

# Biologische Abbauprozesse

## Informationen Abwassertechnik, ein Beitrag zum aktiven Umweltschutz

### 1.1 Einführung

Unter biologischem Abbau versteht man eine, von Mikroorganismen (Bakterien) vollzogene Elimination organischer Substanzen. Die an Abbauprozessen beteiligten Mikroorganismen müssen ihren Stoffwechsel erst an eine Chemikalie anpassen (Adaptieren; veralteter Begriff; akklimatisieren), wenn diese erstmals in eine Kläranlage eingeleitet wird oder längere Zeit nicht eingeleitet worden ist. Vollzieht sich der Prozeß in Gegenwart von Sauerstoff, so spricht man von aerober biologischer Abwasserreinigung. Als Endprodukte entstehen Kohlendioxid und Wasser. Eine vollständige Oxidation ist jedoch selten. Im allgemeinen kommt es zu einem Teilabbau unter Bildung von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und Mataboliten. Die Umwandlung organischer Substanz in anorganischer Produkte wie NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O nennt man Mineralisierung. Die meisten Chemikalien verursachen Umweltschäden, wenn sie unbehandelt und in entsprechender Menge freigesetzt werden. Der Schaden kann, je nach Substanz, verschiedene Formen annehmen:

**1. Akute Toxizität:** Vergiftung der in Gewässern vorhandenen Organismen durch die kurzzeitige Aufnahme einer Substanz;

**2. Chronische Toxizität:** Vergiftung derartiger Lebensformen durch Aufnahme über eine längere Zeit;

**3. Eutrophierung:** Anreicherung von Nährstoffen z.B. aus Abwässern oder landwirtschaftlicher Düngung, wodurch das Algenwachstum gefördert wird. Bei der Mineralisierung abgestorbener Algen verbrauchen die daran beteiligten Mikroorganismen (Bakterien) Sauerstoff. Dieser Sauerstoffverbrauch kann vor allem in bodennahen Wasserschichten zeitweilig zu Sauerstoffmangel und einer Beeinträchtigung anderer höherer Lebewesen, wie etwa Fische, führen;

**4. Bioakkumulation:** Anreicherung von Substanzen auf den einzelnen Stufen der Nahrungskette. Dies kann (muß jedoch nicht) zu Vergiftungsercheinungen führen. Werden Chemikalien vor ihrer Einleitung in Gewässer in geeigneter Weise behandelt, können derartige Effekte verhindert werden. Hierbei ist es notwendig, den Umfang der jeweiligen Behandlungsmaßnahmen möglichst genau einschätzen zu können. Durch die Vielzahl von unterschiedlichen Einflußfaktoren bieten sich die jeweils geeigneten Meßverfahren jedoch nicht automatisch an. Die biologische Abbaubarkeit stellt keine Eigenschaft eines Stoffes dar, sondern hängt von den Bedingungen ab, unter welchen eine Behandlung durchgeführt wird. Gleiches gilt für die Wahl der Meßgrößen bzw. Meßmethoden.

**Ein Beispiel:** In der Einschätzung von Risiken aus dem versehentlichen Einleiten (z.B. durch Leckage) oder einem regelmäßigen Freisetzen stehen unterschiedliche Aspekte im Vordergrund. So kann ein toxisches, jedoch gut abbaubares Produkt ein geringeres Umweltproblem darstellen, als eine Verbindung, die überhaupt nicht abbaubar ist. Eine abbaubare Substanz beinhaltet im Vergleich zu einer nicht abbaubaren in der Regel auch nicht das Risiko der Bioakkumulation oder Langzeitschäden. Folgerichtig können die jeweils gewählten Behandlungsstufen, der Wirkungsgrad und die eingesetzten Untersuchungsmethoden voneinander abweichen.

