

5.3 Eliminationsleistung bei abgekoppelter Klärschlammbehandlung

Sowohl bei der großtechnischen Schlammfäulung als auch im anaerob-mesophilen Laborexperiment wurde eine Zunahme der BPA-Konzentration in der Festphase des Schlammes während der Fäulung festgestellt. Die über die verschiedenen Verfahrensstufen (PS-ÜS-FS-ES) aufgestellten Profile der BPA-Konzentrationen im Schlamm weisen dabei in den meisten Fällen dieselbe grundsätzliche Charakteristik auf wie bei Nonylphenol und Octylphenol ^[51,454]. Die beprobte Kofermentationsanlage wies eine BPA-Anreicherung während des Anaerobprozesses um 142 % auf (Einfachbeprobung).

BPA ist unter anaeroben Bedingungen mikrobiell nicht abbaubar (Kapitel 2.3.3.1). Kommt es zu einer Freisetzung von BPA während der Fäulung, wird es sich wahrscheinlich im Faulschlamm anreichern. Auf dieser Basis gibt es mehrere Hypothesen für mögliche Ursachen der beobachteten Freisetzung und Akkumulation von BPA während der Klärschlammfäulung:

1. die Diffusion aus Kunststoffpartikeln, in denen das BPA als Monomer vorliegt (z. B. als Weichmacherzusatz oder Restmonomer) und aus denen es im Primärschlamm durch die verwendete Methode (Soxhlet/Methanol für 6 h) nicht extrahiert werden konnte.

Polycarbonate enthalten nach Herstellerangaben maximal 150 ppm BPA (Kapitel 2.3.6.1). Im anaerob-mesophilen Batch-Experiment befanden sich bei einer BPA-Konzentration von $\sim 2.500 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR (Anhang, Tabelle 8-37), 5 l Reaktorvolumen und 3,5 % TR (Anhang, Tabelle 8-34) $\sim 410 \mu\text{g}$ BPA im Faulschlamm. In 5 l Rohschlamm befanden sich nach der Dotierung bei einer BPA-Konzentration von $\sim 1.100 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR (Anhang, Tabelle 8-37) und 5 % TR (Anhang, Tabelle 8-25) $\sim 275 \mu\text{g}$ BPA. Etwa 135 μg BPA müßten aus 0,9 g Polycarbonat vollständig diffundiert und vollständig in die Festphase des Schlammes übergetreten sein. 0,36 M.-% des Schlammfeststoffes im Reaktor müßten dann aus PC bestanden haben. Polycarbonate haben ein Dichte von ca. $1,2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[64], d. h. $\sim 0,75 \text{ cm}^3$ des TR müßten aus PC bestanden haben. Die beobachtete mittlere Bildungsrate von 62 % liegt möglicherweise in der berechneten Größenordnung, wenn man beachtet, daß auch PVC und andere Kunststoffe BPA enthalten können (Kapitel 2.3.1). Geht man jedoch vom nach Herstellerangaben mittleren BPA-Gehalt in PC von 25 ppm aus (Kapitel 2.3.6.1), dann

müßten die 135 µg BPA aus 5,4 g bzw. 4,5 cm³ PC stammen. Ein solch enormer Anteil an PC im Feststoff erscheint jedoch kaum wahrscheinlich.

2. die Freisetzung von an organische Makromoleküle (Huminstoffe) gebundenem BPA, das im Rohschlamm nicht extrahierbar war oder das an die Huminstoffmatrix gebunden extrahiert wurde und durch die anschließende Probenaufbereitung nicht abgetrennt werden konnte, durch selektiven Umbau oder Abbau der organischen Matrix während der Faulung.

