

EINZELSTOFFANALYTIK VON TENSIDEN IN ABWASSER UND KLÄRSCHLAMM

Alfredo Alder

1. EINLEITUNG

Wasch- und Reinigungsmitteln (Detergentien) gehören zu den am meist gebrauchten Konsumprodukten. Da Detergentien zusammen mit Wasser gebraucht werden, gelangen sie weitgehend als abwasserspezifische Verunreinigungen in die Umwelt. Tenside sind oberflächenaktive Verbindungen, die als waschaktive Substanzen die Hauptkomponenten von Waschmitteln ausmachen. Sie sind oft komplex zusammengesetzte Mischungen von Isomeren und Homologen, die sich stark in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterscheiden.

Verschiedene physikalische, chemische und biochemische Faktoren steuern die Chemodynamik der Tenside in der aquatischen Umwelt d.h. die Transport-, Verteilungs- und Umwandlungsprozesse. Umweltchemikalien können bezüglich ihrer Flüchtigkeit und Polarität eingeteilt werden. Tenside sind wenig flüchtige Verbindungen mit je einer hydrophilen und hydrophoben Hälfte. Wegen ihres hydrophoben Teils, meistens Alkyl- oder Alkylphenylreste, zeigen Tenside eine hohe Affinität zu unpolaren Oberflächen und können sich deshalb stark in unpolaren Umweltkompartimenten anreichern.

Im Vortrag werden folgende Verbindungen diskutiert:

- *aromatische nichtionische Tenside* und deren Abbauprodukte: Nonylphenolpolyethoxylate (NPnEO) und Nonylphenol (NP)
- *aromatische anionische Tenside* : lineare Alkybenzolsulfonate (LAS)
- *kationische Tenside* : Distearylmethylammoniumchlorid (DSDMAC)

2. UNTERSUCHUNGSKONZEPTE

In der Abbildung 1 sind die Arbeitskonzepte für Feldstudien über das Verhalten von Umweltchemikalien in kommunalen mechanisch-biologischen Kläranlagen zusammengefasst.

Voraussetzung für erfolgreiche Untersuchungen sind selektive und empfindliche Nachweismethoden der Originalverbindungen sowie deren Umwandlungsprodukte. Diese Methoden werden dann für Untersuchungen in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung eingesetzt.

Stufe I sollte nur für Voruntersuchungen verwendet werden, um erste Hinweise auf die Grössenordnung der Konzentrationen zu erhalten. Es sollte wenn möglich immer Stufe II angestrebt werden, um zuverlässige Werte über die Elimination und Massenflüsse zu erhalten. Stufe III ermöglicht die genaueste Beurteilung über das Verhalten einer Umweltchemikalie, verlangt aber auch eine sehr intensive Probenahme. Studien auf Stufe IV wurden bis heute selten durchgeführt, weil die benötigten Simulationsmodelle erst seit kurzem zur Verfügung stehen.

Voraussetzung:

- Einzelstoff-Analytik
(Originalverbindung und Umwandlungsprodukte)

Stufe I:

- Stichproben von Zulauf, Ablauf und Faulschlamm
=> "Elimination"

Stufe II:

- **Sammelproben (24h) von Zulauf und Ablauf sowie Stichproben der Klärschlämme**
- **Massenbilanz der Abwasser- und Schlammflüsse**
- **Konzentrationen => Elimination, Stoffflüsse**

Stufe III:

- **Tagesganglinien (Zulauf, Ablauf)**
- **Dynamisches Verhalten**

Stufe IV:

- **Mathematische Simulation basierend auf Transport-, Transfer- und Transformationsprozessen (Fließgleichgewicht, dynamisches Verhalten)**

Abbildung 1: Untersuchungskonzepte für Feldstudien in der mechanisch-biologischen Abwassereinigung (nach GIGER et al., 1989).

