

ABBAU- UND BIOTESTS IN INDUSTRIEABWÄSSERN

ERSTE SCHWEIZER SCREENINGSTUDIE ZUR ERFASSUNG DER TOXIZITÄT UND STOFFLICHEN BELASTUNG

Zur Einschätzung der Toxizität und der stofflichen Belastung von Industrieabwässern wurde ein Screening-Tool bestehend aus einer Kombination von Abbau- und Biotests eingesetzt. Das Screening-Tool zeigte in einer ersten Anwendung, dass schweizweit grosse Unterschiede zwischen Betriebsabwässern bestehen. In den meisten Fällen wurde die Toxizität durch den Abbautest, der eine biologische Behandlung simuliert, verringert. Einige Abwässer waren jedoch auch nach dem Abbautest noch toxisch und wiesen zum Teil hohe Frachten an langlebigen Stoffen auf.

Johanna Otto, Kanton Luzern; Philippe Matter, Arcadis Schweiz AG; Livia Jost, Envilab AG; Miriam Langer, FHNW & Eawag
Christian Götz, AWEL; Rebekka Gulde, VSA Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen; Saskia Zimmermann-Steffens, BAFU*

RÉSUMÉ

TESTS DE DÉGRADATION ET BIOTESTS DANS LES EAUX USÉES INDUSTRIELLES: ÉTUDE DE SCREENING AFIN D'ÉVALUER LA TOXICITÉ ET LA CONTAMINATION PAR DES SUBSTANCES

La plupart des entreprises suisses évacuent leurs eaux usées après un éventuel traitement préalable interne dans des STEP communales, où elles sont épurées avec les eaux usées provenant des ménages. Les substances qui ne sont pas éliminées lors du traitement préalable ni par la STEP communale se retrouvent dans les cours d'eau et sont ainsi persistantes et mobiles. Certaines d'entre elles peuvent aussi être toxiques. Pour identifier plus facilement les flux d'eaux usées pertinents, un outil de screening combinant des tests de dégradation et biologiques a été développé et utilisé pour la première fois. Cet outil permet d'évaluer la toxicité des eaux usées d'une entreprise avant et après la simulation de la STEP communale (test de décomposition). La dégradabilité des substances organiques et donc la part des substances organiques réfractaires peut ainsi aussi être relevée. Les eaux usées de 15 entreprises de différents secteurs ont été examinées au moyen de l'outil de screening. Ces premières analyses réalisées à l'échelle suisse montrent que les eaux usées de l'industrie (ou des entreprises) se distinguent fortement les unes des autres en matière de toxicité et de caractéristiques physico-chimiques.

AUSGANGSLAGE

Die Schweizer Gewässer werden durch Stoffe aus verschiedenen Quellen, z. B. aus Landwirtschaft, Haushalten, Verkehrswegen, Industrie und Gewerbe, belastet. Um diese Einträge in die Gewässer zu reduzieren, werden aktuell verschiedene Massnahmen wie der Aktionsplan Pflanzenschutzmittel oder der Ausbau der kommunalen ARA zur Reduktion von Mikroverunreinigungen umgesetzt. Der Bundesrat gibt im Bericht «Massnahmen an der Quelle zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in den Gewässern» vom 16. Juni 2017 zudem vor, dass Massnahmen an der Quelle verstärkt werden sollen, um die Einträge von Mikroverunreinigungen weiter zu reduzieren [1]. Unter anderem sollen das Wissen zu Stoffeinträgen aus Industrie und Gewerbe erweitert und mögliche Massnahmen zur Reduktion dieser Stoffeinträge geprüft werden. Zu diesen Stoffen zählen beispielsweise Wirkstoffe, Ausgangsstoffe, Zwischen- und Nebenprodukte, Hilfsstoffe und Lösungsmittel. In den «Empfehlungen zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in Gewässern» der Internationalen Kommission zum Schutz des Rheins (IKSR) von 2019 empfiehlt die IKSR u. a. den Dialog mit der Industrie zu stärken und eine Vorbehandlung von Abwasserteilströmen, in denen eingesetzte Stoffe effizient reduziert werden können,

