

3.2 Durchführung der Laborversuche

Die Laborversuche im Batch-Verfahren (Kapitel 3.2.1 bis 3.2.3) wurden jeweils mit einem Biostat[®] M oder einem Biostat[®] B Fermenter der Firma B. Braun Biotech International GmbH (Melsungen) durchgeführt. Die Fermenter verfügen über ein thermostatisierbares Reaktionsgefäß von 1,5 bzw. 5 l Volumen, eine automatische Regelung des pH-Wertes und der Sauerstoffkonzentration sowie Rührer. Tabelle 3-2 gibt Aufschluß über den Einsatz der beiden Fermenter bei den verschiedenen Versuchen. Die Versuchsbedingungen der Batch-Experimente sind in Tabelle 3-3 zusammengefaßt. Als Schlammzulauf kamen bei allen Batch-Versuchen Schlämme aus großtechnischen Kläranlagen zum Einsatz.

Tabelle 3-2: Übersicht über die Laborversuche im Batch-Verfahren

Versuch	Experimentart	verwendeter Fermenter
aerob-thermophil	Batch, statisch	Biostat [®] M
aerob-psychrophil	Batch, statisch	Biostat [®] B
anaerob-mesophil	Batch, semi-statisch	Biostat [®] B

Tabelle 3-3: Übersicht über die Versuchsbedingungen der Batch-Experimente

	aerob		anaerob
	thermophil	psychrophil	mesophil
Versuchsart	statisch	statisch	semi-statisch
Versuchsdauer (d)	4	33	80 (43 + 37)*
Probenvolumen (ml)	250	350	300
Temperatur (°C)	55	18,1 – 24,7	33
Sauerstoffgehalt (mg · l ⁻¹)	≥ 2	≥ 2	0
pH-Wert	ungeregelt	ungeregelt	automatisch ≥ 6,9

* 43 d Einfahrphase unter Zufuhr von undotiertem Schlamm, anschließend 37 d Abbauersuch unter Zufuhr von dotiertem Schlamm

Die Versuche zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung wurden unter Verwendung von Laborkläranlagen des Typs Behrotest[®] KLD4 (Behr, Düsseldorf) und in Anlehnung an DIN EN ISO 11733^[451] bzw. OECD 303A^[452] durchgeführt (Kapitel 3.2.4).

Tabelle 3-4 gibt einen Überblick über die Hintergrundbelastung der eingesetzten Rohschlämme sowie die jeweilige Dotierung mit BPA. Die Anzahl der Probenahmen für die Schadstoffanalytik während der Versuche wurde durch das zur Verfügung stehende

Gesamtvolumen des jeweiligen Reaktors und das für die Analytik notwendige Proben-
volumen bestimmt. Alle Glasgeräte, die für mit der Schadstoffanalytik in Zusammen-
hang stehende Aufbauten und Tätigkeiten benutzt wurden, wurden zuvor mit Dimethyl-
dichlorsilan → silanisiert (verändert nach AERNI ^[453]), um die Adsorption an die Glas-
oberflächen zu minimieren.

**Tabelle 3-4: Bisphenol A-Hintergrundbelastungen der für die Laborversuche eingesetz-
ten Klärschlämme und nominale Dotierungskonzentrationen**

aerob / Batch				simultan-aerob		anaerob / Batch	
psychrophil		thermophil		psychrophil		mesophil	
(mg · kg ⁻¹ TR)		(mg · l ⁻¹)		(µg · l ⁻¹)		(mg · kg ⁻¹ TR)	
Hintergr.	Dotierung	Hintergr.	Dotierung	Dotierung Versuche m1 & m2	Dotierung Versuche b1 & b2	Hintergr.	Dotierung
0,21	-	0,074	0,1 *	1	10	0,43 – 0,78	0,4 – 0,5

* entspricht 2 mg · kg⁻¹ TR bei 5 % TR; Hintergr.: Hintergrundbelastung; TR: Trockenrückstand