3. ANALYTISCHE METHODEN

Die heut vorhandenen Verfahren für Anreicherung, Trennung und Nachweis erlauben eine zuverlässige qualitative und quantitative Bestimmung von vielen Tenside. Berücksichtigt werden müssen die unterschiedlichen Verteilungen zwischen der gelösten und partikulären Phase in den verschiedenen Stufen einer mechanisch-biologischen Kläranlage. Bei diesen amphiphilen Verbindungen (d.h. Moleküle mit sowohl fett- als auch wasserlöslichen Eigenschaften)

besonders wichtig ist die Anreicherung am Klärschlamm. Je nach Proben-Matrix müssen die Anreicherungsverfahren optimiert werden, indem die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Verbindung berücksichtigt werden. Tenside und deren Umwandlungsprodukte unterscheiden sich stark in ihrer Polarität. Als allgemeine Regel kann postuliert werden, dass je wasserlöslicher eine Chemikalie ist, desto schwieriger wird die Entwicklung einer effizienten und selektiven Anreicherungs-methode. Verschiedene "off-line" Anreicherungs-methoden von Tensiden aus der wässrigen Phase werden verwendet: z.B. Ausblasverfahren nach Wickbold, Festphasenextraktion, Wasserdampfdestillation, Flüssig-Flüssig-Extraktion. Für Extraktionen aus der festen Phase werden beispielweise eingesetzt: Soxhlet-Extraktion, Wasserdampfdestillation, Extraktion mit überkritischen Fluiden (supercritical fluid extraction, SFE, meistens Kohlendioxid).

Eine bemerkenswerte Neuentwicklung ist die SFE (siehe beispielweise Hawthorne et al., 1991; 1992). Überkritische Fluide zeichnen sich aus durch eine niedrige Viskosität und einen sehr guten Stofftransport. Durch Variation des Druckes und der Temperatur kann die Lösungsstärke verändert werden. Kontrolliert wird die SFE durch die Löslichkeit der Verbindung im Fluidum, durch Diffusionsvorgänge und Matrixeffekte. Vorteile der SFE gegenüber konventionellen Flüssig-Flüssig-Extraktionen sind: effizientere Extraktionen, kürzere Extraktionszeiten und kleinerer Lösemittelverbrauch. Diese Methode wurde erfolgreich für die Extraktion von anionischen Tensiden (lineare Alkybenzolsulfonate, LAS, und aliphatischen sekundären Alkylsulfonaten, SAS) angewandt und zurzeit laufen Versuche für die Extraktion von kationischen Tensiden (Distearyldimethylammoniumchlorid, DSDMAC). Durch die Zugabe von Gegenionen (z.B. Tetrabutylammonium) werden ionische Tenside als Ionenpaare extrahiert, was eine Erhöhung der Löslichkeit des Tensides im Fluidum bewirkt.

Die heute vorhandenen Bestimmungsmethoden sind gut geeignet, um verschiedene Tenside spezifisch zu bestimmen:

- Die lineare Alkybenzolsulfonate (LAS) aus der Wasserphase werden wie folgt bestimmt: Nach Zugabe von C₁₅-LAS als internen Standard und Natriumchlorid werden die Proben filtriert, an einer C₁₈-Phase angereichert und anschließend mit Aceton eluiert. Nach der Verdünnung mit Wasser und Natrium Dodecylsulfat (SDS) werden die einzelnen Homologe an Umkehrphasen-HPLC (RP8) mit Detektion durch UV/VIS-Absorption und/oder UV-Fluoreszenz bestimmt (MARCOMINI et al., 1987). Die Zugabe von Natriumchlorid und SDS soll die Adsorption im System verhindern.
- Für LAS aus der partikulären Phase verwenden wir zwei Methoden:
 - a) Nach Zugabe von C₁₅-LAS als internen Standard und Soxhlet-Extraktion mit Methanol, wird der Extrakt zur Trockene eingedampft, in einer Mischung von Methanol/Wasser-SDS/Aceton (1/1/2) aufgenommen und mittels Umkehrphasen-HPLC mit Detektion durch UV-Fluoreszenz analysiert (MARCOMINI and GIGER, 1987).
 - b) Nach der Zugabe des internen Standards wird LAS als Ionenpaar mit Tetrabutylammoniumchlorid in überkritischen Kohlendioxid extrahiert und anschließend mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie bestimmt.

Die Derivatisierung zum Butylester erfolgt direkt im Injektorblock des Gaschromatographen (FIELD et al., 1992). Diese Methode wird auch für die gleichzeitige Bestimmung von aliphatischen sekundären Alkansulfonaten (SAS) verwendet.

