

NITRIFIKATIONSHEMMSTOFFE UND ABWASSERREINIGUNG

P. Schweighofer

1. ALLGEMEINES

Nitrifikationshemmstoffe werden in der Abwassertechnik vorwiegend in der Abwasseranalytik eingesetzt. Die Hauptanwendung liegt dabei auf der bewußten Unterdrückung der Nitrifikation bei der Bestimmung des biochemischen Sauerstoffbedarfes BSB₅ (Moser, 1992). Zum Einsatz kommt dabei überwiegend Allylthioharnstoff (ATH), der als ein äußerst selektiver Nitrifikationshemmer bekannt ist. In der Fachliteratur wird eine Fülle weiterer Nitrifikationshemmer genannt (Richardson, 1985).

Mit den ab 1991 in Österreich erlassenen Emissionsverordnungen (Tab. 1) stiegen die Anforderungen an die Abwasserreinigung.

Tabelle 1: Emissionsverordnung für kommunale Abwässer

Parameter mg/l bzw. %	>50-500 EGW ₆₀	>500-5000 EGW ₆₀	>5000-50000 EGW ₆₀	> 50000 EGW ₆₀
BSB ₅	25	20	20	15
CSB	90	75	75	75
TOC	30	25	25	25
NH ₄ -N a)	10	5	5	5
Gesamt-N Entfernung a)	c)	c)	mind. 70%	mind. 70%
Gesamt-N Entfernung b)	c)	c)	mind. 60%	mind. 60%
Gesamt-P	c)	1,5 d)	1,0 e)	1,0 e)
PO ₄ -P	c)	1,0 d)	0,8 e)	0,8 e)

- a) > 12°C
 b) 8 °C < T ≤ 12 °C
 c) Keine Festlegung erforderlich
 d) > 1000 EGW
 e) in Einzugsgebieten von Seen bei > 30000 EGW
 Ges. P < 0,3 mg/l; PO₄-P < 0,2 mg/l; P-Entf. > 95%

Demnach wird zukünftig einer gesicherten Nitrifikation ein zentraler Stellenwert zukommen. Daraus resultiert automatisch, daß Nitrifikationshemmer im Abwasser, die möglicherweise bis jetzt noch keine Beeinträchtigung der Abwasserreinigung in bestehenden Anlagen bewirkten, da noch keine Nitrifikation gefordert war, stark an Bedeutung gewinnen. Es wird sich also künftig vermehrt die Frage nach der Herkunft von Nitrifikationshemmern im Kanalnetz und nach ihrer Entfernbarkeit stellen.

Aus Sicht der Gewässerökologie sind, aufgrund ihrer hohen aquatischen Toxizität, vor allem Ammonium und Nitrit von den Gewässern fernzuhalten. Nitrifikationshemmer in Abwässern können dazu führen, daß einerseits die Nitrifikation vollständig gehemmt wird (es erfolgt keine Oxidation des Ammoniums), oder daß andererseits die Nitrifikation nur unvollständig bis zum Nitrit erfolgt. Gelangen nun mit diesen beiden Stoffen auch die Nitrifikationshemmer in den Vorfluter, was bei Nitrifikationshemmern im Abwasser zwangsläufig der Fall ist, so kann durch diese Nitrifikationshemmer auch das Selbstreinigungsvermögen im Gewässer beeinträchtigt (gehemmt) werden. Das führt wiederum dazu, daß die Oxidation von Ammonium und Nitrit im Gewässer verzögert wird, und daß damit die aquatische Toxizität länger aufrecht erhalten bleibt. Nitrifikationshemmer beeinträchtigen daher einerseits die Abwasserreinigung in der Kläranlage und schwächen andererseits das Selbstreinigungsvermögen der Gewässer, was die ökotoxische Wirkung des Ammoniums und Nitrits konserviert.

2. STICKSTOFFENTFERNUNG

Stickstoffverbindungen stellen im allgemeinen nach den Kohlenstoffverbindungen die wichtigsten Komponenten im häuslichen Abwasser dar. Üblicherweise liegt Stickstoff im kommunalen Abwasser als Ammonium-Stickstoff und als organischer Stickstoff vor. Bereits im Kanalnetz, oder spätestens in der Kläranlage, wird der organisch gebundene Stickstoff hydrolysiert und in Ammonium übergeführt (ammonifiziert).

Die Stickstoffentfernung in Kläranlagen läuft im wesentlichen auf zwei Wegen ab. Einerseits durch den Abzug der überschüssigen Mikroorganismen (die z.T. aus Stickstoff bestehen) aus dem System. Andererseits durch das Überführen des Stickstoffes (auf mikrobiologischem Weg) in seine Gasform und dem Entweichen in die Atmosphäre.

Durch den Abzug der Mikroorganismen wird jedoch nur ein relativ geringer Stickstoffanteil entfernt. Der verbleibende, überwiegende Teil des zufließenden Stickstoffes findet sich, bei nicht nitrifizierenden Anlagen, als Ammonium-Stickstoff im Kläranlagenablauf wieder.

Gelangt dieses Ammonium in einen Vorfluter wird es einerseits zu Nitrat oxidiert, wobei diese Oxidation (Nitrifikation) zu einer starken Sauerstoffzehrung im Gewässer führt. Andererseits steht Ammonium in Abhängigkeit vom pH-Wert mit Ammoniak, das ein starkes Fischgift ist, im Gleichgewicht (Abb.: 1). Bei steigendem pH-Wert und höheren Temperaturen im Gewässer nimmt somit die Fischtoxizität des Ammoniums zu.

Die Nitrifikation (Oxidation) des Stickstoffes kann unter bestimmten Verfahrensbedingungen auch in einer biologischen Kläranlage erreicht werden. Die Gesamtmenge an Stickstoff im Ablauf der Kläranlage wird dadurch allerdings nicht verringert. Sehr wohl wird durch eine Reduktion des Ammoniums eine Verringerung der aquatischen Toxizität und der Sauerstoffzehrung im Gewässer erreicht.

Eine Reduktion dieses bereits oxidierten Stickstoffes im Kläranlagenablauf ist aus Gründen der Nährstoffentfernung aus dem Gewässersystem notwendig. Wie später noch ausgeführt, kann eine Stickstoffentfernung über Denitrifikation auch aus verfahrenstechnischen Gründen sinnvoll sein. Um diese Stickstoffentfernung tatsächlich zu erreichen, ist es notwendig Nitrat zu gasförmigen Stickstoff zu reduzieren, der in die Atmosphäre entweicht. Zur gezielten Denitrifikation ist eine spezielle Verfahrensführung in der biologischen Abwasserreinigung erforderlich.

Die Stickstoffentfernung über den Überschussschlammabzug findet, wie oben angeführt, in jeder biologischen Kläranlage statt. Allerdings ist dieser Anteil nicht ausreichend, um die Vorschreibungen der EVO's zu erfüllen. Auf biologischem Wege werden diese Werte nur erreicht, wenn nitrifiziert und denitrifiziert wird. Der entscheidende Schritt für die Stickstoffentfernung ist somit die Nitrifikation (Oxidation des NH_4^+ zu NO_3^-). Erfolgt diese Stufe nicht, kann auch kein Nitrat denitrifiziert und somit entfernt werden.

Im folgenden werden die einzelnen Stufen der Stickstoffentfernung kurz erläutert.