* Kontakt: johanna.otto@lu.ch

(© luchschen/123RF.com)

national zu diskutieren [2]. Das Bundesamt für Umwelt (BAFU) hat verschiedene Aktivitäten im Bereich der Industrieabwässer lanciert. Eine davon ist die Erarbeitung eines Screening-Tools, das einen Abbauteil mit Biotests kombiniert, um toxische und/oder stofflich belastete Abwasserteilströme zu identifizieren. Mittels Biotests können Stoffe resp. Stoffgemische untersucht und toxische Abwässer identifiziert werden [3].

ZIELSETZUNG

Nahezu alle Betriebe der Schweiz leiten ihr Abwasser nach einer allfälligen betriebsinternen Vorbehandlung in die öffentliche Kanalisation und somit auf eine kommunale ARA ein (Indirekteinleiter). Die gesetzlichen Anforderungen werden in der Regel von den Betrieben eingehalten. In vielen Fällen ist jedoch unbekannt, welche Stoffe – wie z. B. Wirkstoffe, Ausgangsstoffe, Zwischen- und Nebenprodukte, Hilfsstoffe und Lösungsmittel – sich im Betriebsabwasser befinden und ob diese ein toxisches Potenzial aufweisen. Ziel dieser Studie war es daher, anhand ausgewählter Schweizer Betriebsabwässer einen ersten Eindruck davon zu erhalten, (i) welches toxische Potenzial bzw. welche stoffliche Belastung in den meist vorbehandelten Betriebsabwässern vorhanden ist, bevor sie in die Kanalisation oder ins Gewässer eingeleitet werden, und (ii) wie sich das toxische Potenzial nach der Simulation einer biologischen Behandlung (*Zahn-Wellens-Test*) verändert.

Für die Einschätzung der Belastung der Betriebsabwässer wurde ein Screening-Tool entwickelt, das einen Abbauteil mit Biotests kombiniert. Mit Biotests können die toxischen Effekte aller in der Probe vorkommenden Stoffe getestet werden, während mit der chemischen Analytik die Konzentrationen einzelner Stoffe bestimmt werden [3]. Biotests erfassen somit

GESETZLICHE GRUNDLAGEN

In der Schweizer Gewässerschutzgesetzgebung gelten grundsätzlich das Vorsorgeprinzip und das Verunreinigungsverbot (Art. 1 USchG und Art. 6 GSchG). Betriebe, die Abwasser ableiten, müssen dieses nach dem Stand der Technik behandeln (Anhang 3.2 GSchV). Mit Stand der Technik ist dabei ein bestimmtes technologisches Niveau mit einem fortschrittlichen Entwicklungsstand gemeint, das technisch und betrieblich möglich und wirtschaftlich tragbar ist. Zudem müssen bei der Einleitung von Industrieabwasser die allgemeinen sowie die besonderen Anforderungen an Industrieabwasser (Anhang 3.2 GSchV) eingehalten werden. Dabei wird zwischen den Anforderungen an die Einleitung in Gewässer (Direkteinleiter) und an die Einleitung in die öffentliche Kanalisation unterschieden (Indirekteinleiter). Die Anforderungen für Direkteinleiter sind je nach Parameter gleich oder strenger als diejenigen für Indirekteinleiter. Im Gewässer selbst dürfen dabei bestimmte Grenzwerte nicht überschritten werden (Anhang 2 GSchV). Diese Anforderungen sind jedoch nicht so zu verstehen, dass ein Betrieb bis zu diesem Grenzwert die Gewässer auffüllen darf. Die Gewässerschutzgesetzgebung kennt kein «Auffüllprinzip». Wenn gemäss dem Stand der Technik tiefere Werte eingehalten werden können, so kann die Behörde strengere Werte festlegen. Ziel ist, dass so wenig Stoffe wie möglich ins Gewässer gelangen. Eine Verdünnung des Abwassers ist nur erlaubt, wenn diese nicht dem Erfüllen der Anforderungen dient, zweckmässig ist und dadurch nicht mehr Stoffe ins Gewässer gelangen als bei getrennter Behandlung (GSchV Anhang 3.2).