- Die oligomeren Nonylphenolpolyethoxylate (NP3EO bis NP20EO) werden aus der Wasserphase in ein organisches Lösemittel durch den Ausblasverfahren nach Wickbold angereichert. Der Essigester-Extrakt wird mit Natriumsulfat getrocknet, zur Trockene eingedampft, in Dichlormethan aufgenommen und über Aluminiumoxid gereinigt. Die Bestimmung der Oligomere erfolgt durch Normalphasen-HPLC mit UV/VIS-Detektion (AHEL and GIGER, 1985).
- Die lipophilen Nonylphenoethoxylate (NP1EO und NP2EO) und Nonylphenol (NP) werden aus der Wasser- und Festenphase in ein organisches Lösemittel durch eine kontinuierliche Wasserdampfdestillation angereichert. Nach Zugabe von 2,4,6-Trimethylphenol als internen Standard, werden die Cyclohexan-Extrakte ohne eine weitere Aufarbeitung direkt mittels der Normalphasen-HPLC und UV/VIS-Detektion analysiert (AHEL and GIGER, 1985).
- Die hydrophilen carboxylierten Nonylphenoxysäuren (NP1EC und NP2EC) werden aus der sauren Wasserphase (pH=2) in Chloroform angereichert und entweder mittels Schütteltrichter oder mittels kontinuierlicher Flüssig-Flüssig-Extraktion erfasst. Die Extrakte werden zuerst mit Natriumsulfat getrocknet, dann zur Trockene eingedampft und anschliessend über deaktiviertes Kieselgel (15% H₂O) gereinigt. Die in Methanol eluierenden NP2EC werden durch 1N HCl in Methanol methyliert und anschliessend durch Normalphasen-HPLC und UV/VIS-Detektion nachgewiesen (AHEL and GIGER, 1987).
- Der Nachweis von quartären Ammonium Verbindungen wie Di-tearyldimethylammoniumchlorid (DSDMAC) in Umweltproben ist schwierig, da diese Verbindungen keine chromophoren Gruppen haben. Wir verwenden eine Nachweismethode, die auf einer Normalphasen-HPLC beruht. Eine kontinuierliche Nachsäulen-Ionenpaar-Bildung mit anschliessender Extraktion und einem "Sandwich Phase Separator" und nachfolgende Detektion durch UV/VIS Absorption ermöglichen die spezifische Erfassung solcher Verbindungen (DE RUITER et al., 1987).

4. VERHALTEN IN DER MECHANISCHEN-BIOLOGISCHEN ABWASSERREINIGUNG

Um das Verhalten von organischen Umweltchemikalien in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung zu beurteilen, sind Sorptions- und Bio-transformations-Vorgänge von grosser Bedeutung. In den verschiedenen Stufen einer Anlage wird die Verteilung der Tenside zwischen der gelösten und partikulären Phase durch die Konzentration an suspendierte Stoffe kontrolliert. Wie in Abbildung 2 sichtbar, ist je höher der Anteil an partikuläre Stoffe, desto kleiner der Anteil dieser amphiphilen Verbindungen in der wässrigen Phase. Im Faulschlamm ist LAS nahezu vollständig am Schlamm adsorbiert.

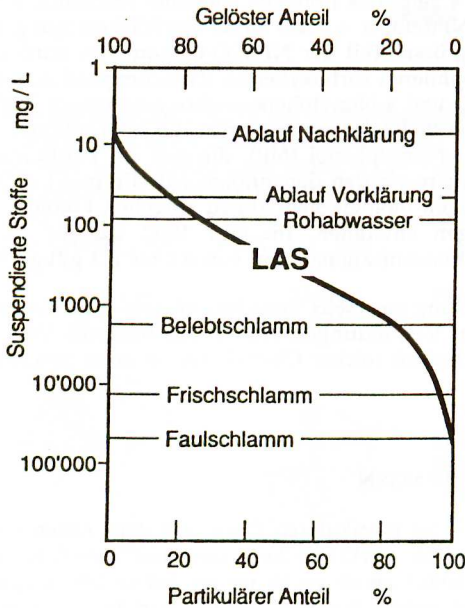


Abbildung 2: Verteilung von LAS zwischen wässriger und partikulärer Phase in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigungsanlage von Zürich-Werdhölzli (nach GIGER, 1990; GIGER et al., 1989; SIEGRIST et al., 1989; BRUNNER et al., 1988).