2.1. Stickstoffentfernung durch Überschussschlammabzug

Man kann rechnen, daß die Mikroorganismen, entsprechend ihres Zellaufbaues, zu ca. 11% aus Stickstoff bestehen. Entsprechend des Anteils der Biomasse am Belebtschlamm, erfolgt durch den Überschussschlammabzug eine Entfernung des Stickstoffes. Es gelangt jedoch durch die Schlammbehandlung wieder ein Teil des, in der Biomasse gebundenen, Stickstoffes in das Abwasser zurück.

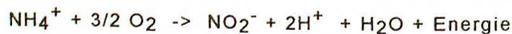
2.2. Stickstoffentfernung über Nitrifikation-Denitrifikation

Voraussetzung für die Denitrifikation ist, daß Stickstoff als Nitrat-Stickstoff vorliegt. Dies kann nur durch eine vorherige Nitrifikation erfolgen.

2.2.1. Nitrifikation

Die Nitrifikation läuft, vereinfacht dargestellt, über folgende zwei Stufen ab:

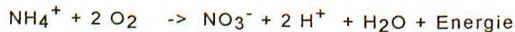
Nitrifikation erste Stufe durch *Nitrosomonas*:



Nitrifikation zweite Stufe durch *Nitrobacter*:



Die Gesamtreaktion



ist durch hohen Sauerstoffverbrauch (1g N benötigt 4,6g O₂) und durch eine hohe Säureproduktion (1 Mol NH₄⁺ bildet 2 Mol H⁺) gekennzeichnet.

Unter 30 °C ist die Wachstumsrate von *Nitrosomonas* geringer als die von *Nitrobacter* und daher geschwindigkeitsbestimmend. Das erklärt auch, warum das von *Nitrosomonas* gebildete Nitrit fast vollständig von *Nitrobacter* zu Nitrat oxidiert wird. (Nowak, Svoldal, 1990)

Die Kinetik des Nitrifikantenwachstums, vereinfacht als ein Prozeßschritt, läßt sich wie folgt durch die Michaelis-Menten-Beziehung beschreiben:

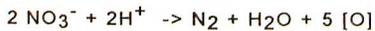
$$v_i = \frac{v_{\max}}{(1 + k_s/S)}$$

dabei bedeuten:

v_{\max}	die maximale Umsatzgeschwindigkeit
v_i	die einer bestimmten Substratkonzentration entsprechende Umsatzgeschwindigkeit
S	die Substratkonzentration
k_s	die Halbwertkonstante bei halber maximaler Umsatzgeschwindigkeit

2.2.2. Denitrifikation

Simplifiziert verläuft die Denitrifikation wie folgt ab:



Demnach wird ein beträchtlicher Teil des für die Nitrifikation verbrauchten Sauerstoffes durch die Denitrifikation (2,86 g O₂ pro 1 g denitrifiziertem Stickstoff) wiedergewonnen; weiters wird die Hälfte der bei der Nitrifikation produzierten Säure verbraucht. Daraus ist ersichtlich, daß es sowohl aus verfahrenstechnischer als auch aus ökonomischer Sicht notwendig bzw. sinnvoll sein kann zu denitrifizieren.

2.2.3. Nitrifikationshemmung

Unter Hemmung ist eine meist reversible Veränderung der Ferment- (Enzym)aktivität zu verstehen. Wird von Stoffen selbst oder von deren Umsetzungsprodukten (Metaboliten) eine irreversibel hemmende Wirkung auf den Stoffwechsel ausgeübt, so spricht man von einer toxischen Wirkung. (Matsché, 1990)

Im Vergleich zu den heterotrophen (kohlenstoffabbauenden) haben die autotrophen (stickstoffoxidierenden) Bakterien eine wesentlich geringere Artenvielfalt und Wachstumsgeschwindigkeit, was sie für unterschiedliche Milieubedingungen und hemmende Stoffe empfindlicher macht.

Wie unter 2.2.1. angeführt ist die Nitrifikation ein zweistufiger Prozeß. Bei Temperaturen unter 30 °C ist die erste Stufe der Nitrifikation, die Oxidation des Ammoniums zu Nitrit durch *Nitrosomonas*, geschwindigkeitsbestimmend. Im allgemeinen sind *Nitrosomonas* gegenüber Hemmstoffen empfindlicher als *Nitrobacter*. So sind noch keine Verbindungen bekannt, die nur selektiv *Nitrobacter* hemmen. In der Literatur (Lees & Simpson, 1957, Tomlinson, 1966, Belser & Mays, 1980) wird Chlorat als selektiver Hemmer von *Nitrobacter* angeführt. Untersuchungen mit Chlorat am Institut für Wassergüte der TU-Wien (Forsthuber, 1992) konnten diese Ergebnisse jedoch nur teilweise bestätigen. Der bereits erwähnte Allylthioharnstoff (ATH) ist hingegen ein selektiv *Nitrosomonas* hemmender Stoff. Für eine vollständige Hemmung der Nitrifikation ist daher nur die Zugabe von ATH notwendig.

2.2.3.1. Ammonium-, Nitrit-Toxizität

Hervorgerufen wird die Hemmung sowohl durch freies Ammoniak (NH_3) als auch durch freie salpetrige Säure (HNO_2). Für beide Verbindungen existiert ein vom pH-Wert abhängiges Gleichgewicht (Abb. 1 und 2).

Davon betroffen sind vorwiegend *Nitrobacter*, d.h. die Nitrifikation findet nur bis zum Nitrit, welches stark fischtoxisch ist, statt.

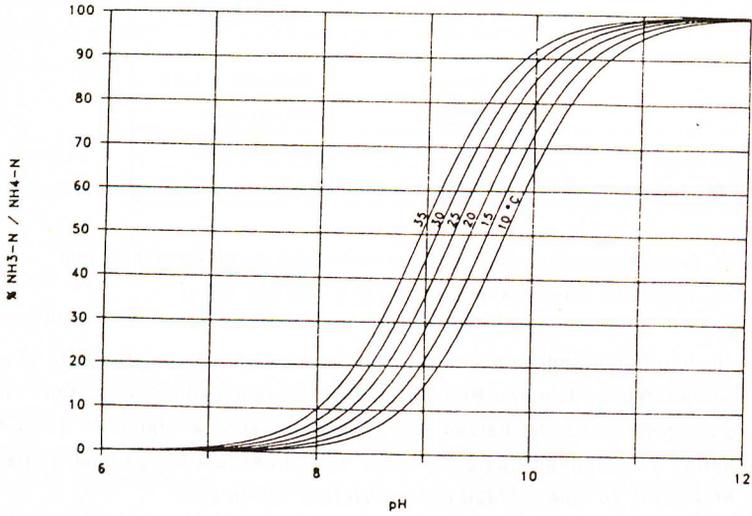


Abb. 1: Dissoziationsgleichgewicht für $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

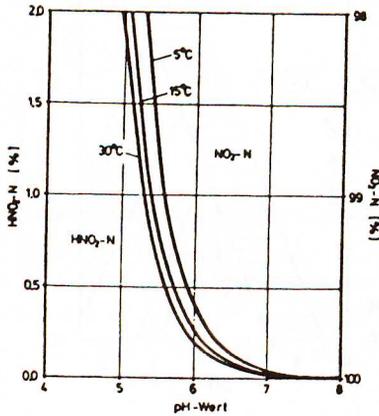


Abb. 2: Dissoziationsgleichgewicht für $\text{NO}_2^-/\text{HNO}_2$ (Nyhuis, 1985)

In Tabelle 2 sind die Grenzen der Hemmung durch Ammoniak und salpetrige Säure angeführt.