Die Abnahme der Masse des organischen Materials bei gleichzeitiger Persistenz von BPA würde zu einer Zunahme der BPA-Konzentration führen. Die Abnahme des oTS beträgt in der Faulung üblicherweise etwa 10 – 20 %, im hier durchgeführten anaerob-mesophilen Laborversuch mit Schlamm aus der KA 20 schwankend etwa 15 – 20 %, von mittleren 58 % im Mischschlamm auf mittlere 51 % im Faulschlamm (Anhang, Tabelle 8-25, Tabelle 8-34). Wegen der gleichzeitigen Abnahme des TR betrug die Abnahme der organischen Substanz der Festphase absolut etwa 40 %, von mittleren 29.050 mg · l⁻¹ auf mittlere 18.100 mg · l⁻¹. Der DOC nahm von mittleren 1.070 mg · l⁻¹ auf mittlere 190 mg · l⁻¹ ab. Die Abnahme des TOC_{gesamt} betrug damit 39,3 %, von mittleren 30,1 g · l⁻¹ auf mittlere 18,3 g · l⁻¹.

Eine Abnahme des TOC_{gesamt} um 40 % könnte – unter Annahme der Gleichverteilung des BPA über den TOC und eines nichtselektiven TOC-Abbaus – maximal eine Zunahme der BPA-Konzentration um 67 % erklären, also z. B. die Zunahme der BPA-Konzentration im anaerob-mesophilen Laborversuch, die an den Versuchstagen 46, 70 und 80 im Mittel 50,4 % betrug (Kapitel 4.2.1.2). Eine Zunahme um im Mittel 145 %, wie auf den großtechnischen Kläranlagen 1 bis 12 beobachtet (Kapitel 4.1.1), oder um bis zu 300 %, wie auf KA 20 festgestellt, kann mit dieser Hypothese jedoch nicht plausibel erklärt werden.

Die im Vergleich relativ geringe Zunahme der BPA-Konzentration im anaerob-mesophilen Laborversuch könnte u. a. auch deshalb aufgetreten sein, weil das extrahierbare BPA im Zulauf (Rohschlamm) zu etwa der Hälfte aus in gelöster Form zudosiertem BPA bestand. Dieses kann also weder aerob in die Matrix eingebaut worden sein noch per Diffusion (Punkt 1) oder Hydrolyse (Punkt 3) aus Partikeln stammen. Nimmt man an, daß zumindest das zudosierte BPA voll-

ständig extrahiert worden ist, und subtrahiert man es von den Zulauf- und Ablaufkonzentrationen, so ergibt sich eine Zunahme der aus dem Klärschlamm stammenden BPA-Konzentration von 81 %.

3. die chemische Spaltung von auf BPA basierenden Makromolekülen, vor allem Polycarbonatpartikeln.

Nach Angaben des Herstellers sind niedermolekulare polare, aromatische oder halogenierte Stoffe generell in der Lage, in das PC Makrolon[®] zu migrieren. Dessen chemische Beständigkeit ist gering u. a. gegenüber Ammoniak, Aminen, Basen (NaOH, KOH), Dibutylphthalat, Methanol, Ozon, Perchlorethylen, aggressiven Zusatzstoffen wie Weichmachern, Treibmitteln, Lösungsmitteln, Glanztrocknern und bestimmten etherischen Ölen (Fenchel, Piment, Nelken, Muskat).^[267] Sowohl das Lösen in halogenierten Kohlenwasserstoffen als auch die Hydrolyse kommen zum industriellen Recycling von PC zum Einsatz^[262].

Die Hydrolyse erfolgt an der Oberfläche des PC, jede Vergrößerung der Oberfläche verstärkt deshalb die Hydrolyseerscheinungen. Das Eindringen von organischen Stoffen in PC hat Spreizungen der Molekülabstände bis hin zu Ribbildungen zur Folge.^[267] Das Kohlenstoffatom der Ester-Bindung erhält durch den es umgebenden deutlich stärker elektronegativen Sauerstoff eine positive Partialladung und ist deshalb anfällig gegenüber nukleophilen Angriffen negativ geladener Reaktionspartner wie Hydroxylionen, Halogenverbindungen, Ammoniak und Aminogruppen (Abbildung 5-6). Die Hydrolyse beginnt bei Dauerkontakt mit Wasser bei Temperaturen > 60 °C oder unter Druck mit Wasserdampf. Alkaliionen sind starke Katalysatoren dieser Reaktion.^[175,267]