3.2.1 Anaerob-mesophile Schlammbehandlung

Der Versuch zur anaerob-mesophilen Schlammbehandlung erfolgte mit Rohschlamm
der kommunalen Kläranlage Nr. 20 (Kapitel 3.1.1). Abbildung 8-1 im Anhang zeigt ein
Verfahrensschema der gesamten Anlage. Mittelwerte wichtiger Betriebsparameter sind
Tabelle 8-23 im Anhang zu entnehmen. Alle Schlämme wurden als Tagesstichproben
entnommen, jeweils nach ca. 14 Tagen wurde eine neue Charge Schlamm von der Klär-
anlage abgezogen. Die Probenahme erfolgte mittels Kunststoffeimern und -trichtern.
Der Versuch erfolgte im semi-statischen Verfahren und mit einem Laborfermentations-
system Biostat[®] B, das an die speziellen Anforderungen des Versuchs angepaßt wurde
(Abbildung 3-2).

Der Laborfermenter Biostat[®] B besteht aus einem Steuergerät, das sämtliche Meß- und
Regeleinrichtungen enthält, sowie einem Kulturgefäß mit 5 l Reaktionsvolumen. Das
Steuergerät dient der Kontrolle von Temperatur, Schaumbildung, Füllniveau, pH-Wert
und Sauerstoffpartialdruck. Außerdem sind Funktionen zum Kalibrieren der Elektroden
und der integrierten Pumpen sowie Anschlußmöglichkeiten für externe Datenverarbei-
tungs- bzw. -ausgabegeräte vorhanden. Das Kulturgefäß besteht aus doppelwandigem
Borsilicatglas und besitzt einen Rundboden. Die Temperierung erfolgt über den außen-
liegenden Doppelmantel. Im Edelstahldeckel befinden sich das Rührwerk mit abnehm-

barem Motor, die Elektroden für die Messung von pH-Wert, Sauerstoffpartialdruck (Mettler-Toledo, Gießen) und Temperatur, der Abluftkühler, Anschlußoliven für Korrekturmittel sowie diverse Deckeldurchgänge für den Einbau von Zugabe- bzw. Entnahmerohren, Impfstutzen usw. Im Versuchsaufbau kamen ausschließlich Edelstahl, Viton[®]-Schläuche (Merck, Darmstadt) und gasdichte Tygon[®]-Schläuche (Norton, Saint-Gobain, F) zum Einsatz.