	Ammoniak [mg NH ₃ /l]	salpetrige Säure [mg HNO ₂ /l]
Nitrosomonas	10 - 150	0,02 - 0,1
Nitrobacter	0,1 - 1,0	0,22 - 2,8

Tabelle 2: Grenzkonzentrationen für eine Hemmung durch Ammoniak und salpetrige Säure (Anthonisen, 1976; Nyhuis, 1985)

Da die Hemmung durch undissoziiertes Ammoniak bzw. durch undissoziierte salpetrige Säure hervorgerufen wird, deren Bildung vom pH-Wert beeinflusst wird, kann man die Bedeutung des pH-Wertes abschätzen. Die Zusammenhänge werden noch durch die bei der Nitrifikation auftretenden Säureproduktion beeinflusst, die bei geringer Pufferkapazität des Abwassers zu einem Abfall des pH-Wertes führen kann.

Verringert werden kann dieser Einfluß durch eine möglichst vollständige Denitrifikation, die wieder einen Teil (die Hälfte) der bei der Nitrifikation produzierten Säure verbraucht.

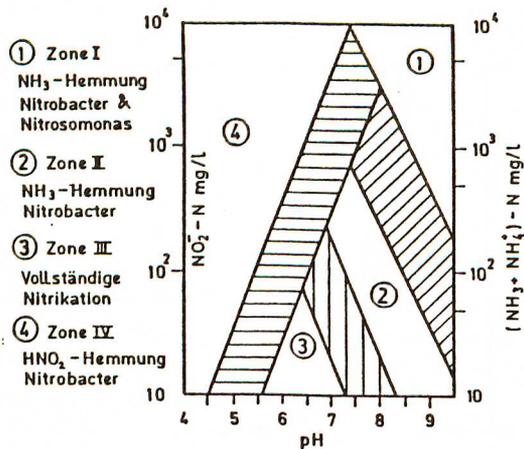


Abb. 3: Hemmung der Nitrifikation durch NH_3 und HNO_2 in Abhängigkeit vom pH-Wert (nach Anthonisen, 1976)

Daneben gibt es eine Fülle von Einzelsubstanzen, die die Nitrifikation negativ beeinflussen oder komplett zum Erliegen bringen (Richardson, 1985, Hockenbury et.al., 1977, Tomlinson, 1966, u.a.).

Vereinfachend lassen sich für Einzelsubstanzen folgende Hemmungsarten unterscheiden (Biochemisches Taschenbuch, 1964)

2.2.3.2. Die gewöhnliche, nicht kompetitive Hemmung

An das Enzymmolekül lagert sich ein Stoff (Inhibitor) an, der die Spaltungsgeschwindigkeit des Enzym-Substrat Zwischenproduktes vermindert. Dabei bleibt die Halbwertkonstante unverändert; die maximale Umsatzgeschwindigkeit wird jedoch verringert. Das relative Ausmaß der Hemmung ist bei allen Substratkonzentrationen gleich groß. Die bekannte Michaelis-Menten-Beziehung nimmt daher folgende Form an:

$$v_i = \frac{v_{\max}}{(1 + k_s/S) \cdot (1 + I/k_i)}$$

dabei bedeuten die zusätzlichen Parameter:

I die Inhibitorkonzentration (Hemmstoffkonzentration)
 k_i Dissoziationskonstante der Enzym-Inhibitorverbindung(en)

2.2.3.3. Die kompetitive oder Verdrängungshemmung.

Inhibitor und Substrat konkurrieren miteinander um die substratbindende Gruppe des Enzyms. Die Halbwertkonstante wird scheinbar erhöht und v_{\max} bleibt unverändert. Das relative Ausmaß der Hemmung hängt alleine vom Verhältnis Inhibitor zu Substrat ab.

$$v_i = \frac{v_{\max}}{(1 + ((k_s/S) \cdot (1 + I/k_i)))}$$

2.2.3.4. Hemmung durch Substratüberschuß

Bei hohen Substratkonzentrationen kann es außer zur normalen Enzym-Substratprodukt-Bildung zur Bildung eines eventuell weniger aktiven Enzym-Substratproduktes kommen. Dabei wird v_{max} nicht erreicht. Vereinfachte Form der Substrathemmung:

$$v_j = \frac{v_{max}}{(1 + (k_s/S) + (S^m/k))}$$

- m Größe(n Ordnung) des "inaktiven" Enzym-Substratproduktes
 k Dissoziationskonstante des "inaktiven" Enzym-Substratproduktes

In der folgenden Abbildung 4 werden die verschiedenen Hemmformen dem ungehemmten Wachstum gegenüber gestellt.

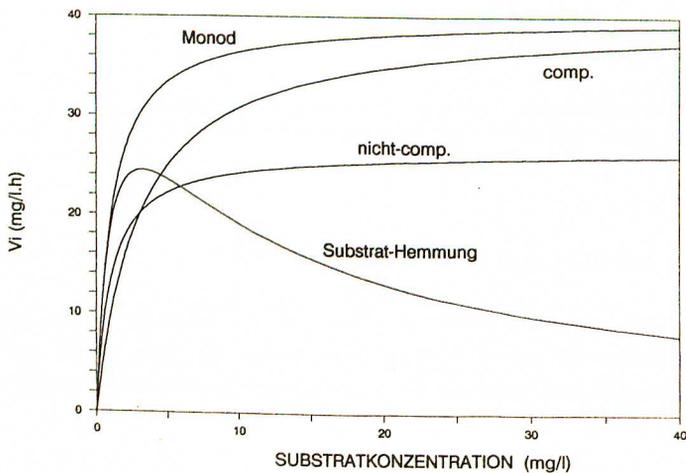


Abb. 4: Vergleich der verschiedenen Hemmformen mit dem ungehemmten Wachstum.

3. IDENTIFIKATION UND GEFÄHRDUNGSPOTENTIAL VON EINLEITUNGEN AKUT NITRIFIKATIONSHEMMENDER STOFFE.

Aufgrund einer vollständigen Nitrifikationshemmung während Pilotversuchen zur Erweiterung einer bestehenden Kläranlage wurde vom Institut für Wassergüte der TU-Wien eine Identifikations- und Bewertungsstrategie erarbeitet und angewandt.

3.1. Untersuchungsstrategie

Die von Kroiß et.al. (1992) vorgeschlagene Untersuchungsstrategie erlaubt es, innerhalb kurzer Zeit Aussagen über Lage und Anzahl der Quellen der Nitrifikationshemmer in einem Kanalnetz zu liefern und eine erste Abschätzung des Gefährdungspotentials der einzelnen Einleiter vorzunehmen.

Die gewählte Untersuchungsstrategie gliedert sich in zwei Schritte:

1. Screening-Test

2. Gefährdungspotential

2.1. Effektive Konzentration, EC-Test

2.2. Biologische Abbaubarkeit

Der erste Schritt, der Screening-Test, stellt eine Upstream-Suchstrategie dar. Dabei wird, beginnend mit der Summe aller Abwässer, das Kanalnetz "stromauf" untersucht. Bei einem positiven Ergebnis wird der Gesamtstrom in Teilströme aufgespalten. Negative Ergebnisse scheidet die jeweiligen Teilströme aus, positive Ergebnisse führen zu einer weiteren Aufspaltung der Teilströme. Mit diesem Ausscheidungsprinzip werden die positiven Teilstränge "Upstream" bis an die Quelle der Hemmung verfolgt.