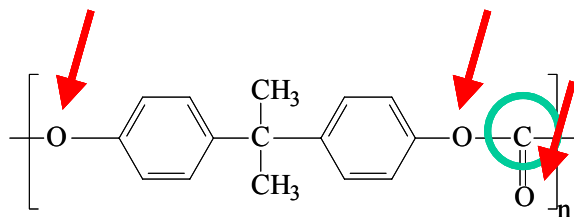


Abbildung 5-6: Anfälligkeit von Polycarbonaten gegenüber nukleophilen Angriffen

Hydrolyse am Kohlenstoffatom der Carbonatgruppe (Kreis) aufgrund stärkerer Elektronegativität der umgebenden Sauerstoffatome (Pfeile)

Durch Carbonsäuren und Alkohole erfolgt eine Umesterung, die zur Verkürzung der Polymerketten führt^[267]. Besonders starke Zersetzung durch Umamidierung

verursacht die Einwirkung von Ammoniak oder niedermolekularen Aminen bei Anwesenheit bereits geringer Mengen Wasser ^[175,267]. Die Wirkung von UV-Strahlung wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff und Wasser verstärkt ^[262].

Bei Vernachlässigung der Masse der Carbonatgruppen und der nach der Hydrolyse angelagerten Protonen müßten für die Freisetzung von 135 µg BPA lediglich 0,0001125 cm³ PC zersetzt worden sein.

Epoxidharze weisen aufgrund der dreidimensionalen Vernetzung nach der Verarbeitung eine deutlich bessere Beständigkeit als Polycarbonate auf. In geringem Ausmaß sind EH dennoch von einer Vielzahl der o. g. Faktoren ebenfalls chemisch angreifbar. Nach Herstellerangaben ist z. B. eine Fußbodenmasse auf BPA-Epoxidharz-Basis nicht beständig gegenüber Ameisensäure, Aceton, Essigsäureethylester, Toluol sowie Trichlorethylen und nur kurzzeitig beständig gegenüber konzentrierter Salzsäure, Methanol und Ethanol ^[490].

Sowohl die produzierten Mengen an Polymeren auf BPA-Basis als auch deren vielseitiger Einsatz (Kapitel 2.3.6) legen nahe, daß feinste Polycarbonat- und Epoxidharzpartikel in das kommunale Abwasser und somit in die Kläranlagen gelangen. Aufgrund der während der Klärschlammfäulung bestehenden Milieubedingungen kann vermutet werden, daß spätestens im Faulbehälter die Zersetzung von PC und EH unter Freisetzung von BPA beginnt. Der pH-Wert liegt dort zwischen 7 und 8, da niedrigere pH-Werte die methanogenen Bakterien schädigen würden. Stoffe, die in der Lage sind, die Ester- und Etherbindungen anzugreifen, liegen in großer Zahl und Menge vor: Alkohole und organische Säuren entstehen durch die Gärungsprozesse, Aminogruppen sind Bestandteile von Huminstoffen ^[491,492] und werden in Form von Harnstoff von Menschen und Tieren ausgeschieden. Glanzrockner, etherische Öle, Alkali- und Erdalkalitionen usw. sind ebenfalls im Abwasser vorhanden.

4. Der anaerobe mikrobielle Abbau von Tetrabrombisphenol A kann zu einer vollständigen Debromierung und damit zur Bildung von BPA führen (Kapitel 2.3.6.4). TBBPA wurde in Klärschlamm bisher jedoch mit Konzentrationen $< 50 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR gemessen, so daß dies nicht als relevante mögliche BPA-Quelle eingestuft werden kann.