#### 1.1.1 Arbeitsweise einer Kläranlage

In der Regel setzen Kläranlagen Bakterien (Fachausdruck: "Belebtschlamm") zur aeroben Behandlung von Abwässern ein. Die Wirksamkeit der Behandlung hängt u.a. von der Verweilzeit, Nährstoffangebot, Arbeitsweise und Rahmenbedingungen (pH, O<sub>2</sub>-Konzentration, Umwälzung usw.) ab. Die Reinigungstechniken in Kläranlagen erstrecken sich von der biochemischen Spaltung der Produkte über Adsorption mit anschließender Feststoffabtrennung bis zum Austreiben flüchtiger Inhaltsstoffe durch Gasaustausch. Hier wird erneut deutlich, daß alle Einflußgrößen zuerst als solche identifiziert werden müssen, um dann bei der Durchführung der Abbaubarkeitsstudien angemessen berücksichtigt werden zu können.

In Kläranlagen eingeleitete Chemikalien können entweder als toxisch, refraktär (indifferent, persistent) oder biologisch abbaubar eingestuft werden. Eine toxische Verbindung hemmt den biologischen Abbauprozess und

führt zu niedrigen Ausbeuten. Refraktäre Komponenten beeinflussen den Prozeß nicht und werden ihrerseits auch nicht verändert. Sie laufen als

„nicht biologisch abbaubar“ durch das System der Kläranlage. Biologisch abbaubare Produkte fungieren für die Bakterien als Nahrungsquelle. Sie werden verwertet und tragen zum Energiestoffwechsel und Wachstum der Biomasse bei.

In der Praxis kann man nicht immer eindeutig zwischen toxisch, refraktär und biologisch abbaubar unterscheiden. Eine Chemikalie kann z.B. in hohen Dosen toxisch wirken und in niedrigen Konzentrationen biologisch abbaubar sein. Einen weiteren Faktor für die Leistungsfähigkeit einer Kläranlage stellt der Umfang dar, in dem bereits eine Adaption stattgefunden hat. Je länger Bakterien einer bestimmten Chemikalie oder einem Gemisch ausgesetzt sind, desto stärker werden sie sich der Nahrungsquelle anpassen, um dieser effizient zu nutzen. Dies wird an der zunehmenden Verbesserung des Wirkungsgrades deutlich. Mit der Adaption können Verschiebungen in der Relation einzelner Bakterienarten, genetischer Anpassungen oder Änderungen innerhalb der Stoffwechselkette verbunden sein. Die Frage der Konzentration nimmt in diesem Prozeß eine Schlüsselstellung ein. Liegt eine Chemikalie in relativ niedriger Konzentration vor, könnte sie zugunsten einer leichter abbaubaren Substanz ignoriert werden. Langzeitbelastungen führen für sich genommen nicht zwangsläufig zur Adaptation. Wird eine Kläranlage überlastet (Schockbelastung) so ist es möglich, daß die betreffende Substanz die Anlage passiert, ohne biologisch abgebaut zu werden - dies läßt sich im Ablauf nachweisen. Mit einem ähnlichen Effekt muß gerechnet werden, falls ein Produkt über längere Zeit nicht in einem Abwasser enthalten war. Restkonzentrationen einiger Stoffe (selbst biologisch abbaubarer) sind jedoch immer im Ablauf zu finden. Dies erklärt sich aus der Betriebsart der Kläranlage, die wie ein kontinuierlicher Reaktor im stationären Zustand gefahren wird.

### 1.2 Kennzahlen zur Abbaubarkeit, Prüfmethode

Die biologische Abbaubarkeit ergibt sich aus dem Zusammenspiel verschiedener Arten bzw. Mengen von Bakterien, der Struktur des zu behandelnden Produktes, der Verweilzeit sowie verschiedener Einflußfaktoren (Sauerstoff, pH, Temperatur usw.). Je nach Anwendungssituation werden diese Bedingungen in unterschiedlicher Kombination vorliegen. Hieraus erklärt sich auch die Vielzahl unterschiedlicher Tests.