Ist die Quelle ermittelt, setzt der zweite Schritt der Untersuchungsstrategie, die Abschätzung des Gefährdungspotentials, ein. Es werden dabei anhand aufgenommenen Hemmkurven (Hemmung in Abhängigkeit der Konzentration des jeweiligen Abwassers) die effektiven Konzentrationen EC bestimmt. "Dabei gilt eine EC 20 als Grenzwert für den Beginn einer deutlichen Hemmung. Die EC 50, ein Wert der in zahlreichen Toxizitätstests ermittelt wird, wird zum Vergleich der toxischen Wirkung verschiedener Substanzen untereinander herangezogen. Als Grenzwert für eine vollständige Hemmung wird die EC 80 gewählt" (Matsché, 1990).

Ergänzend dazu wird die biologische Abbaubarkeit (Entfernbarkeit) der hemmenden Substanzen durch Kontakt mit Belebtschlamm erfaßt. Von diesem so vorbehandeltem Abwasser wird wiederum eine Hemmschwelle aufgenommen. Der Vergleich dieser Hemmschwelle mit der Hemmschwelle aus dem rohen, unbehandelten Abwasser ist ein Maß für die Entgiftbarkeit.

Aus der aktuellen Konzentration des jeweiligen Abwassers kann nun aus den beiden Hemmschwellen eine Abschätzung des Gefährdungspotentials vorgenommen werden.

3.2. Untersuchungsmethodik

3.2.1. Bestimmung der Stoffwechselaktivität

Aus der Unmöglichkeit heraus, die verantwortlichen Nitrifikationshemmer analytisch zu erfassen - die Anzahl der potentiellen Stoffe, wie auch der analytische Aufwand ließen von vornherein eine solche Vorgangsweise aussichtslos erscheinen - entschied man sich, nur die Wirkung der Nitrifikationshemmer zu bestimmen.

Die Bestimmung der Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen, im speziellen der Nitrifikanten und daraus folgend die Hemmwirkung der verschiedenen Abwasserteilströme, erfolgt anhand von Respirationsmessungen. Der Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen kann hier einfach und schnell anhand der Sauerstoffkonzentrationsabnahme über die Zeit bestimmt werden.

In der folgenden Abbildung 5 ist diese Meßeinrichtung dargestellt.

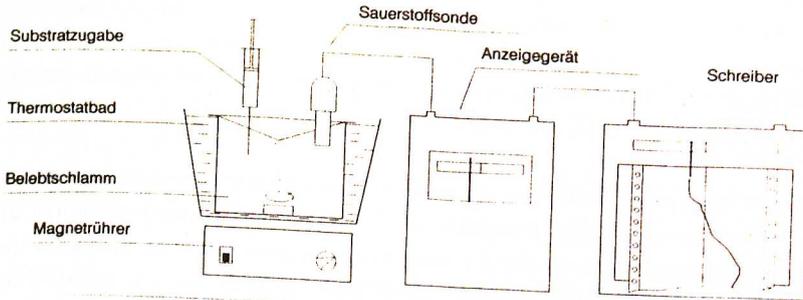


Abb. 5: Meßeinrichtung zur Bestimmung des Sauerstoffverbrauches von belebtem Schlamm

Bei der Untersuchung der Abbaubarkeit (bzw. der Hemmwirkung) von Abwasser können drei grundsätzliche Fälle unterschieden werden.

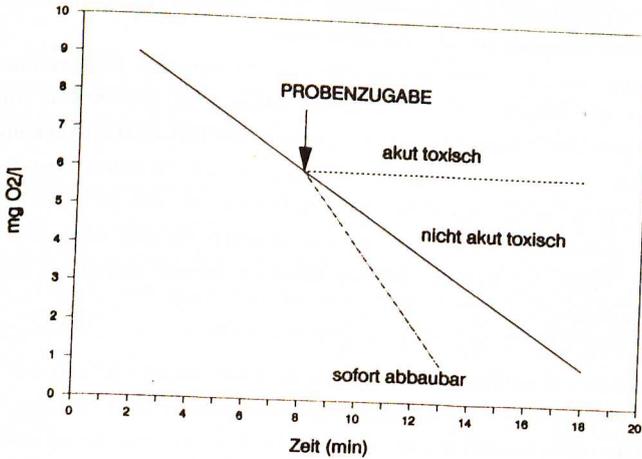


Abb. 6: Sauerstoffverbrauch (Atmung) von Belebtschlamm

Eine Zunahme des Sauerstoffverbrauches (Abnahme der O₂-Konzentration im Testgefäß) nach Probenzugabe weist auf eine biologische Abbaubarkeit (bzw. auf keine Hemmung) hin; tritt keine Änderung des Sauerstoffverbrauches auf, ist das Abwasser nicht unmittelbar abbaubar. Eine Verminderung des Sauerstoffverbrauches ist schließlich ein Hinweis auf toxische Inhaltsstoffe im Abwasser. Über eine mögliche Adaptation der Mikroorganismen kann dabei keine Aussage gemacht werden.

Sinngemäß kann dieses Verfahren auch zur Bestimmung der Hemmwirkung von Stoffen auf die Nitrifikanten angewandt werden. Da die Dauer der Messung durch den Sauerstoffgehalt im Testgefäß begrenzt ist, kann keine Aussage über den zeitlichen Verlauf einer Hemmwirkung gemacht werden. Somit kann dadurch nur ein Punkt in einem Koordinatensystem von Zeitdauer, Konzentration und Aktivität betrachtet werden. Will man weitere Punkte betrachten, steigt der Zeit- und Arbeitsaufwand auch mit dieser raschen und einfachen Methode schnell an.

Eine direkte Bestimmung der Aktivität der Nitrifikanten ist nicht möglich, da sich bei der Abwasserreinigung Mischbiozönosen aus hetero- und autotrophen Bakterien einstellen. Ein Heranzüchten einer zumindest angereicherten Nitrifikantenkultur, wäre aufgrund der geringen Wachstumsgeschwindigkeit sehr zeitaufwendig und zudem für die Praxis der Abwasserreinigung wenig aussagekräftig.

Somit ist es notwendig, bei der Verwendung eines nitrifizierenden Belebtschlammes den jeweiligen Anteil der hetero- bzw. autotrophen Atmung zu bestimmen. Am einfachsten wird das durch die Zugabe eines nur selektiv die Nitrifikanten hemmenden Stoffes erreicht. In der Abwassertechnik ist dafür, wie bereits erwähnt, seit langem Allylthioharnstoff (ATH) in Verwendung, der im allgemeinen bereits in einer Konzentration von 0,5 mg/l vollständig nitrifikationshemmend wirkt. Es sind aber auch Fälle bekannt (Forsthuber, 1992), wo deutlich höhere Konzentrationen notwendig sind, um die Nitrifikation zu hemmen.

Durch das Verwenden von Belebtschlamm kann es zu einer Abschwächung der nitrifikationshemmenden Wirkung durch heterotrophe Mikroorganismen oder Partikel, die die Stoffe aufnehmen oder adsorbieren, kommen. Tatsächlich wird daher die nitrifikationshemmende Wirkung von Stoffen auf Nitrifikanten in einer Mischbiozönose mit heterotrophen Bakterien untersucht. Damit werden die Verhältnisse in einer Belebtschlamm-Abwassermischung simuliert, was für die Praxis relevant ist.

3.2.2. Untersuchung auf akute nitrifikationshemmende Wirkung Screening-Test

In diesem Schritt werden sämtliche Abwasserproben auf akut nitrifikationshemmende Wirkung hin untersucht. Unter akut nitrifikationshemmender Wirkung wird hier die zumindestens vollständige Hemmung der ersten Stufe der Nitrifikation, die der Nitrosomonas, verstanden. Inwieweit die zweite Stufe, die Nitrobacter, auch gehemmt ist, wird mit dieser Untersuchungsprozedur nicht erfaßt.