Im Vergleich der Mehrfachbeprobungen von KA 2 im Jahr 2000 traten im Klärschlamm sehr unterschiedlich hohe BPA-Konzentrationen auf: Im März im Bereich von 1.200 – 6.700 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR, im Mai 100 – 3.000 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR, im August 60 – 400 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR und im Dezember 600 – 4.100 $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ TR (Anhang, Tabelle 8-31). Dies könnte verschiedene Ursachen haben, z. B. 1) daß es im Winterhalbjahr zu einem deutlich höheren Eintrag von BPA in die Kläranlage kommt, 2) daß es im Winterhalbjahr wegen eines geringeren Oberflächenabflusses – bei gleichbleibendem BPA-Eintrag – zu einer Erhöhung der Konzentrationen auf der Kläranlage kommt, 3) daß im Winterhalbjahr der Abbau von BPA während der Abwasserbehandlung in geringerem Ausmaß erfolgt oder/und 4) daß im Winterhalbjahr veränderte Sorptionseigenschaften von Partikeln, Huminstoffen usw. vorliegen.

Die höchste BPA-Eliminationsrate im Feststoff bei der Klärschlammbehandlung im Batch-Versuch im Labormaßstab wurde mit 59 % in der aerob-psychrophilen Stabilisierung ermittelt. BPA kann somit zwar als unter aerob-psychrophilen Bedingungen gut abbaubar bezeichnet werden, eine Restmenge BPA verblieb jedoch an den Klärschlamm adsorbiert und war nicht bioverfügbar. Die Ergebnisse der beiden aerob-psychrophilen Verfahren – simultan-aerob im Durchflußverfahren (vier Versuche) und aerob-psychrophil im statischen Batch-Verfahren (ein Versuch) – stimmen also sehr gut überein.

Im statischen Batch-Versuch unter aerob-thermophilen Bedingungen wurde nur eine geringfügige und vorübergehende BPA-Elimination beobachtet (Abbildung 4-8). Der beobachtete Verlauf der BPA-Konzentration ist in Anbetracht der (vermutlich) guten Abbaubarkeit von BPA bei Verfügbarkeit von Sauerstoff erstaunlich. Er könnte darauf hindeuten, daß die psychrophile Schlammbiozönose nicht in der Lage war, sich an die höheren Temperaturen zu adaptieren bzw. daß die sich entwickelnde thermophile Schlammbiozönose keine oder kaum BPA-abbauende Mikroorganismen mehr umfaßte. Er könnte ebenfalls bedeuten, daß der BPA-Abbau bei 55 °C mit einer sehr viel geringeren Abbaurrate stattfand als bei niedrigeren Temperaturen. Auch der im Versuchsverlauf deutlich unter den neutralen Bereich gesunkene pH-Wert könnte durch Schädigung der Mikroorganismen eine Rolle gespielt haben. Für diese Erklärung spricht der zum Ende des Versuches angestiegene DOC (Anhang, Tabelle 8-38), der auf eine insgesamt gesunkene mikrobielle Aktivität hindeutet. Der geringfügige (langsame) und bei stetig sinkendem pH-Wert immer weiter abnehmende Abbau von BPA könnte durch eine kontinuierliche chemisch-physikalische Freisetzung nach o. g. Hypothesen konterkariert

worden sein, wodurch der erst leicht abfallende und dann wieder ansteigende Verlauf der BPA-Konzentration erklärt würde.

ESPERANZA ET AL. ^[493] haben die Elimination von E1, E3, EE2, NPnEO und NP mittels Laborversuchen im Belebtschlammverfahren mit vorgeschalteter Denitrifikation untersucht, bei denen das Prozeßwasser der statischen Schlammwässerung in die Belebungsstufe zurückgeführt und nur die Art der Schlammbehandlung zwischen anaerob und aerob variiert wurde. Das Schlammalter in der Belebung betrug 6 d, in der Schlammbehandlung 15 d. Bei E2 und E1 führte die anaerobe, bei NP die aerobe Schlammstabilisierung zu einer höheren Elimination aus dem Abwasser im Gesamtsystem. Nach aerober Behandlung ergab sich zudem ein verändertes Profil der NPnEO-Verbindungen im Ablauf: höhere Konzentrationen an NP1EO und NP2EO sowie niedrigere Konzentrationen an NPnEO ($n > 2$).