Die ersten Tests zu biologischen Abbaubarkeit konzentrierten sich auf die Messung des Verlustes typischer Eigenschaften (Oberflächenspannung, Schaumbildung). In den Untersuchungen wurden adaptierte Bakterien in hohen Konzentrationen eingesetzt. Die Verweilzeit betrug ca. einen Tag.

Da bereits geringfügige Veränderungen in der chemischen Struktur des zu untersuchenden Stoffes zu einem Verlust bestimmter physikalischer Eigenschaften führen könne, zeigt diese Art des Tests meist sehr hohe Abbauwerte an, obwohl die Molekularstruktur nicht wesentlich beeinflusst wurde. Selbst wenn ein umfangreicherer Abbau stattfindet, wäre dieser aus den erhaltenen Meßwerten nicht erkennbar, aus diesem Grund ist man von dieser Art der Messung abgekommen.

Wichtige Elemente in der Beschreibung der biologischen Abbaubarkeit sind unter anderem:

**BSB Biochemischer Sauerstoffbedarf** (BOD, Biochemical Oxygen Demand)

**ThSB Theoretischer Sauerstoffbedarf** (ThOD, Theoretical Oxygen Demand)

**CSB Chemischer Sauerstoffbedarf** (COD, Chemical Oxygen Demand)

**TOC Organisch gebundener Kohlenstoff** (Total Organic Carbon)

**DOC Gelöster Organischer Kohlenstoff** (Dissolved Organic Carbon)

Die bevorstehenden Parameter bieten, sich gegenseitig ergänzend, Informationen über die organische Belastung eines Abwassers. Sie sind nicht austauschbar. Werden jedoch BSB-, CSB- und TOC-Untersuchungen in geeigneter Weise kombiniert, können aussagefähige Schlüsse gezogen werden.

Nach den OECD-Richtlinien können folgende, in 28 Tage-Versuchen ermittelten Eliminationswerte als Indikator für einen guten biologischen Abbau („readily biodegradable“) angesehen werden: 60 % des BSB, 70 % des DOC.

Überschreitet der BSB 60 % des ThSB oder CSB, dann wird das Testgut ebenfalls als biologisch gut abbaubar eingestuft. Die Methoden zur Bestimmung der o.a. Parameter sind z.B. in DIN-Blättern, EWG- bzw. OECD-Richtlinien sowie in amerikanischen Standards festgelegt.

### 1.2.1 Biochemischer-, chemischer- und Theoretischer Sauerstoffbedarf

Der BSB ist ein Beispiel für eine respirometrischen (Sauerstoff verzehrende) Bestimmung der biologischen Abbaubarkeit. Durch das Messen des Sauerstoffverbrauchs erhält man spezifischere Hinweise auf den Abbau der chemischen Struktur als dies physikalische Veränderungen anzeigen können. Diese Art von Versuch wird im allgemeinen mit einer geringeren Konzentration an adaptierten oder nicht adaptierten Bakterien und Verweilzeiten von 1 - 5 Tagen durchgeführt. Die Länge des Tests kennzeichnet man durch tiefgestellte Zahlen, so wird der übliche 5 Tagetest als BSB<sub>5</sub> dargestellt; als Maßzahl werden O<sub>2</sub>/g Chemikalie errechnet. In einer anderen Art des respirometrischen Tests geht man einen Schritt weiter, indem man die Verweilzeit auf 30 oder mehr Tage erhöht (womit praktisch eine Adaption der Bakterien sichergestellt wird). Ziel dieser Untersuchung ist es, wirklich alle Stufen der biologischen Abbaubarkeit zu erfassen und damit die maximal mögliche Abbauraten zu erkennen. Dieser Test simuliert letztendlich den gesamten Abbaupfad einer Chemikalie in einem Gewässer. Die ermittelten Abbauwerte sind meist höher als die Ergebnisse aus kürzeren BSB-Untersuchungen.

