der Respirationsrate des Schlammes

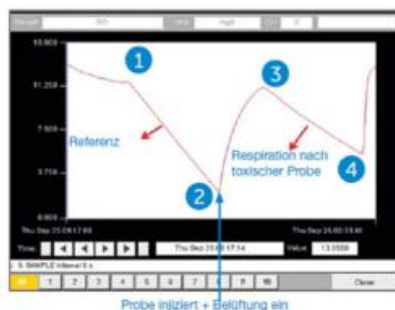
- 35 ml homogenisierter Schlamm in 100 ml BG hoch geben. Die Probe wird mittels Magnetrührstab gerührt; 100 U/min
- 3 ml Nährlösung (Acetat- / Formiat- Gemisch, siehe Anhang) zu pipettieren
- 4 min Pumpe für Belüftung einschalten, unter gleichzeitigem Rühren des Belebtschlammes
- Sauerstoffsonde einführen. Medium sollte 100% Sauerstoffsättigung aufweisen (8-10mg/l O₂)
- Nach Erreichen der Sauerstoffsättigung Belüftung abstellen
- Beginn der Aufzeichnung der Sauerstoffkonzentration (=M1)
- Messintervall 15 Sekunden bei einer Dauer von 2 Minuten.
- Aufzeichnung der Sauerstoffkonzentration nach 2 Minuten (=M2)
- Berechnung der Respirationsrate 1 (REF): $(M1-M2)/120 \cdot 3600 \text{ mg/(lh)}$

Teilmessung 2: Toxizitätsanalyse

- 10 ml Probe in vorgelegten Schlamm geben & 3 ml Nährlösung zu pipettieren
- 4 min Pumpe für Belüftung einschalten, unter gleichzeitigem Rühren des Belebtschlammes
- Sauerstoffsonde einführen. Medium sollte 100% Sauerstoffsättigung aufweisen (8-10mg/l O₂)
- Nach Erreichen der Sauerstoffsättigung Belüftung abstellen
- Beginn der Aufzeichnung der Sauerstoffkonzentration (=M3)
- Messintervall 15 Sekunden bei einer Dauer von 2 Minuten.
- Aufzeichnung der Sauerstoffkonzentration nach 2 Minuten (=M4)
- Berechnung der Respirationsrate 2 (TOX): $(M3-M4)/120 \cdot 3600 \text{ mg/(lh)}$

Berechnung der Toxizitätsrate (% Hemmung)

$$\text{Hemmung (\% der Atmung)} = 100 - (\text{Resp 2} / \text{Resp 1}) * 100$$



Berechnung Nr. 1 (Referenzwert)

$$\text{Respirationsrate REF} = (\text{Sauerstoff 1} - \text{Sauerstoff 2}) / \text{Zeit}$$

Berechnung Nr. 2 (Toxische Respirationsrate)

$$\text{Respirationsrate TOX} = (\text{Sauerstoff 3} - \text{Sauerstoff 4}) / \text{Zeit}$$

Berechnung Nr. 3 (Endergebnis)

$$\text{Toxizitätsindex (\% Hemmung)} = \text{R.R. TOX} / \text{R.R. REF}$$

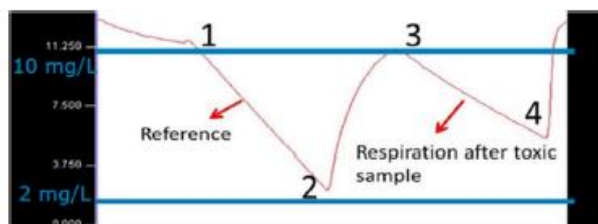
Ablauf einer Messung

- Der Belebtschlamm und das Zulaufabwasser werden automatisch gefiltert
- Der Analysator belüftet den Schlamm und fügt Nährstoffpuffer hinzu
- Die Belüftung wird beendet, und der O₂-Verbrauch im Schlamm wird gemessen
- Die Respirationsrate für „gesunden“ Schlamm wird berechnet

Toxizitätsmessung

- Der Abwasserzulauf wird dem Behälter hinzugefügt und es wird belüftet
- Die Belüftung wird beendet, Nährstoffpuffer wird hinzugefügt, und der zweite O₂-Verbrauchswert wird gemessen
- Die Respirationsrate für die Abwasserprobe wird berechnet
- Berechnung der Respirationsrate und des Toxizitätsindex
- Filter, Analysator und O₂-Sonde werden automatisch gespült und gereinigt

Anmerkung: Negative Hemmungen führen dazu, dass Bestandteile im Abwasser eine höhere Atmung bewirken als die bei der Analyse zugesetzte Standardnährstoffe im Schlamm und in der Nährlösung. In diesem Fall liegt keine Toxizität vor. Eine modifizierte Nährlösung, die der Probenmatrix entspricht, könnte verwendet werden.