Dank einer intensiven Probenahme und Kenntnisse des hydraulischen Durchflussverhalten in der Kläranlage ist es möglich, das Sorptions- und Abbauverhalten von Tensiden zu studieren.

Die Abbildung 3 zeigt die Massenflüsse in einer reellen mechanisch-biologischen Abwassertreinigung unter Berücksichtigung der gelösten und partikulären Phase. Wenn nur die wässrige Phase des Abwassers betrachtet wird, ergibt sich ein guter aerober Abbau von 98%. Betrachtet man aber die Schlammphase, so erhält man ein anderes Bild: Der grösste Teil des Schlammes mit den adsorbierten LAS wird aus dem Abwasser entfernt und in den Faulturn gefördert. Hier, unter anaeroben Bedingungen wird LAS nicht mehr abgebaut und reichert sich an. In den Jahren 1990 und 1992 wurden im verschiedenen Faulschlämmen LAS Konzentrationen von von 5 bis 10 g/kg TS gemessen

Die Abbildung 4 zeigt das Ergebnis ähnlicher Feldstudien für 4-Nonylphenolpolyethoxylate (NPnEO, n = 3-20) unter Berücksichtigung der Abbauzwischenprodukte. Der grösste Teil der NPnEO-Oligomeren wird im Belebungsstadium aerob zu den hydrophileren carboxylierten Zwischenprodukte 4-Nonylphenoxy-carbonsäure (NP1EC) und 4-Nonylphenoxyethoxyessigsäure (NP2EC) umgewandelt. Unter anaeroben Bedingungen entstehen die hydrophoben NP1EO, NP2EO und vor allem das 4-Nonylphenol (NP), die sich im Faulschlamm anreichern. Die grösseren Oligomere werden demzufolge gut eliminiert ohne aber, dass wir von einen vollständigen biologischen Abbau sprechen können, da dabei persistenter Verbindungen entstehen. Im Jahr 1990 wurden im verschiedenen Faulschlämmen NP Konzentrationen von von 0.1 bis 0.3 g/kg TS gemessen.

Die Unterscheidung einerseits zwischen Wasser- und Festphase und andererseits der einzelnen Verbindungen erlaubt ein besseres Verständnis über die Prozesse, die das Schicksal solcher Chemikalien in einer mechanisch-biologischen Kläranlage steuern.

5. SCHLUSSFOLGERUNGEN

Der grösste Teil der partikulären Phase aus dem Abwasser und den Überschuss-Schlamm wird im Vorklärbecken einer mechanisch-biologischen Kläranlage entfernt und somit aerob nicht weiter behandelt. Organische Umweltchemikalien, die nur aerob abgebaut werden und lipophile oder amphiphilen Eigenschaften haben, können sich somit stark im Klärschlamm anreichern. Amphiphile Verbindungen wie die Tenside, die in grossen Mengen ins Abwasser eingetragen werden und deren hydrophobe Umwandlungsprodukte, sollten demzufolge somit aerob und anaerob vollständig abbaubar (mineralisierbar) sein.

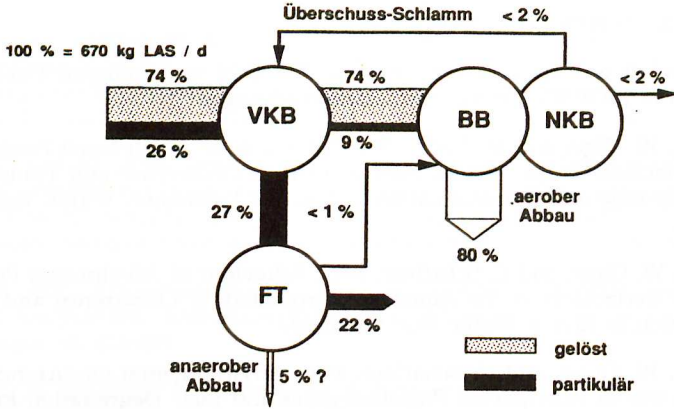


Abbildung 3: Massenflüsse für LAS in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigungsanlage Zürich-Werdhölzli unter Berücksichtigung der gelösten und partikulären Phase. VKB: Vorklärbecken, BB: Belebungsbecken, NKB: Nachklärbecken, FT: Faulturm (nach GIGER, 1990; GIGER et al., 1989; SIEGRIST et al., 1989; BRUNNER et al., 1988., AHEL, 1987; GIGER et al., 1987).