**Closed-Bottle Test:** Bei dem sogenannten „Closed-Bottle Test“ handelt es sich im wesentlichen um eine BSB-Prüfung über 28 Tage. Da am 5., 15. und 28 Versuchstag BSB-Werte ermittelt werden, ist es möglich, ein Abbauprofil des zeitlichen Verlaufs darzustellen.

**BSB:** BSB wird häufig als Prozentwert der theoretisch errechnen, vollständigen Oxydation (ThSB) angegeben. Diese Abbauwerte liegen überwiegend unter den Werten aus Versuchen, in welchen physikalische Veränderungen festgestellt werden, obwohl das Abwasser meist intensiver behandelt wurde.

**CSB:** Eine weitere Größe stellt der Chemische Sauerstoffbedarf (CSB) dar. Der CSB erfaßt, vereinfacht ausgedrückt, die vollständige Oxydation eines Stoffes zu CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Über die CSB-Reduktion ermittelte Werte liegen im allgemeinen niedriger als Ergebnisse aus anderen Untersuchungen.

In der Interpretation von BSB-Werten sind folgende ungünstige Aspekte zu beachten:

Geringe Menge an Testgut und Bakterien; Keine Umwälzung während der Inkubation; Begrenzte Versorgung mit Sauerstoff;

Der BSB<sub>5</sub> basiert auf einer relativ kurzen Versuchsdauer. Dennoch erlaubt ein positives Ergebnis die Schlußfolgerung, daß das entsprechende Testgut auch in Gewässern bzw. einer Kläranlage gut abbaubar ist. Dagegen würde z.B. ein niedriger BSB<sub>5</sub> in Kombination mit einem hohen CSB weitere Abbauprüfungen erfordern.

### 1.2.2 Gesamter und gelöster organischer Kohlenstoff

Der gesamte Organisch Gebundene Kohlenstoff (TOC) dient zur Beschreibung eines Moleküls oder einer Abfallprobe. Abbauraten welche im Rahmen von TOC-Versuchen ermittelt werden, liegen meist zwischen den BSB- und CSB-Werten.

Eine wichtige Kenngröße für Abbauprüfungen stellt der Gelöste Organische Kohlenstoff (DOC) dar. Wurden z.B. mehr als 90 % des DOC eliminiert, kann man davon ausgehen, daß alle organischen Produkte (Ausgangsubstanzen wie deren Metaboliten) entfernt worden sind. Wenn hingegen eine spezifische Substanz zu über 90 % eliminiert wurde, so kann diese lediglich nur umgewandelt worden sein und in ihren Metaboliten weiterhin vorliegen. Diese können, verglichen mit den Ausgangsstoffen, ein durchaus anderes Verhalten im Abbau und der Umweltwirkung zeigen.

#### 1.2.2.1 Standversuch nach Zahn-Wellens

Im Zahn-Wellens-Test wird die Abnahme des DOC-Wertes über eine Periode von 28 Tagen ermittelt. Die Testeinrichtung wird einmalig, zu Versuchsbeginn, mit dem Testgut befüllt. In regelmäßigen Abständen werden Muster gezogen. Der DOC-Abfall wird in einer Kurve als Prozentwert der Ausgangskonzentration dargestellt. Die insgesamt entfernte Kohlenstoffmenge wird auch der spezifische Verlauf des biologischen Abbaus bilden wichtige

Faktoren für die Interpretation der Ergebnisse. Eine mit dem Zahn-Wellens-Test vergleichbare Methode stellt der „Modifizierte OECD-Screening-Test“ dar, der im wesentlichen den Umfang der biochemischen Oxydation ermittelt. Im Gegensatz zum Zahn-Wellens-Test werden aber deutlich geringere Mengen an Testgut und Bakterien eingesetzt.

Der Zahn-Wellens-Test eignet sich zur Bestimmung der potentiellen Abbaubarkeit („inherent biodegradability“) eines Stoffes. Da diese Untersuchung gute Hinweise auf die biologische Abbaubarkeit einer Substanz oder deren Eliminierbarkeit aus dem Abwasser einer Kläranlage gibt, wird er in Fachkreisen oft als Standardtest eingesetzt. Proben, die im Zahn-Wellens-Test nicht abgebaut werden, sind mit hoher Wahrscheinlichkeit auch in Kläranlagen oder Gewässern schwer abbaubar. In solch einem Fall dürften auch andere Versuche zu ähnlichen Resultaten führen.