auch die Wirkung unbekannter oder schwierig quantifizierbarer Stoffe resp. Stoffgemische im Abwasser [4]. Dadurch liefern

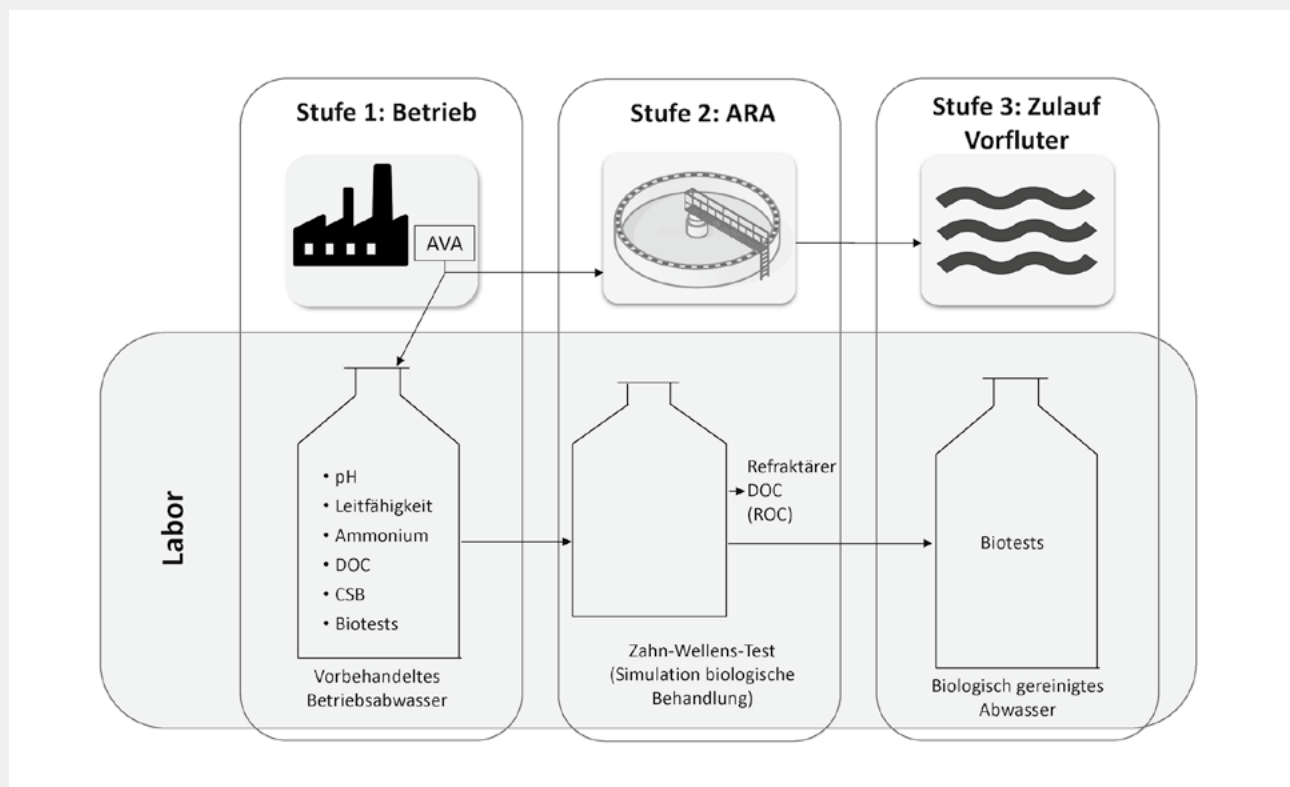


Fig. 1 Schematische Darstellung des Untersuchungskonzepts. AVA = Abwasservorbehandlungsanlage; DOC = Dissolved Organic Carbon (gelöster organischer Kohlenstoff); ROC = Refraktärer organischer Kohlenstoff; CSB = Chemischer Sauerstoffbedarf