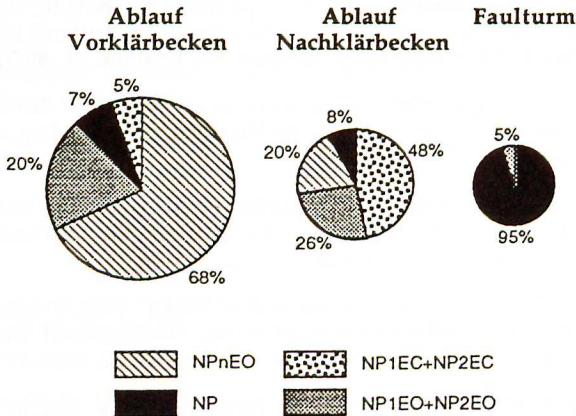


Abbildung 4: Durchschnittliche Zusammensetzung von 4-Nonylphenolpolyethoxylaten und deren Umwandlungsprodukte in Abwasser und Klärschlamm aus 11 verschiedenen mechanisch-biologischen Kläranlagen im Kanton Zürich (nach AHEL et al., 1992; AHEL and GIGER, 1991; AHEL, 1987).

6. LITERATURVERZEICHNIS

Hier handelt es sich vor allem um eine Auswahl von neueren Publikationen über an der EAWAG durchgeführte Untersuchungen.

- Ahel, M., W. Giger and M. Koch. 1992. Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment. 1. Occurrence and Transformation in Sewage and Transformation in Sewage Treatment. *Water. Res.* Submitted.
- Ahel M., W. Giger, and C. Schaffner. 1992. Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment. 2. Occurrence and Transformation in Rivers. *Water. Res.* Submitted.
- Ahel M., W. Giger, and C. Schaffner. 1991. Environmental Occurrence and Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates and their Degradation Products in Rivers and Groundwaters. In Seminar on Nonylphenoxyethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP). Saltsjöbaden, Sweden. Swedish Environmental Protection Agency. Solna, Sweden. 105-151.
- Ahel, M. 1987. Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment. Ph. D. Dissertation, University of Zagreb, Institute "Rudjer Boskovic", Zagreb, Croatia.
- Ahel, M., T. Conrad and W. Giger. 1987. Persistent Organic Chemicals in Sewage Effluents: 3. Determinations of Nonylphenoxy Carboxylic Acids by High-Resolution Gas Chromatography / Mass Spectrometry and by High-Performance Liquid Chromatography. *Environ. Sci Technol.* 21, 697-703.
- Ahel, M., and W. Giger. 1985. Determination of Nonionic Surfactants of the Alkylphenol Polyethoxylate Type by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 57, 2584-2590.
- Ahel, M., and W. Giger. 1985. Determination of Alkylphenols and Alkylphenol Mono- and Diethoxylates in Environmental Samples by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 57, 1577-1583.
- Brunner, P. H., S. Capri, A. Marcomini and W. Giger. 1988. Occurrence and Behaviour of Linear Alkylbenzenesulfonates, Nonylphenol Diethoxylates in Sewage and Sewage Sludge Treatment. *Water Res.* 22, 1465-1472.
- de Ruiter, C., J. C. H. F. Hefkens, U. A. Th. Brinkman, R. W. Frei, M. Evers, E. Matthijs and J. A. Meijer. 1987. Liquid Chromatography Determination of Cationic Surfactants in Environmental Samples using a Continuous Post-Column Ion-Pair Extraction Detector with a Sandwich Phase Separator. *Intern. J. Environ. Anal. Chem.* 31, 325-339.