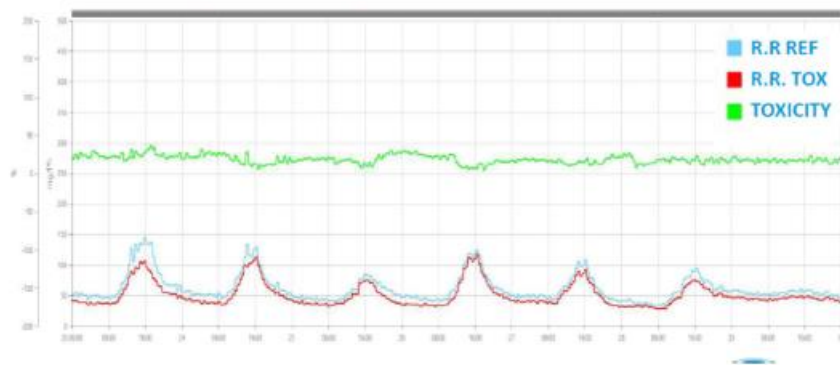
Oxygen concentration = Sauerstoffsättigung 1,3 zu niedrig

- Ideal 8 -10 mg/L DO

- Soll Belüftung überprüft werden und wenn es nötig ist, Magnetrührer ersetzen
- Soll LDO-Sensor überprüft werden

Oxygen concentration = Sauerstoffsättigung 2,4 zu niedrig
< 2 mg/L:
→ Belebtschlamm sollte verdünnt werden
Max Ra (mg/(L*h)) sollte bei 100-200 mg/(L*h) liegen.

Usual monitoring of their biological activity



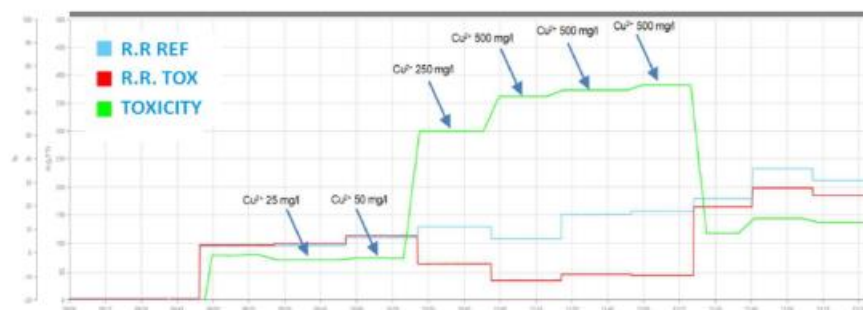
Beispiel einer Validierung der Methode mit Cu⁺

1 g/L Cu⁺ solution connected to the sample line should give an inhibition of 50 –100 %

TABLE II. COMPARISON OF THE RESPIRATION INHIBITION EFFECTS OF DIFFERENT METALS ON ACTIVATED SLUDGE BIOMASS

| Toxicant | Dosage of metals causing inhibition in [%] | | | | | | | |
|----------|--|--------------|------------|--------------|-----------|--------------|-----------|--------------|
| | 4000 [mg/l] | | 500 [mg/l] | | 50 [mg/l] | | 10 [mg/l] | |
| | Ostrava | Hermanice II | Ostrava | Hermanice II | Ostrava | Hermanice II | Ostrava | Hermanice II |
| Cu | 89 | 73 | 48 | 55 | 1 | 7 | 0 | 2 |
| Cd | 76 | 75 | 45 | 54 | 5 | 19 | 2 | 6 |
| Ni | 47 | 60 | 31 | 39 | 13 | 17 | 5 | 3 |
| Cr | 93 | 97 | 91 | 91 | 79 | 55 | 52 | 17 |

Toxiquant tested : Cu₂SO₄



3.3 Nutrient solution

| Products | Formula | MW (g/mol) | CAS No. | 1 litre solution |
|-------------------|---------------|------------|------------|------------------|
| Sodium acetate | $C_2H_3NaO_2$ | 82.03 | 127-09-3 | 20 g |
| Sodium formate | $CHNaO_2$ | 68.01 | 141-53-7 | 20 g |
| Sodium propionate | $C_3H_5NaO_2$ | 96.06 | 137-40-6 | 20 g |
| Ammonium chloride | NH_4Cl | 53.49 | 12125-02-9 | 7.64 g |



Labor-TOX-Ausrüstung

MS; August 2021