Biotests für die Identifizierung relevanter Betriebsabwässer gute Hinweise und bilden deshalb eine sinnvolle Ergänzung zur chemischen Einzelstoffanalytik. Ein weiteres Ziel dieser Studie war zu testen, (iii) ob sich das Screening-Tool grundsätzlich bewährt, um toxische und/oder stofflich belastete Betriebsabwässer zu identifizieren. Es war hingegen nicht das Ziel der Studie, eine Risikobewertung im Gewässer für einen einzelnen Betrieb durchzuführen.

SCREENING-TOOL

Um stark belastete betriebliche Abwässer zu identifizieren, wurde ein dreistufiges Screening-Tool entwickelt (Fig. 1): (i) Chemisch-physikalische Charakterisierung und Bestimmung der toxischen Effekte mittels Biotests im allenfalls betriebsinternen vorbehandelten Abwasser, (ii) Untersuchung der biologischen Abbaubarkeit (als DOC-Summenparameter), (iii) Bestimmung der toxischen Effekte mittels Biotests im biologisch gereinigten Abwasser. Die einzelnen Untersuchungsstufen waren dabei die folgenden:

- Stufe 1: Bestimmung der Toxizität und chemisch-physikalische Charakterisierung des Betriebsabwassers. Dazu wurde eine Abwasserprobe nach einer allfälligen betriebsinternen Abwasserbehandlung und vor der Einleitung in die öffentliche Kanalisation entnommen.
- Stufe 2: Mithilfe eines Abbautests lassen sich die refraktären organischen Abwasserinhaltsstoffe bestimmen. Diese gelangen in der Regel ins Gewässer, da sie von der ARA nicht eliminiert werden.
- Stufe 3: Bestimmung der Toxizität des Betriebsabwassers nach der Simulation einer biologischen Behandlung. Treten toxische Effekte auf, ist dies ein Hinweis dafür, dass toxische Stoffe auch nach einer biologischen Behandlung vorhanden sind und somit potenziell im Gewässer negative Effekte auslösen können.

AUSWAHL ABBAUTEST

Die biologische Behandlung der Abwässer wurde im Labor mit dem *Zahn-Wellens-Test* nach OECD 302 B durchgeführt [5]. Dabei handelt es sich um einen etablierten Test zur Untersuchung von Betriebsabwässern [6].

AUSWAHL BIOTESTS

In der Schweiz werden Betriebsabwässer nicht routinemässig mittels Biotests beurteilt. Demgegenüber wird in Deutschland die Toxizität von Industrieabwässer (gemäss der Abwasserverordnung, AbwV) bei Direkteinleitung in Gewässer bereits seit 1997 standardmässig mit Biotests beurteilt. Im Unterschied zur Schweiz gibt es in Deutschland viele Direkteinleiter, die das Abwasser im Betrieb reinigen und es anschliessend direkt in das Gewässer einleiten [7]. Um Industrieabwässer in Deutschland zu kategorisieren, werden Leuchtbakterien-, Algen-, Gentoxizitäts-, Daphnien- und Fischeitests eingesetzt. Auch in den USA werden Betriebsabwässer mit den sogenannten WET-Methoden (*whole effluent toxicity*, Toxizität des gesamten Abwassers) auf ihre Toxizität untersucht [8].

Für das vorliegende Screening-Tool wurden die folgenden Biotests ausgewählt: Leuchtbakterien-, Algen- und Daphnientest. Bei diesen Biotests handelt es sich um standardisierte und erfahrungsgemäss empfindliche Testsysteme zur Beurteilung der Toxizität von Betriebsabwasserproben [7, 9]. In *Tabelle 1* sind die Details zu den durchgeführten Tests zusammengestellt.