Der nitrifizierende, nicht an solche Abwässer adaptierte Belebtschlamm wird mit dem jeweiligen Abwasser 1+1 gemischt. In der Mischung sollte die $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration bei 20 mg/l und der pH-Wert zwischen 7,5 und 8,0 liegen. Falls notwendig wird mit Ammoniumsulfat aufgestockt und mit Natriumhydrogenkarbonat gepuffert. Ergibt sich bei einer Mischung 1+1 eine höhere Konzentration als 20 mg Ammonium pro Liter so ist das Abwasser zusätzlich in einer solchen Verdünnung zu untersuchen, damit die Konzentration von 20 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ eingehalten wird. Dazu ist es notwendig, die Ammonium-Konzentration der jeweiligen Abwasserprobe zu bestimmen, um beurteilen zu können, ob ein Teil einer Hemmwirkung dadurch hervorgerufen werden könnte.

Als Referenzprobe wird eine Mischung 1+1 aus Belebtschlamm und Leitungswasser verwendet, wobei $\text{NH}_4\text{-N}$ auf 20 mg/l in der Mischung aufgestockt wird.

Nach 15 Minuten Belüftung, mit permanenter pH-Wert Kontrolle, wird die Stickstoff-maximalatmung bestimmt.

Eine erforderliche pH-Wert Regulierung erfolgt durch direkte NaHCO_3 -Zugabe in den Batch-Versuch, oder durch vorheriges Neutralisieren der basischen Proben, um eine lokale Schädigung der Mikroorganismen durch direkte Zugabe von Säure zu vermeiden.

Beträgt der Unterschied des Mittelwertes der Atmungen der Probe zu dem der Referenzprobe mehr als 20 % (EC 20) wird das Ergebnis als positiv beurteilt.

Nachdem die Größe des O_2 -Verbrauches der Mikroorganismen sowohl von ihrer Aktivität als auch von ihrer Anzahl abhängt, und diese Anzahl als Vergleichsbasis dient, muß dieser Anteil konstant sein. Ausgehend von der Annahme, daß sich die Mikro-

organismendichte, im speziellen die Dichte der Nitrifikanten im Belebtschlamm, innerhalb des Zeitraumes eines Arbeitstages nicht wesentlich ändert, wird das eingesetzte Belebtschlammvolumen als Vergleichsbasis festgelegt. Es soll dabei die Belebtschlammmenge immer gleich groß gehalten werden, und nur das Abwasser verdünnt, bzw. die Abwassermenge erhöht werden.

Nachdem bekannt ist, daß viele Einzelstoffe eine gewisse Zeit benötigen, um ihre volle Hemmwirkung zu "entfalten", wird eine gewisse Kontaktzeit der Abwässer mit dem Belebtschlamm vorgegeben. Andererseits ist auch bekannt, daß es bereits nach relativ kurzen Kontaktzeiten zu einer Entfernung (Adsorption, Abbau) von Hemmstoffen kommen kann. Innerhalb dieser gegenläufigen Vorgänge wird die Kontaktzeit von einer Viertelstunde gewählt.

Um nicht Differenzen sehr kleiner Meßwerte zu bekommen, ist es vielfach zweckmäßig eingedickten Belebtschlamm zu verwenden.

3.2.3. Ermittlung der Hemmschwellendiagramme (effektiv wirksame Konzentration EC).

Hier wird in Anlehnung an die bei Pagga (1981) erwähnte Versuchsdurchführung vorgegangen. Es werden dabei verschiedene Konzentrationsniveaus des Abwassers im Belebtschlamm-Abwassergemisch untersucht.

Trägt man die prozentuale (relative) Abnahme der Atmungen (aus dem Vergleich der verschiedenen Verdünnungsansätze mit der Referenzprobe) gegen den Logarithmus der Konzentrationen der Testabwässer auf, so können anhand dieser Kurve (Hemmschwellendiagramm) die effektiven Konzentrationen ermittelt werden, die eine bestimmte Nitrifikationshemmung hervorrufen.

Wie sich in der praktischen Anwendung zeigte, konnte mit den für Einzelsubstanzen angegebenen Hemmformen (im speziellen mit der nicht-kompetitiven), keine zufriedenstellende mathematische Beschreibung der gemessenen Hemmwirkungen erreicht werden. Um eine geschlossene Beschreibung der Hemmwirkung zu erhalten, wurde eine erweiterte Kinetik (Kroiß et al.; 1992) der nicht-kompetitiven Hemmung auf Versuchsergebnisse angewandt.

Die erweiterte nicht-kompetitive Hemmkinetik hat folgende Form:

$$v_i = \frac{v_{\max}}{(1 + k_s/S) \cdot (1 + (I_k I)/k_i)}$$

wird $S \gg k_s$, wird

$$v_i = \frac{v_{\max}}{(1 + (I_k I)/k_i)}$$

Die um den Exponenten k_i erweiterte nicht-kompetitive Hemmung erlaubt eine wesentlich bessere Beschreibung der gemessenen Hemmwirkungen, wobei vor allem der Anstieg (Steilheit) der Hemmung deutlicher erfaßt wird. Diese veränderte Hemmkinetik läßt sich auf das Zusammenwirken mehrerer hemmender Stoffe in einem Abwasser zurückzuführen, wobei über diese Synergismen noch wenig bekannt ist.

Die relative Hemmung INH (%) selbst kann, wie folgt, geschrieben werden:

$$\text{INH (\%)} = (1 - v_i/v_{\max}) \cdot 100$$

Durch Einsetzen von v_i nimmt die relative Hemmung folgende Form an:

$$\text{INH (\%)} = (1 - 1/(1 + (I_k I)/k_i)) \cdot 100$$

Damit läßt sich eine mathematische Beschreibung der Hemmschwellen erreichen. Zwischenpunkte können somit schnell und ohne zusätzlichen Analysenaufwand bestimmt werden.

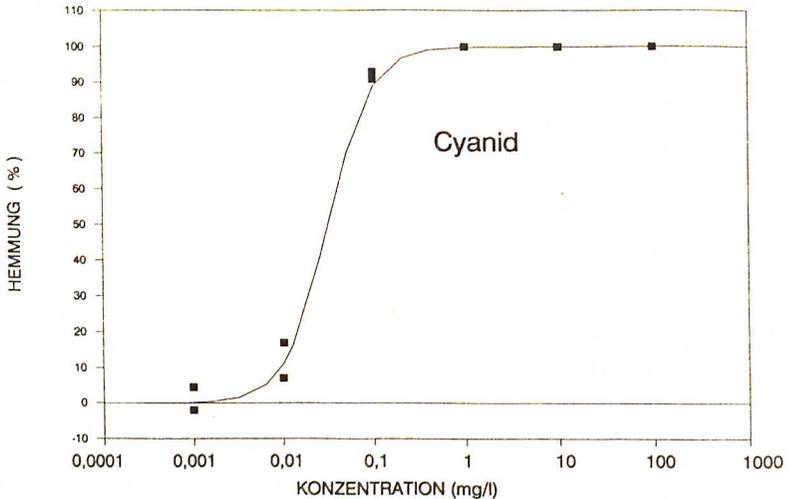


Abb. 7: Beispiel einer Hemmschwelle (Nitrifikationshemmung durch Cyanid)

3.2.4. Potentielle biologische Abbau- bzw. Entfernbarekeit akut nitrifikationshemmender Stoffe unter aeroben Verhältnissen mit Belebtschlamm

Um die prinzipielle biologische Abbaubarkeit der Hemmstoffe zu erfassen, wird der jeweilige verdünnte Abwasserteilstrom 1+1 mit dem Belebtschlamm vermischt und eine Stunde belüftet. Der Anteil des Abwassers in der Abwasser-Belebtschlammischung wird so gewählt, daß er der doppelten, praktisch vorhandenen (aktuellen) Konzentration im Gesamtabwasser entspricht. Nach dieser Stunde Vorbehandlung läßt man den Schlamm sedimentieren, der Überstand wird dekantiert und faltenfiltriert. Von diesen vorbehandelten Abwässern werden wiederum Hemmschwellendiagramme aufgenommen.