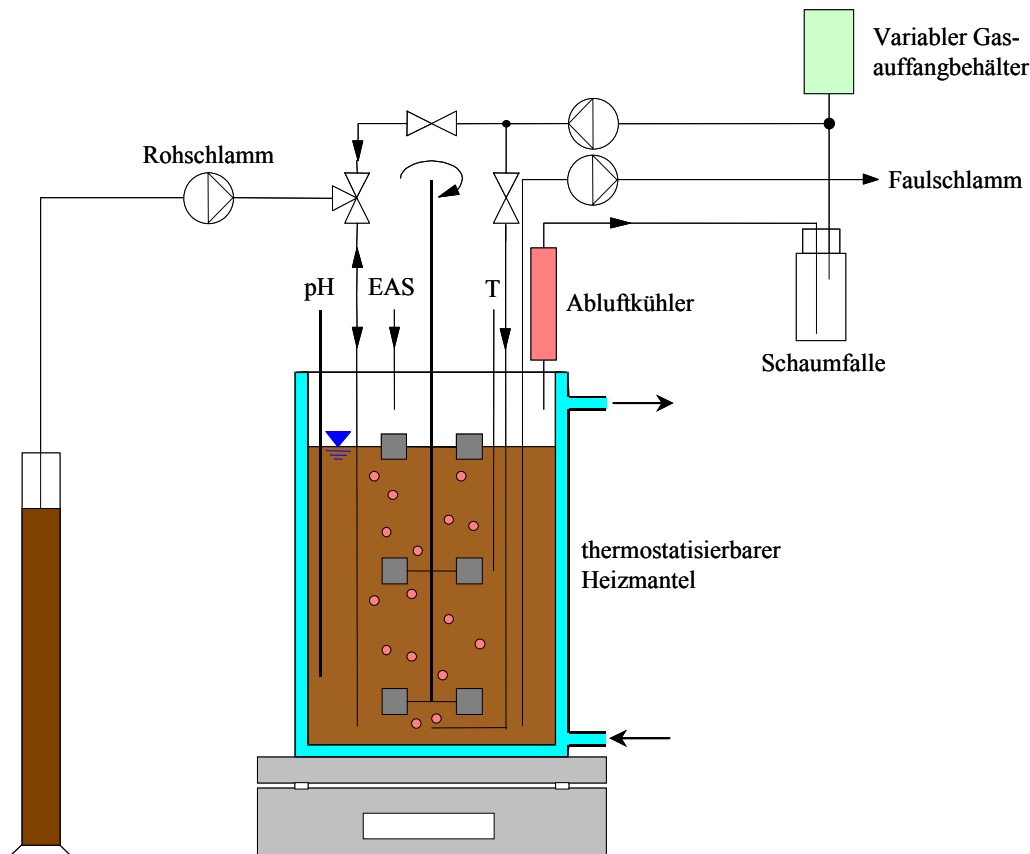


Abbildung 3-2: Schematischer Aufbau des semi-statischen Batch-Versuches bei anaerob-mesophilen Bedingungen

EAS: endokrin aktive Substanz = Zielanalyt/en, hier Bisphenol A; T: Temperaturmeßsonde; pH: pH-Wert-Meßelektrode

Der 43 Tage währenden Einfahrphase zur Etablierung eines stabilen Faulprozesses folgten 37 Tage Abbauersuch mit zusätzlich mit BPA dotiertem Klärschlamm. Einmal täglich wurden dem Reaktor 300 ml Schlamm zugeführt. Die Probenahme erfolgte an fünf Tagen pro Woche und betrug 300 oder 600 ml (wöchentlich 2.100 ml; Anhang, Tabelle 8-24). Die mittlere hydraulische Aufenthaltszeit betrug somit 16,7 d. Das Schlammvolumen wurde ständig mit $120 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ gerührt (während der Probenahmen mit $200 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$), pH-Wert und Temperatur wurden automatisch konstant auf $\geq 6,9$ bzw. $33 \text{ }^\circ\text{C}$ gehalten. Zur Kontrolle der Versuchsbedingungen wurden täglich der

pH-Wert, zweimal wöchentlich die Ammoniumstickstoffkonzentration und der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC), viermal wöchentlich der TR und der organische Anteil des TR (oTR) sowie unregelmäßig der Biochemische Sauerstoffbedarf (BSB₅) überprüft. Die Einzelwerte der Begleitparameter können Tabelle 8-23 und Tabelle 8-35 im Anhang entnommen werden. Zur gravimetrischen Kontrolle der Schlamm Masse im Reaktor wurde dieser (ohne Steuergerät) auf eine Laborwaage (BP 34, Sartorius AG, Göttingen) gestellt. Eine Schutzhaube gewährleistete ständigen Lichtabschluß, da die Faulung bei Lichteinfall zum Erliegen kommt^[12].

Die Probenahmen erfolgten mittels einer Schlauchpumpe (Watson Marlow 101 U, Falmouth Cornwall, GB). Das Faulgas wurde zur Unterstützung der Schlamm durchmischung und zur Prozeßstabilisierung mittels einer Membranpumpe (M2K3, Schego, Offenbach) im Kreislauf geführt. Die Messungen in der Abbauphase erfolgten ab Tag 46 alle drei bzw. vier Tage (Anhang, Tabelle 8-37). Probenahme- und Meßregime waren durch das für die Analytik jeweils erforderliche Mindestprobevolumen bestimmt.