Im Kapitel 3.2 „Durchführung der Laborversuche“ wurde bereits darauf hingewiesen, daß bei den Versuchen m1 und m2 der simultan-aeroben Stabilisierung und den Batch-Versuchen jeweils ein Schadstoffgemisch mehrerer estrogener EAS untersucht wurde ^[51,454]. Außerdem wurden im Verlaufe der Forschungsprojekte, in deren Rahmen die hier vorliegende Arbeit erstellt wurde, weitere Versuche zur simultan-aeroben Stabilisierung durchgeführt, bei denen das Potential zur Elimination der anderen EAS geklärt werden sollte, wenn sie – wie BPA in den Versuchen b1 und b2 – einzeln zugeführt werden. In einigen Fällen wurden zudem Nonylphenolmono- und -diethoxylat miterfaßt. ^[51,454] Die nachfolgende Tabelle 5-3 gibt einen Überblick über die Eignung der untersuchten Schlammbehandlungsverfahren bezüglich der Elimination sowohl von BPA als auch der anderen untersuchten EAS.

Die aerob-psychrophile Klärschlammbehandlung ist demnach für die Elimination der meisten hier untersuchten estrogenen EAS am besten geeignet, sei es im Batch-Verfahren oder als simultan-aerobe Stabilisierung. In beiden Fällen wurden für fast alle Zielsubstanzen gute bis sehr gute Eliminationsraten erreicht. In zwei der vier Versuche zur simultan-aeroben Schlammstabilisierung war BPA im Überstand der Nitrifikationsbecken nicht mehr nachweisbar. Die in der großtechnischen Praxis am weitesten verbreitete Technologie der anaerob-mesophilen Faulung ist für die Elimination dieser Stoffe nicht geeignet: Die Industriechemikalien BPA, OP und NP werden freigesetzt und das natürliche E2 zum schwächer estrogenen E1 transformiert, das schließlich ab-

gebaut wird. Die beobachtete anaerobe Elimination von EE2 ^[51] haben FILIPOV ET AL. nicht festgestellt ^[494,495].

Tabelle 5-3: Vergleich verschiedener Schlammbehandlungsverfahren bezüglich ihrer Eignung zur Elimination estrogener Substanzen

Vergleich verschiedener Schlammbehandlungsverfahren				
Verfahren	aerob-thermophil ¹	aerob-psychrophil	anaerob-mesophil	
Substanz	Labor	Labor	Labor	größtechnisch
OP [§]	-	o	---	---
NP [§]	-	++	---	---
NPnEO [§]	n. m.	++	n. m.	n. m.
BPA	o	++	--	--
E2	+++	+++	+++	o
E1	n. m.	+++	o ²	o
E3	n. m.	o	o	o
EE2	-	+++	++	o
ME	n. m.	+++	n. m.	o

aus [454]; [§] jeweils die 4-*tert*-Verbindungen (OP) bzw. verzweigt (NP); ¹ bis zum Erreichen der Stabilisierungsgrenze; ² Bildung durch E2-Abbau; n. m.: nicht ermittelt;

BPA: Bisphenol A; EE2: 17 α -Ethinylestradiol; E1: Estron; E2: 17 β -Estradiol; E3: Estriol; ME: Mestranol; NP: Nonylphenol; NPnEO: NP-Polyethoxylate, hier NP-mono- und -diethoxylat; OP: Octylphenol;