Der Vergleich der Hemmschwellendiagramme der rohen Abwässer mit denen der vorbehandelten Abwässer stellt ein Maß für die Entgiftung dar.

3.2.5. Wahl der Belebtschlämme

Wie Erfahrungen aus der Praxis und wie Hinweise aus der Literatur zeigen, ist eine Adaptation von Belebtschlamm an gewisse Nitrifikationshemmstoffe möglich. Ob diese Adaptation auf einen Abbau der Hemmstoffe durch heterotrophe Mikroorganismen oder durch eine tatsächliche Adaptation der Nitrifikanten bewirkt wird, ist in den meisten Fällen unbekannt und schwer zu klären.

Um zu wissen, welche Nitrifikationshemmer nicht oder nur geschwächt erfaßt werden, wäre es für die Auswahl des Referenzschlammes notwendig, seine Adaptation an diese Nitrifikationshemmer zu kennen.

Für die generelle Identifikation von Nitrifikationshemmern ist ein nicht adaptierter Belebtschlamm notwendig. In erster Annäherung kann angenommen werden, daß nitrifizierende Belebtschlämme aus vorwiegend mit häuslichem Abwasser belasteten Anlagen dieses Kriterium erfüllen.

Für die potentielle biologische Abbaubarkeit wäre es notwendig adaptierten Belebtschlamm zu verwenden. Falls solch ein Schlamm nicht vorliegt, können darüber nur bedingt Aussagen gemacht werden. Gegebenenfalls müssen Langzeitversuche mit Laboranlagen durchgeführt werden.

3.2.6. Auswertung

Die Ermittlung der Ausgleichskurven der EC-Tests wird mit Hilfe einer nichtlinearen Regressionsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadratsumme durchgeführt. Um die Vergleichbarkeit der verschiedenen Ergebnisse zu gewährleisten, müssen die Atmungen auf eine Bezugstemperatur umgerechnet werden. Dabei wird für die Aktivitätsänderung der heterotrophen Bakterien $f_T = 1,072(20-T_i)$ und für die der autotrophen Bakterien $f_T = 1,103(20-T_i)$ in Abhängigkeit von der Temperatur angesetzt.

3.2.7. Gültigkeitsbereich der Untersuchungsstrategie

Diese Untersuchungsmethodik setzt voraus, daß zumindestens eine vollständige Hemmung der Nitrosomonas (erste Stufe der Nitrifikation vorliegt). Hemmwirkungen auf die zweite Stufe der Nitrifikation (Nitrobacter) werden damit nicht erfaßt.

Mit der zuvor beschriebenen Untersuchungsmethode werden nur akute Hemmungsercheinungen erfaßt, chronische Hemmwirkungen können mit Batch-Versuchen, wie diese Kurzzeitatmungstests sie darstellen, nicht erfaßt werden. Ergänzend muß angemerkt werden, daß es sich bei einmaliger Anwendung dieser Untersuchungsstrategie nur um eine Momentaufnahme handelt. Temporäre Einleiter werden durch diese Untersuchung nur zufällig erfaßt werden. Um die gewonnenen Ergebnisse abzusichern, wird daher eine Wiederholung dieser Untersuchung empfohlen.

4. CHRONISCHE NITRIFIKATIONSHEMMUNG

Für eine Bestimmung chronischer Hemmwirkungen müssen Durchlaufversuche durchgeführt werden. Mit dem bei Nowak (1992) angeführtem Algorithmus kann aus Durchlaufversuchen die chronische Hemmung zurückgerechnet werden.

Diese Ermittlung der chronischen bzw. der latent vorhandenen Hemmung beruht dabei auf einer Ableitung des "activated sludge model Nr. 1" (IAWPRC, 1986). Dabei wird mit bekanntem Yield (Ertragskoeffizient der Nitrifikanten), bekannter Absterberate (b_A) und errechnetem aeroben Schlammalter (t_{TSA}), anhand der mittleren nitrifizierten Stickstofffracht ($Nox;mi$) über ein aerobes Schlammalter, die Masse an Nitrifikanten rückgerechnet. Mit der ermittelten Masse an Nitrifikanten und tatsächlich maximaler Wachstumsrate (μ_{max}') ließe sich die vorhandene maximale Prozeß- bzw. Umsatzrate errechnen. Da die tatsächliche maximale Wachstumsrate nicht bekannt, bzw. als gehemmt anzusehen ist, kann bei bekannter vorhandener-maximaler Umsatzrate, die tatsächlich vorhandene Wachstumsrate μ_{max}' errechnet werden. Der Vergleich von

tatsächlicher (μ_{\max}') und theoretisch maximaler (μ_{\max}) Wachstumsrate ergibt schließlich die vorhandene (chronische) Hemmung.

$$\mu_{\max}' = \text{Nox;max} * (1/t_{\text{TS-A}} + b_A) / \text{Nox;mi} \quad (1/d)$$

Dabei bedeuten:

μ_{\max}'	tatsächlich-maximale Wachstumsrate (1/d)
b_A	Absterberate der autotrophen Bakterien (1/d)
Nox;mi	Mittlere, über eine aerobes Schlammalter, nitrifizierte Stickstofffracht (kgN)
Nox;max	Maximal nitrifizierbare Stickstofffracht (kgN) aufgrund der gemessenen maximalen Stickstoffatmung
$t_{\text{TS-A}}$	Aerobes Schlammalter (d)

Die relative Hemmung zu einer theoretisch ungehemmten maximalen Wachstumsrate ergibt sich wie:

$$\text{INH} (\%) = [1 - (\mu_{\max}' / \mu_{\max})] * 100$$

5. PRAKTISCHE ANWENDUNG

5.1. Identifikation, Gefährdungspotential

Eine österreichische Stadt mit relativ hohem Industrieanteil, stand 1989 vor der Aufgabe ihre bestehende Abwasserreinigungsanlage an die neuen wasserwirtschaftlichen und technischen Anforderungen anzupassen. Wegen der bekannt problematischen Abwasserzusammensetzung entschloß man sich, Pilotversuche für die Erweiterung der bestehenden Anlage durchzuführen. Das Institut für Wassergüte wurde beauftragt die wissenschaftliche Betreuung dieser Versuche durchzuführen. Die Versuchsanlagen gingen mit November 1990 in Betrieb. Alle Einstellungen und Verfahrensparameter waren so gewählt, daß sich eine Nitrifikation hätte einstellen müssen. Nach mehrwöchigem Betrieb war das noch immer nicht der Fall. Um eine Nitrifikation zu initi-

ieren, wurden im folgenden die Versuchsanlagen mit nitrifizierendem Belebtschlamm aus einer kommunalen Kläranlage beimpft. Binnen weniger Stunden brach die initiierte Nitrifikation in den Versuchsanlagen zusammen. Somit hatte man einen drastischen Beweis für eine akute Nitrifikationshemmung. Als Reaktion darauf wurde vom Institut für Wassergüte der TU Wien, das zuvor beschriebene Identifikationsprogramm und die dazugehörige Untersuchungsmethodik erarbeitet, und flächendeckend auf das Kanalnetz angewandt.