Der während der Abbauphase des Versuches eingesetzte Schlamm wurde im Labor aus Primär- und Überschussschlamm der KA 20 im Verhältnis 2:1 gemischt. Der Mischschlamm (MS) hatte im Verlaufe des Versuches im Mittel einen DOC von $\sim 1.100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, einen pH-Wert von $\sim 6,3$, einen TR von 5,1 M.-% und einen oTR von 57 % (Tabelle 3-5).

Tabelle 3-5: Meßwerte Begleitparameter eingesetzter Mischschlamm, anaerob-mesophile Schlammbehandlung, Laborversuch

eingesetzter Mischschlamm							
	TR (%)	GR (%)	oTR (%)	NH ₄ -N (mg · l ⁻¹)	DOC (mg · l ⁻¹)	BSB ₅ (mg · l ⁻¹)	pH
MIN	4,5	2,3	49,6	110,0	934,3	8.003	6,07
MAX	5,7	3,4	64,5	206,5	1.276	14.780	6,83
MEAN	5,1	2,9	57,0	160,8	1.097	10.119	6,33
MED	5,3	3,1	60,9	172,2	1.089	8.925	6,28
N	11	11	11	9	9	6	26
STABW	0,46	0,48	5,94	34,4	111,4	2.735	0,15
KONF	0,27	0,28	3,51	22,5	72,8	2.189	0,06

Batch-Verfahren, semi-statisch, Tage 44 bis 80 (Abbauversuchsphase);

BSB₅: Biochemischer Sauerstoffbedarf (5 d); DOC: dissolved organic carbon; GR: Glührückstand;

NH₄-N: Ammoniumstickstoff; oTR: organischer Trockenrückstand; TR: Trockenrückstand

Aufgrund der relativ geringen Eigenbelastung des eingesetzten Schlammes mit BPA in Höhe von $0,43 - 0,78 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ wurde BPA mit $0,4 - 0,5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ TR}$ zudosiert (Tabelle 3-4, Anhang Tabelle 8-37). In diesem Versuch wurde gleichzeitig die Elimination von Nonylphenol und Octylphenol sowie – wie bei BPA nach zusätzlicher Dotierung – von 17β -Estradiol, 17α -Ethinylestradiol und Mestranol untersucht ^[51,454].

3.2.2 *Aerob-psychrophile Schlammbehandlung*

Der Laborversuch zur aerob-psychrophilen Schlammbehandlung wurde bei statischen Bedingungen in einem Batch-Reaktor vom Typ Biostat[®] B (Kapitel 3.2.1) durchgeführt, wie es in Abbildung 3-3 schematisch dargestellt ist.