#### 1.2.2.2 Cupled-Units-Test (Dynamischer Abbauprüfung)

Der „Cupled-Units-Test“ simuliert als kontinuierlicher, dynamischer Test unter Verwendung von Belebtschlamm die Bedingungen einer Kläranlage. Diese Methode stellt eine modifizierte Version des „OECD-Confirmatory-Tests“ zur Bestimmung des Abbaus von Detergentien dar und ist, verglichen mit anderen Abbauprüfungen, recht aufwendig. Zur Durchführung werden zwei identische Laborkläranlagen benötigt, die mit dem gleichen Belebtschlamm geimpft werden. Eine Anlage wird zur Kontrolle mit synthetischem Abwasser betrieben (Substrat aus Pepton, Fleischextrakt, Harnstoff, Nährsalzen u.ä.). In eine zweite Anlage, welche ebenfalls synthetisches Abwasser enthält, wird über einen Versuchszeitraum von 4 - 12 Wochen Testgut zudosiert. Die Differenz der DOC-Werte zwischen Zu- und Ablauf beider Anlagen wird in eine Eliminationskurve dargestellt. Aus ihrem Verlauf können Rückschlüsse auf den biologischen Abbau gezogen werden.

Obwohl der Cupled-Units-Test mit der Simulation einer Kläranlage weit über den Rahmen anderer Untersuchungen hinaus geht, müssen einiger Unterschiede berücksichtigt werden. Während echtes Abwasser aus einer Vielzahl unterschiedlicher Komponenten in schwankender Konzentration besteht, wird die Versuchsanlage mit synthetischem, standardisiertem Substrat betrieben. Ein weiterer Unterschied liegt in der mittleren Verweildauer des Abwassers in einer Kläranlage, die sich von den Zeitintervallen des Tests unterscheiden kann. Das Impfen der Versuchsanlage muß ebenfalls vereinfacht werden (Wogegen Kläranlagen mit dem Zufluß an Abwasser kontinuierlich beimpft werden).

Die Aussagekraft des Cupled-Units-Test und die Übertragbarkeit seiner Ergebnisse ist demnach begrenzt. Dennoch kann ein positives Ergebnis mit relativ großer Sicherheit auf eine Kläranlage übertragen werden.

### 1.3 Ökotoxizität

Die schädliche Wirkung von in Gewässern eingeleiteten Chemikalien hängt von ihrer Konzentration in diesen Gewässern ab. Alle Chemikalien sind, in genügend hoher Konzentration, giftig. Es ist daher wichtig, die Konzentration zu ermitteln, bei welcher gerade noch kein Effekt auftritt (NOEC, No Observed Effect Concentration). In den meisten hierfür vorgesehenen Untersuchungen werden verschiedene, im Wasser vorkommende Organismen als Indikator für die Toxizität eingesetzt. Die Resultate beziehen sich überwiegend auf Konzentrationen, bei welchen zu erwarten ist, daß 50 % der jeweiligen Organismen beeinträchtigt werden. Die Bezeichnung für diese effektive Konzentration ist EC<sub>50</sub>.

Da die in diesen Tests verwendeten Lebensformen in ihrer Empfindlichkeit auf Chemikalien stark schwanken, können die Testergebnisse ebenfalls stark variieren.

Aus diesem Grund sollten nur Daten herangezogen werden, die nach den einschlägigen EG-oder OECD-Richtlinien ermittelt wurden. Liegen die EC<sub>50</sub>-Werte der Fisch-, Daphnia- und Algentests oberhalb von 100 mg/l, so kann man in der Regel von einem Produkt ausgehen, das für seine Umwelt unbedenklich ist.