Um die Untersuchung zu beschleunigen wurden, 5 Hauptsammler, 2 Nebensammler und 8 potentielle Verursacher (Gewerbe und Industriebetriebe) als Ausgang für die Untersuchung genommen. Als potentielle Verursacher wurden dabei Farben- und Lackeproduzenten, Batterierzeugung, Krankenhaus, Chemie- und Stahlindustrie angenommen.

Im Screening-Test der untersuchten 15 Abwasserteilströme mußte einer als leicht hemmend und zwei als vollständig hemmend bewertet werden. Im Detail handelte es sich dabei um einen der Nebensammler, dessen Abwasser eine ca. 35%ige Hemmung der Nitrifikation verursachte und um die Abwässer zweier Industrien, die beide eine 100%ige Hemmung der Nitrifikation verursachten. Die restlichen Abwasserteilströme konnten eindeutig als nicht hemmend beurteilt werden. Da der Hauptsammler, der den leicht hemmenden Nebensammler aufnimmt, keine Hemmwirkung zeigte, wurde die Ermittlung der Ursache der leichten Nitrifikationshemmung im Nebensammler zurückgestellt.

Der erste Untersuchungsschritt, der Screening-Test, ermöglichte somit eine eindeutige Zuordnung der Quellen der Nitrifikationshemmung. Der zweite Schritt der Untersuchungsstrategie erbrachte ebenfalls ein sehr eindeutiges Ergebnis. Es stellte sich heraus, daß das Abwasser eines Industriebetriebes biologisch weitgehend entgiftbar war und daß das Abwasser des anderen Industriebetriebes biologisch nicht entgiftbar war (Abb. 8 und 9). Um die Reduktion der Hemmwirkung des Gesamtabwassers durch biologische Vorbehandlung zu quantifizieren, wurden die Hemmschwellen des Zulaufes und des Ablaufes der bestehenden Anlage und des Ablaufes der Versuchsanlage aufgenommen. Darin zeigt sich (Abb. 10), daß trotz sehr unterschiedlicher Schlammalter in der Groß- bzw. Versuchsanlage (6 Tage bzw. 15 Tage) zu diesem Zeitpunkt keine wesentliche Entgiftung eintrat.

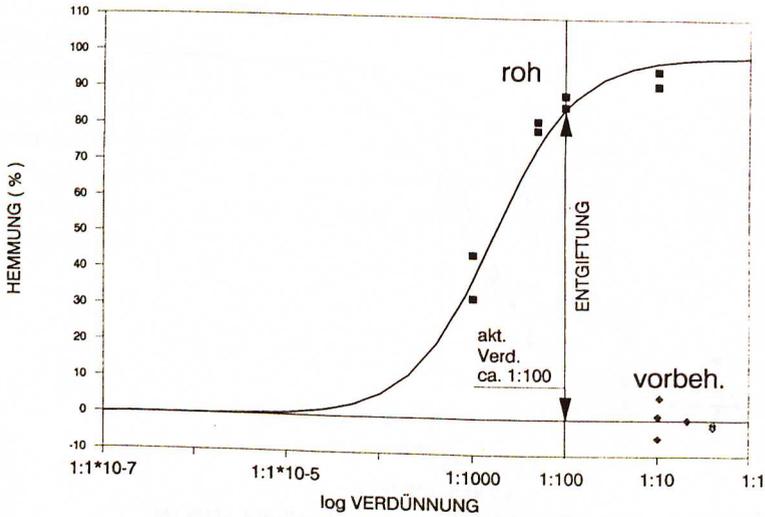


Abb. 8: Hemmschwelle des rohen und behandelten Industrieabwassers 1

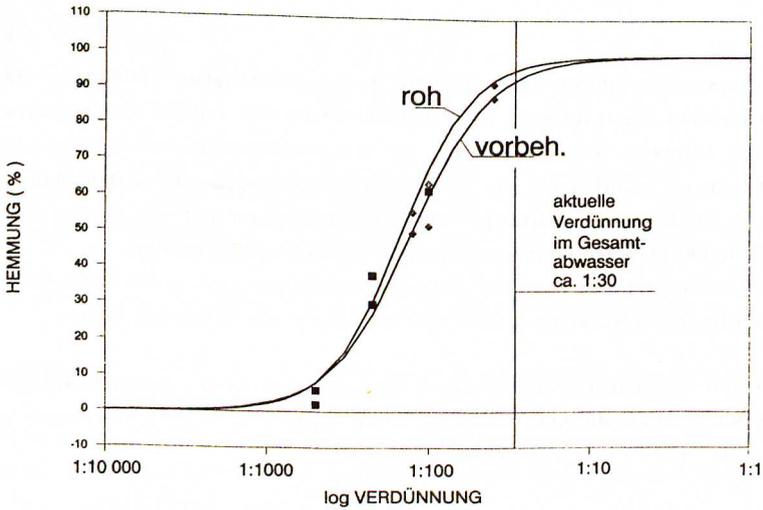


Abb. 9: Hemmschwelle des rohen und behandelten Industrieabwassers 2

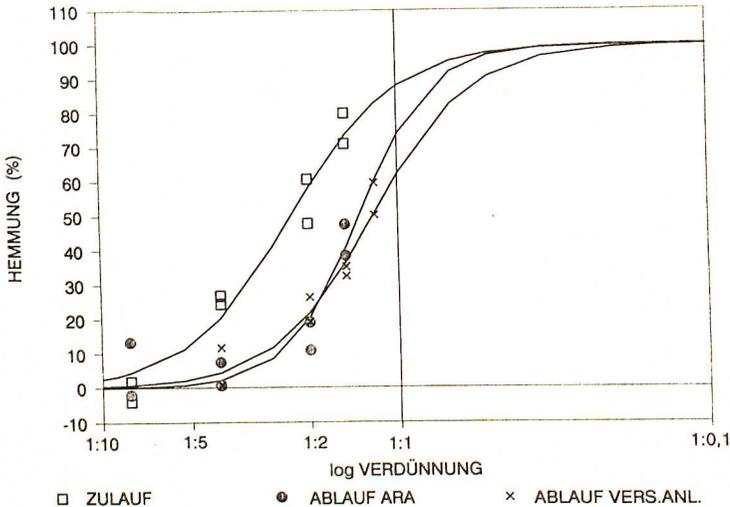


Abb. 10: Entgiftung des Kläranlagenzulaufes durch die Behandlung in der Groß- bzw. Versuchsanlage

Diese ersten Ergebnisse führten dazu, daß die beiden industriellen Verursacher der Nitrifikationshemmung, jeder für sich, noch genauer untersucht wurden. Es kam dabei wieder dieselbe Strategie zur Anwendung, um die innerbetrieblichen Quellen der Nitrifikationshemmung zu erfassen. Für beide Industrien kann gesagt werden, daß es unterschiedliche Produktions-, Wartungs- und Reparaturphasen gibt, die sowohl Zeiträume mit sehr hoher als auch Phasen mit geringer Hemmung hervorrufen.

Die Lösung für solche Betriebe kann nur in Teilstrombehandlungen, in der Substitution hemmender Stoffe und in Rückhaltemaßnahmen mit sehr hoher Sicherheit liegen.