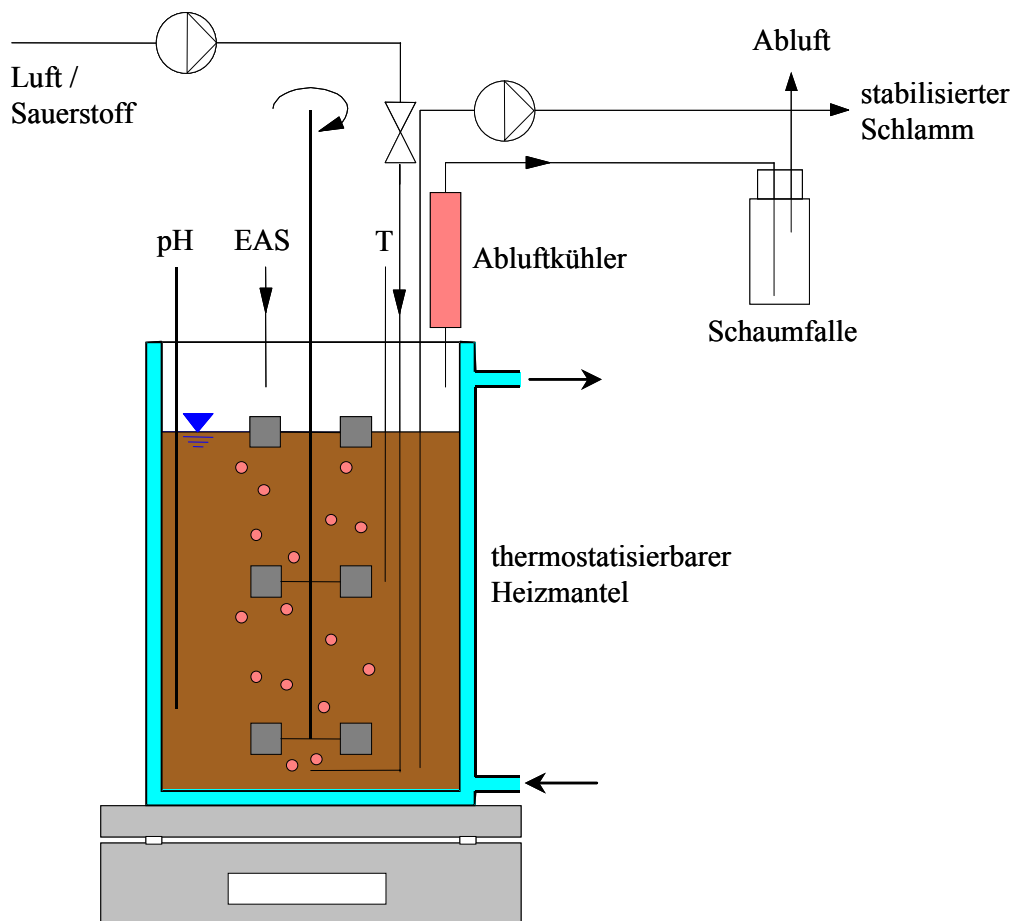


Abbildung 3-3: Schematischer Aufbau und Durchführung der psychrophilen und thermophilen, aeroben statischen Batch-Versuche

EWS: endokrin wirksame Substanz = Zielanalyt/en, hier Bisphenol A;
T: Temperaturmesssonde; pH: pH-Wert-Meßelektrode

Die Begasungseinheit wurde über einen Kompressor (JUN AIR A/S 6-M, Nørresundby, DK) mit Umgebungsluft versorgt. Die Drehzahl wurde mit $150 \text{ U} \cdot \text{min}^{-1}$ konstant bei dem niedrigsten Wert gehalten, der eine komplette Umwälzung garantierte. Der

pH-Wert wurde nicht reguliert. Sauerstoffpartialdruck, pH-Wert, Temperatur und Drehzahl wurden einmal täglich abgelesen und protokolliert.

Die Proben von jeweils 350 ml wurden über eine Schlauchpumpe (Watson Marlow 101 U, Falmouth Cornwall, GB) am Probenahmerohr entnommen. Der eingesetzte Schlamm stammte aus einer örtlichen kommunalen Kläranlage (Nr. 21) und wies vor der Eindickung auf ~ 5 % TR einen TR-Gehalt von 2,58 %, einen oTR-Gehalt von 73 %, einen pH-Wert von 6,65, einen TOC von 38,7 %, einen Chemischen Sauerstoffbedarf (CSB) von $27.000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, einen BSB₅ von $10.020 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, einen DOC von $372 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ und eine Hintergrundbelastung mit BPA von $0,21 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR auf. Es erfolgte keine zusätzliche BPA-Dotierung.

3.2.3 *Aerob-thermophile Schlammbehandlung*

Der Versuch zur aerob-thermophilen Klärschlammbehandlung wurde als statischer Batch-Versuch ebenfalls nach dem in Abbildung 3-3 vereinfacht dargestellten Ablauf durchgeführt, allerdings mit einem Biostat[®] M Reaktor. Das Reaktionsvolumen des Fermenters beträgt 1,5 l, zur Kühlung wurde die Basiseinheit über ein Auslaufventil an die Trinkwasserversorgung angeschlossen. Das Kulturgefäß besteht aus doppelwandigem Glas, im Zwischenraum zirkuliert Wasser zur Regelung der Temperatur. Deckel und darin integrierte Buchsen für Meß- und Regeleinheiten bestehen aus Edelstahl. Sauerstoffpartialdruck (Ingold, Mettler-Toledo, Gießen), Temperatur und Drehzahl wurden mittels der geräteinternen Elektroden erfaßt und automatisch konstant gehalten. Die Begasungseinheit wurde über einen Druckminderer wahlweise mit einer 50 l-Sauerstoffdruckgasflasche oder einem Kompressor (JUN AIR A/S 6-M, Nørresundby, Dänemark) für Umgebungsluft verbunden.