- Field, J. A., D. J. Miller, Th. M. Field, S.B. Hawthorne and W. Giger. 1992. Quantitative Determination of Sulfonated Aliphatic and Aromatic Surfactants in Sewage Sludge by Ion-Pair/Supercritical Fluid Extraction and Derivatization Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* In press.
- Giger, W. and M. Ahel. 1991. Behaviour of Nonylphenol Polyethoxylates and their Metabolites in Mechanical-Biological Sewage Treatment. In Seminar on Nonylphenoethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP). Saltsjöbaden, Sweden. Swedish Environmental Protection Agency. Solna, Sweden. 87-103.
- Giger, W. 1990. Anreicherungsverhalten von Tensiden in Klärschlamm, Böden und Sedimenten. *Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- & Flussbiologie.* 44, 414-429.
- Giger, W., A. C. Alder, P. H. Brunner, A. Marcomini and H. Siegrist. 1989. Behaviour of LAS in Sewage and Sludge Treatment and in Sludge-Treated Soil. *Tenside Deterg.* 26, 95-100.
- Giger, W., P. H. Brunner, M. Ahel, J. McEvoy, A. Marcomini and C. Schaffner. 1987. Organische Waschmittelinhaltsstoffe und deren Abbauprodukte in Abwasser und Klärschlamm. *Gas-Wasser-Abwasser.* 67, 111-122.
- Giger, W., M. Ahel und M. Koch. 1986. Das Verhalten von Alkylphenolpolyethoxylat-Tensiden in der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung. *Vom Wasser.* 67, 69-81.
- Hawthorne, S. B., D. J. Miller, D. E. Nivens and D. C. White. 1992. Supercritical Fluid Extraction of Polar Analytes using in Situ Chemical Derivatization. *Anal. Chem.* 64, 405-412,
- Hawthorne, S. B., D. J. Miller, D. D. Walker, D.E. Whittington and B. L. Moore. 1991. Quantitative Extraction of Linear Alkylbenzenesulfonates using Supercritical Carbon Dioxide and a Simple Device for adding modifiers. *J. Chromtogr.* 541, 185-194.
- Marcomini, A. 1991. Behaviour in Sludge Treated Soils and Landfills. In Seminar on Nonylphenoethoxylates (NPE) and Nonylphenol (NP). Saltsjöbaden, Sweden. Swedish Environmental Protection Agency. Solna, Sweden. 153-167.
- Marcomini, A., P. D. Capel, Th. Lichtensteiger, P. H. Brunner and W. Giger. 1989. Behaviour of Aromatic Surfactants and PCBs in Sludge-Treated Soil and Landfills. *J. Environ. Qual.* 18, 523-528.
- Marcomini, A., and W. Giger. 1987. Simultaneous Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates, Alkylphenol Polyethoxylates, and Nonylphenol by High-Performance Liquid Chromatography. *Anal. Chem.* 59, 1709-1715.

- Marcomini, A., S. Capri and W. Giger. 1987. Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates, Alkylphenol Polyethoxylates, and Nonylphenol in Waste Water by High-Performance Liquid Chromatography. *J. Chromatography*. 403, 243-252.
- Marcomini, A., P. D. Capel, W. Giger and H. Hänni. 1988. Residues of Detergents-Derived Organic Pollutants and Polychlorinated Biphenyls in Sludge-Amended Soil. *Naturwissenschaften* 75, 460-462.
- McEvoy, J. and W. Giger. 1986. Determination of Linear Alkylbenzenesulfonates in Sewage Sludge by High-Resolution Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Environ. Sci. Technol.* 20, 376-383.
- Schaffner C., M. Ahel and W. Giger. 1987. Field Studies on the Behaviour of Organic Micropollutants During Infiltration of River Water to Ground Water. *Wat. Sci. Tech.* 19, 1195-1196.
- Siegrist H., A. C. Alder, P. H. Brunner and W. Giger. 1989. Pathway analysis of Selected Organic Chemicals from Sewage to Agriculture Soil. In *Sewage Sludge Treatment and Use*. Dirkwager A. H., L'Hermite P. (Ed.) Elsevier, London. 133-144.

Anschrift: Dr. Alfredo Alder
Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung
und Gewässerschutz (EAWAG)
Überlandstrasse 133
CH - 8600 Dübendorf
Schweiz