- + geeignet (Elimination 10 - 50 %);
- ++ gut geeignet (Elimination 50 - 90 %);
- +++ sehr gut geeignet (Elimination > 90 %);
- nicht geeignet (Bildung -10 - 50 %);
- nicht geeignet (Bildung 50 - 150 %);
- nicht geeignet (starke Bildung > 150%);
- o keine eindeutige Aussage möglich (indifferent)

Dies alles spricht dafür, den Einsatz der simultan-aeroben Klärschlammstabilisierung zumindest auf kleinen und mittleren Kläranlagen, die in der ausgewerteten Probenahmekampagne (Kapitel 4.1.1) tendenziell höhere BPA-Konzentrationen im Rohabwasser aufwiesen als große Anlagen (Kapitel 5.1), beizubehalten und sogar auszubauen. Für die Klärschlammfäulung sollte bei Umbauten oder Modernisierungen die Einrichtung einer aerob-psychrophilen Nachstabilisierung in Erwägung gezogen werden. Bei Neubauten großer Kläranlagen wäre die Kombination aus einer anaerob betriebenen Hochlaststufe und einer aerob-psychrophilen Stabilisierung denkbar.

IVASHECHKIN ET AL. ^[496] haben gezeigt, daß 75 % des BPA in Faulschlamm an die feste Phase gebunden waren. Im hier durchgeführten aerob-thermophilen Experiment waren dies sogar ~ 90 % (Kapitel 4.2.3.2). Nach der Erhöhung des pH-Wertes auf > 10,3 durch

Konditionierung des Schlammes mit simultaner Zugabe von Eisen(III)-chlorid und Calciumhydroxid desorbierte BPA in der Untersuchung von IVASHECHKIN ET AL. ^[496] in Abhängigkeit von Schlamm und Zugabedosis wieder zu 24 – 100 %. MERKEL & APPUHN ^[497] haben diese Beobachtung auch für DEHP gemacht, das über zwei Säuregruppen verfügt. Diese Stoffe sind offenbar, solange sie protoniert vorliegen, überwiegend über hydrophobe Wechselwirkungen an den Schlamm gebunden. Nach der Deprotonierung bei hohen pH-Werten gehen sie dann in anionischer Form in Lösung. IVASHECHKIN ET AL. ^[492] halten die thermische Entsorgung von mit Polymeren konditionierten Schlämmen für notwendig, da die adsorbierten EAS im Schlamm verbleiben. Im Gegensatz dazu könnten mit Kalk konditionierte Schlämme in der Landwirtschaft verwertet werden, da ein Großteil der EAS während der Konditionierung desorbieren und im Prozeßwasser verbleiben würde.

Ob auf einer oder mehreren der untersuchten großtechnischen Kläranlagen Kalkung als Schlammkonditionierung eingesetzt wird, ist nicht bekannt (Anhang, Tabelle 8-22). Dies könnte jedoch eine Erklärung für die im Verlaufe der Konditionierung teilweise deutlich gesunkenen BPA-Konzentrationen im Feststoff sein (Anhang, Tabelle 8-31).

Die verfügbare Konzentration an molekularem Sauerstoff oder anderen als Elektronenakzeptor geeigneten Verbindungen (Nitrat), die Temperatur und die Adaptionfähigkeit der Mikroorganismenbiozönose sind wichtige Einflußgrößen in Bezug auf die Elimination bzw. den Abbau von BPA und anderen phenolischen sowie steroidalen EAS bei der Abwasser- und Klärschlammbehandlung.

Der Einfluß des pH-Wertes wurde hier nicht systematisch untersucht. Die Ergebnisse des Versuches zur aerob-thermophilen Stabilisierung lassen einen negativen Einfluß der Versauerung auf den BPA-Abbau vermuten. Bei der großtechnischen Klärschlammfäulung wird der pH-Wert auf 7 – 8 geregelt, wie es im Versuch der anaerob-mesophilen Stabilisierung ebenfalls gewährleistet war (Kapitel 3.2.1).