Als Zulauf kam ein – leicht eingedicktes – 2:1-Gemisch aus Primärschlamm und Überschussschlamm aus der Kläranlage 20 zum Einsatz. Aus Primärschlamm mit 2,74 % TR bzw. 76 % oTR und Überschussschlamm mit 1,27 % TR bzw. 63 % oTR wurde unter Eindickung ein Mischschlamm (MS) mit 5,17 % TR und 70 % oTR hergestellt. Täglich wurden 250 ml Probe entnommen. Der Schlamm wurde mit BPA in Höhe von $2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ dotiert (Tabelle 3-4). Der Reaktor wurde mit 1,2 l Schlamm befüllt.

3.2.4 *Simultan-aerobe Schlammstabilisierung*

Unter Verwendung von Laborkläranlagen des Typs Behrotest[®] KLD4 (Behr, Düsseldorf) wurden Abbauprobungen durchgeführt, die eine simultan-aerobe Klärschlammstabilisierung simulierten. Die Versuchsdurchführung erfolgte in Anlehnung an die Vorschriften DIN EN ISO 11733^[451] bzw. OECD 303A^[452].

Jeder Versuchsaufbau bestand im wesentlichen aus dem bei 4 °C gelagerten Tank für die Nährlösung, in der ebenfalls die Zielsubstanzen gelöst wurden, dem Trinkwasserzuleitungssystem und einer Laborkläranlage, die wiederum je einen anoxischen und aeroben Reaktor (je V = 3 l), ein Nachklärbecken (V = 2 l), Kreisläufe für Rücklaufschlamm und interne Nitratrezirkulation, eine Sauerstoffversorgung für das Nitrifikationsbecken, Rührer, Meßsonden und Pumpen umfaßt (Abbildung 3-4). Die Anlagen wurden mit belebtem Schlamm einer kommunalen Kläranlage befüllt und anschließend über mehrere Wochen bis Monate eingefahren, bis sie stabil funktionierten.

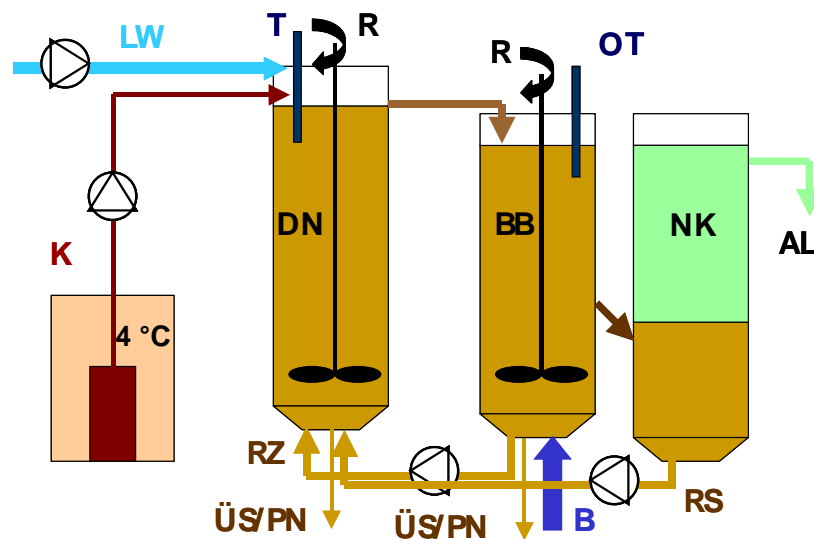


Abbildung 3-4: Schematische Darstellung der verwendeten Laborkläranlagen sowie der Durchführung der Versuche zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung

AL: Ablauf; B: Belüftung; DN: Denitrifikationsstufe; K: konzentrierte Nährlösung mit Zielsubstanz; LW: Leitungswasser; NI: Nitrifikationsstufe; NK: Nachklärung; OT: Sauerstoff- und Temperaturmeßsonde; PN: Probenahme; R: Rührer; RS: Rücklaufschlamm; RZ: Rezirkulation; T: Temperatursonde; ÜS: Überschussschlamm

Trinkwasser und Nährlösung (Zusammensetzung s. Anhang, Tabelle 8-26) inkl. Zielsubstanz wurden bei einem nominalen Gesamtzufluß von $0,5 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ separat in das Denitrifikationsbecken eingeleitet. Die Schlammsuspension fließt aus dem Denitrifikationsbecken per Überlauf in das Nitrifikationsbecken, weiter in das Nachklärbecken und

der Überstand schließlich durch den Ablauf. Das Reaktorvolumen sowohl der Denitrifikations- als auch der Nitrifikationsstufe wurden durch Rühren ständig vollständig durchmischt. Belebter Schlamm (Rezirkulation, nominal $1,0 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) und Rücklaufschlamm (nominal $0,6 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$) wurden in geschlossenen Kreisläufen in das Denitrifikationsbecken zurückgeleitet. Es wurden je zwei Versuche zeitgleich durchgeführt, die aus demselben Nährlösungsvorrat und derselben Wasserleitung gespeist wurden, sonst jedoch nicht miteinander verkoppelt waren. Das bedeutet insbesondere, daß kein wechselseitiger Austausch von belebtem Schlamm stattfand.

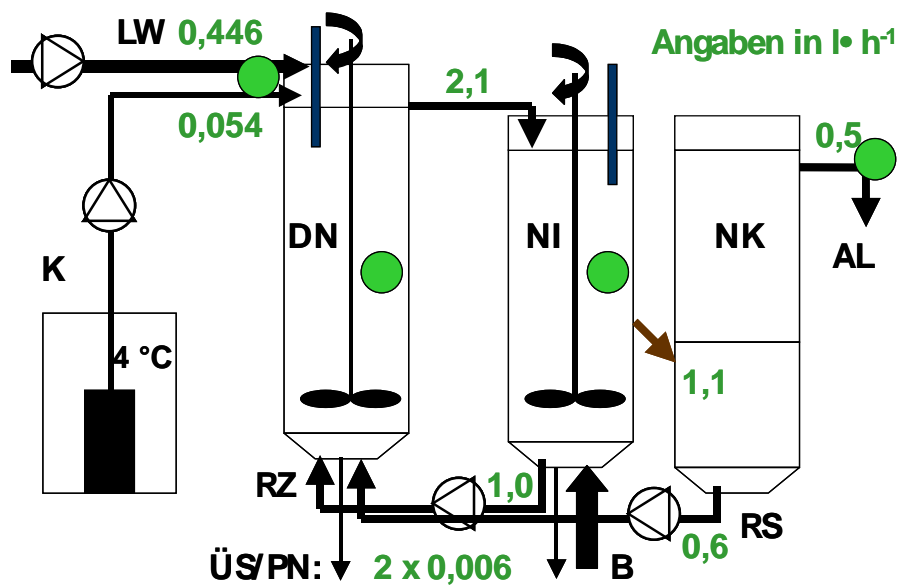


Abbildung 3-5: Nominale Volumenströme und Probenahmestellen bei den Versuchen zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung

AL: Ablauf; B: Belüftung; DN: Denitrifikationsstufe; K: konzentrierte Nährlösung mit Zielsubstanz; LW: Leitungswasser; NI: Nitrifikationsstufe; NK: Nachklärung; PN: Probenahme; R: Rührer; RS: Rücklaufschlamm; RZ: Rezirkulation; T: Temperatursonde; ÜS: Überschussschlamm