ERSTE ANWENDUNG DES SCREENING-TOOLS

AUSWAHL DER BRANCHEN

Verschiedene Branchen wurden basierend auf Erfahrungen aus Deutschland sowie anhand der Einschätzung von Experten (u.a. kantonale Behörden, Beratungsfirmen) priorisiert. Zwischen September 2017 und April 2018 wurden

Schweizer Betriebe aus den folgenden Branchen beprobt:

- 3 Entsorgungsbetriebe
- 4 Betriebe aus der chemisch-pharmazeutischen Produktion
- 4 Betriebe im Bereich der Metallverarbeitung und Galvanik
- 2 Wäschereien
- 2 Textilbetriebe

Alle untersuchten Betriebe, mit einer Ausnahme, behandeln ihr Abwasser mittels einer Abwasservorbehandlung vor dem Einleiten in die öffentliche Kanalisation. Die Betriebsabwässer gelangen, mit einer Ausnahme (Direkteinleitung ins Gewässer nach der betrieblichen Abwasserbehandlung), auf kommunale ARA und werden dort weiter behandelt. Die Auswahl der Betriebe ist repräsentativ für die Situation in der Schweiz: die allermeisten Schweizer Betriebe leiten das Abwasser mit oder ohne betriebliche Vorbehandlung in das öffentliche Kanalnetz ein; nur wenige Betriebe sind sogenannte Direkteinleiter [13].

Es handelt sich um die erste Studie, die zu diesem Thema schweizweit durchgeführt wurde. Sie erhebt aufgrund der begrenzten Auswahl an Betrieben und Branchen keinen Anspruch auf Vollständigkeit und kann nicht zur Beurteilung einzelner Branchen verwendet werden. Auch ein einzelner Betrieb ist dadurch nicht beurteilbar, da es sich um eine Momentaufnahme anhand einzelner Abwasserproben handelt, die die Variabilität der Abwässer nicht berücksichtigt.

VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

Das betriebliche Abwasser wurde jeweils vor der Einleitung in die Kanalisation beprobt. Bei Betrieben mit einer Abwasserbehandlung erfolgte die Probenahme nach dieser Vorbehandlung. Im Labor wurden folgende Parameter bestimmt: pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, Ammonium, DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) und CSB (chemischer Sauerstoffbedarf). Aufgrund der im Abbautest (*Zahn-Wellens-Test*) maximal erlaubten DOC-Konzentration von 400 mg/l mussten fünf Abwässer auf diese höchste DOC-Konzentration normiert (verdünnt) werden. Die restlichen zehn Abwässer konnten unverdünnt im Abbautest eingesetzt werden. Die Biotests mit vorbehandeltem Betriebsabwasser wurden mit einer maximalen Abwasserkonzentration von 50% des normierten oder unverdünnt-

Biotest (Spezies)	Grundlage	Gemessener Parameter	Endpunkt für die Beurteilung
Leuchtbakterientest (<i>Vibrio fischeri</i>)	ISO 11348-1 [10]	Lichtintensität nach 0 und 30 Minuten Exposition	Hemmung der Biolumineszenz
Algentest (<i>Desmodesmus subspicatus</i>)	OECD 201 [11]	Optische Dichte nach 0, 24, 48 und 72 Stunden Exposition	Hemmung der Wachstumsrate über 72 Std.
Daphnientest (<i>Daphnia magna</i>)	OECD 202 [12]	Schwimmfähigkeit nach 24 und 48 Stunden Exposition	Immobilisation nach 48 Std.

Tab. 1 Überblick über die angewendeten Biotests

Biotest	Leucht-bakterientest	Algentest	Daphnientest	Zahn-Wellens-Test
Tolerierte elektrische Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	56 000	2 400	6 000	32 000

Tab. 2 Tolerierte maximale elektrische Leitfähigkeit der unterschiedlichen Tests, gemäss [15] für Biotests und gemäss [6] für den Zahn-Wellens-Test.