Erste Maßnahmen der Industrie ermöglichten darauffolgend in den Versuchsanlagen eine teilweise Nitrifikation, die aber mehrmals durch starke Hemmungen beeinträchtigt wurde (siehe Abb. 11).

5.2. Chronische Hemmung

In der Abbildungen 11 ist nun für eine der beiden Versuchsanlagen der Zeitraum ab Anfang November 1991 ausgewertet. Für diesen Zeitraum sind die nach oben ermittelten Hemmungen und ihr gleitendes 20 Tage Mittel den im Ablauf gemessenen Ammonium-Konzentrationen gegenübergestellt. Als Basis der Auswertung diente dabei die Stickstoffanalytik und die, ein- bis zweimal pro Woche, bestimmten Stickstoffmaximalatmungen. Für das Schlammalter wurden die Werte aus der Feststoffbilanz herangezogen.

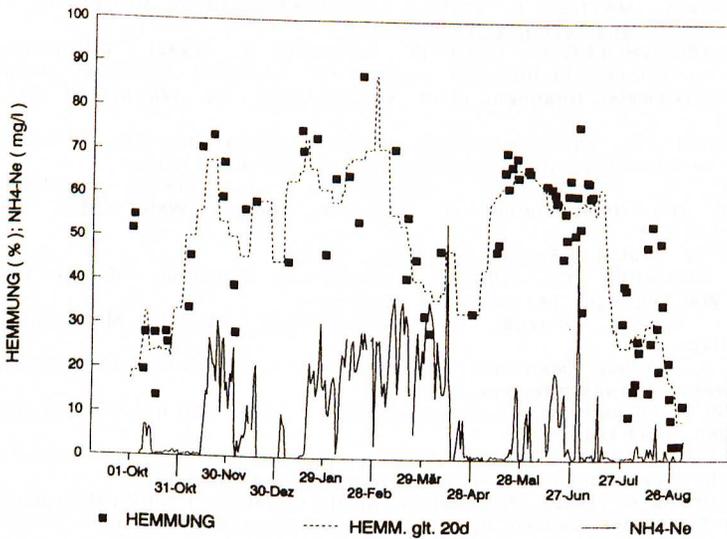


Abb. 11: Verlauf der chronischen Hemmung über den Versuchszeitraum.

Daraus ist ersichtlich, daß es faktisch keine Zeiträume ohne Hemmung gab.

Im konkreten Fall konnten die an die Untersuchungsstrategie gestellten Anforderungen, schnelles Auffinden der Verursacher und eine erste Bewertung des Gefährdungspotentials vollständig erfüllt werden.

- ANTHONISEN, A.C., et.al. (1976). Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. Journal WPCF, 48, No.5, 835-852
- BELSER L.W., MAYS E.L., (1980), Specific Inhibition of Nitrite Oxidation and its Use in Assessing Nitrification in Solids and Sediments, Appl. Envir.Microbiology, 505-510
- Biochemisches Taschenbuch, (1964). 2. Teil, 2. Auflage, Hrsg. RAUEN, Springer Verlag.
- FORSTHUBER T., (1992) Der Einsatz von Allylthioharnstoff und Chlorat als spezifische Hemmstoffe bei der Kurzzeitatmung, Diplomarbeit am Institut für Wassergüte der TU-Wien, unveröffentlicht.
- GEE, C.S, SUIDAN, M.T., PFEFFER, J.T. (1990). Modeling of nitrification under substrate-inhibiting conditions. envir. engin., 116, 18-31.
- HOCKENBURY, M.R., GRADY, C.P.L. jr. (1977). Inhibition of nitrification-effects of selected organic compounds. Journal WPCF, 768-777
- IAWPRC Task Group on Mathematical Modelling for Design and Operation of Biological Wastewater Treatment: HENZE, M, GRADY Jr. C.P.L., GUJER W., MARAIS G.v.R., MATSUO T., (1986); ACTIVATED SLUDGE MODEL No. 1, IAWPRC-Scientific and Technical Reports No.1
- KROISS H., SCHWEIGHOFER P., FREY W., MATSCHÉ N., (1992) , Nitrification inhibition -a source identification method for combined municipal and/or industrial wastewater treatment plant. Wat.Sci.Tech., 26, Washington, 1992 1135-1146.
- LEES H., SIMPSON J.R., The Biochemistry of the Nitrifying Organism, 5. Nitrite Oxidation by Nitrobacter, Biochemical Journal 65, 297-305, (1957)
- LEWANDOWSKI, Z., JANTA, K., MAZIERSKI, J., (1985). Inhibition coefficient (ki) determination in activated sludge. Water Res., 19, No. 5, pp 671-674.
- MARQUARDT, D. W., (1963). J.Soc.Ind.Appl.Math., 11, 431.
- MARTIN, G., RICHARD, Y., (1982). Elements of inhibition of nitrifying Bacteria. Wat.Sci.Tech., 14, Capetown, 781-794
- MATSCHÉ, N., (1990). Toxizität und Abbaubarkeit. Wiener Mitteilungen, 81, 2. Auflage
- MIDDELDORF, J., (1990). Methoden zur Messung der Nitrifikationshemmung durch Abwässer. abwassertechnik, 3, 21-22.
- MOSE D. (1992) Probleme bei den Summenparametern BSB5, CSB und TOC, Wiener Mitteilungen, Band 108.
- NEUFELD, R.D., HILL, A.J., ADEKOYA D.O., (1980). Phenol and free ammonia inhibition to nitrosomonas activity. Water Research, 14, 1695-1703.
- NOWAK O., SVARDAL K. (1992), Observations on the Kinetics of Nitrification under Inhibiting Conditions Caused by Industrial Wastewater Compounds. Second International Symposium on Waste Management Problems in AGRO-Industries, Istanbul-Turkey , 23-25 Sept. 1992
- NOWAK, O., SVARDAL, K., (1990). Nitrifikation und Denitrifikation Wiener Mitteilungen, 81, 2. Auflage.
- NYHUIS G., (1985), Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung bei Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen. Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswassertechnik und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 61.
- PAGGA, U., (1981). Der Kurzzeitatmungstest - eine einfache Methode zur Bestimmung der Atmungsaktivität von Belebtschlamm. Vom Wasser, 57, 263-275.
- PANTEA-KISER, L., WUKASCH, R.F., ALLEMAN, J.E., (1990). The effect of inhibitory compounds on biological nitrification. 44th Purdue Industrial Waste Conference Proceedings, 465-474.

- RICHARDSON, M., (1985). Nitrifikation inhibition in the treatment of sewage. In: Royal Society of Chemistry, Burlington House London W 1V OBN.
- STENSEL, H.D., McDOWELL, C.S., RITTER, E.D., (1976). An automated biological nitrification toxicity test. Journal WPCF, 48, No.10, 2343-2350.
- TOMLINSON, T.G., BOON, A.G., TROTMAN, C.N.A. , (1966) Inhibition of Nitrification in the activated Sludge Process of Sewage Disposal. J. applc. Bact. 29, 266-291
- WAGNER, R., KAYSER, G., (1990). Laboruntersuchungen zur Hemmung der Nitrifikation durch spezielle Inhaltsstoffe industrieller und gewerblicher Abwässer. gwf, Wasser, Abwasser, 4, 165-177.
- WOOD, L.B., HURLEY, B.J., MATTHEWS, P.J. (1981). Some observations on the biochemistry and inhibition of nitrification. Water Research, 15, 543-551.

Verfasser: Dipl.-Ing. P. Schweighofer
Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft
TU-Wien, Karlsplatz 13
A-1040 Wien
Tel. 0222/58801-3146 DW