Die für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung laut DIN EN ISO 11733 ^[451] bzw. OECD-Richtlinie 303A ^[452] einzuhaltenden Werte sind in Tabelle 3-6 zusammengestellt. Neben den Konzentrationen der Zielsubstanzen, in wässriger und ggf. fester Phase, wurden zu Beginn jeder Probenahme TR, DOC, CSB, pH-Wert, Leitfähigkeit sowie die Nitrat-, Nitrit- und Ammoniumstickstoffkonzentrationen ermittelt. Die Raumtemperatur und die Temperatur im Nitrifikationsbecken wurden täglich mindestens einmal gemessen. Volumenströme wurden mindestens wöchentlich ermittelt, indem der Strom für 30 min in eine Flasche umgeleitet und die Differenz der Massen der unbefüllten und befüllten Flasche per Waage bestimmt wurde (Annahme: Dichte der Flüssigkeit

$1 \text{ kg} \cdot \text{l}^{-1}$). Der Sauerstoffgehalt im Nitrifikationsbecken wurde ständig gemessen und automatisch zwischen 2 und $4 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$ geregelt.

Tabelle 3-6: Richtwerte für eine erfolgreiche Versuchsdurchführung zur simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung nach OECD-Richtlinie 303A bzw. DIN EN ISO 11733

Parameter	Richtwert
CSB- und DOC-Elimination	$> 80 \%$
Elimination der Zielsubstanz	$> 90 \%$
Nitritstickstoffkonzentration im Ablauf	$< 0,61 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Ammoniumstickstoffkonzentration im Ablauf	$< 0,78 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Trockenrückstand im Nitrifikationsbecken	$\geq 2,5 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$ (DIN: 1 – 3)
pH-Wert im Denitrifikationsbecken	$7,5 \pm 0,5$
Konzentration an gelöstem molekularem Sauerstoff im Nitrifikationsbecken	$> 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
Temperatur in allen Becken	$18 - 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (DIN: 20 – 25)

CSB: Chemischer Sauerstoffbedarf; DOC: dissolved organic carbon

Da der BPA-Abbau in diesen Versuchen bei annähernd realistischen Konzentrationen untersucht werden sollte, mußte in einigen Punkten von den Vorgaben der Vorschriften abgewichen werden. Für die Quantifizierung der BPA-Konzentration im Feststoff wurde ca. 1 l Probe benötigt. Da die Entnahme dieses Probenvolumens pro Woche, jeweils aus Denitrifikations- und Nitrifikationsbecken, die maximal verkraftbare Belastung der Anlagen darstellte, konnten nur Wochenmischproben entnommen und deutlich weniger Meßwerte generiert werden als in der Vorschrift vorgesehen. Beprobt wurden pro Anlage der gemischte Zulauf aus Leitungswasser und Nährstofflösung, der Denitrifikationschlamm, der Nitrifikationsschlamm und der Ablauf. Aus fünf pro Woche entnommenen Proben von je $0,2 \text{ l}$ wurden Mischproben hergestellt. Bei den Versuchen b1 und b2 wurde die Begleitanalytik mit Teilvolumina dieser Proben durchgeführt, bei den Versuchen m1 und m2 wurden dafür pro Probenahmestelle weitere 50 ml Probe gezogen. Das durch die Probenahmen erzeugte Schlammalter betrug somit 21 bzw. 20 d.

Je ein Paar Versuche fand mit BPA bzw. einem Gemisch estrogener Stoffe als abzubauenen Zielsubstanzen statt. In den beiden Versuchen mit BPA als alleiniger Zielsubstanz (Versuche b 1 und b 2) betrug die Nominalkonzentration von BPA im Zulauf $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tabelle 3-4), in den beiden Versuchen mit Zufuhr eines Schadstoffgemisches (Versuche m 1 und m 2) betrug sie $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$. Das Schadstoffgemisch bestand außerdem aus je $1 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ E2, EE2, ME und OP sowie $10 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ NP ^[51,454].