ten Abwassers durchgeführt. Abhängig von der beobachteten Toxizität des vorbehandelten Betriebsabwassers, erfolgten die Biotests nach dem biologischen Abbau mit unterschiedlichen Verdünnungen. Für sämtliche Zahn-Wellens-Tests kam Belebtschlamm aus dem Belüftungsbecken der ARA Werdhölzli (CH-8048 Zürich) zum Einsatz. Der verwendete Belebtschlamm war somit nicht an die jeweiligen untersuchten Betriebsabwässer adaptiert [14]. Daher stellen die Ergebnisse in dieser Hinsicht ein Worst-Case-Szenario dar. Der pH-Wert wurde zu Beginn des Abbautests zwischen 7,2 und 7,6 eingestellt. Die DOC-Elimination dieser Studie bezieht sich auf die DOC-Konzentration zum Startzeitpunkt des Versuchs (0 Std.), um alle DOC-Eliminationsprozesse inklusive Adsorption an den Schlamm zu berücksichtigen.

Die unterschiedlichen Organismen der Biotests tolerieren unterschiedliche Salzkonzentrationen. Liegt die elektrische

Leitfähigkeit (indirekte Messung der Salzkonzentration) des getesteten Abwassers über den in Tabelle 2 angegebenen Grenzwerten, ist ein Einfluss auf die Testergebnisse möglich. Dies war für einige Abwässer dieser Studie der Fall (siehe Kapitel «Toxizität der Abwässer»).

DATENAUSWERTUNG BIOTESTS

Die Toxizität der Abwässer wurde in «Toxic Units» (TU) angegeben. TU-Werte sind klassische Kenngrößen in der Ökotoxikologie. Sie werden über den EC_{50} -Wert (Effekt-Konzentrations-Wert) definiert und entsprechen jener Verdünnung, bei der ein 50%iger Effekt des zu beurteilenden Endpunktes gegenüber einer Kontrolle beobachtet wird [15]. Je höher der TU-Wert, desto toxischer das Abwasser. Die TU-Werte werden wie folgt berechnet:

$$TU = \frac{100}{EC_{50}}$$

Die EC_{50} -Werte wurden mittels Regressionen über die Verdünnungsschritte aus den in den Versuchen gewonnenen Daten bestimmt. Dementsprechend sind TU-Werte Schätzungen und keine untersuchten Konzentrationen [16]. Da die Biotests in dieser Studie mit grossen Verdünnungsschritten durchgeführt wurden, können die hier bestimmten TU-Werte nur eine grobe Einschätzung der Toxizität abgeben.

Für den Leuchtbakterientest wird das Abwasser grundsätzlich 1:1 mit einer Bakteriensuspension verdünnt, wodurch der TU-Wert bei diesem Test nie kleiner als 2 sein kann. Beim Algentest kann aufgrund des Testaufbaus höchstens eine Abwasserkonzentration von 80% getestet werden; somit ist der kleinstmögliche TU-Wert beim Algentest 1,25. Beim Daphnientest ist der kleinstmögliche TU-Wert 1.

RESULTATE

CHARAKTERISIERUNG DER BETRIEBS-ABWÄSSER UND DOC-ELIMINATION

Die untersuchten Parameter (pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit, DOC, Ammonium- und CSB-Konzentration) unterschieden sich bei den einzelnen Abwässern deutlich (s. Tab. 3). Es ist nicht auszu-

	Abwassermenge [m^3/Tag]	Vor-Verdünnungsfaktor für Abbautest	Leitfähigkeit [$\mu\text{S}/\text{cm}$]	pH-Wert	NH_4^+ [mg/l]	CSB [$\text{mg O}_2/\text{l}$]	DOC [mg/l]	DOC-Elim. 28 Tage [%]	ROC [mg/L]	ROC-Fracht [g/Tag]*
Entsorger 1	72	4,0	840	6,2	3,03	5488	1850	99	3,0	864
Entsorger 2	15	11,2	17600	7,5	270	11000	4520	88	41	6888
Entsorger 3	360	1,0	73400	7,2	2,15	20	11,6	12	9,0	3240
Chemie 1	8	8,6	1400	8,2	5,6	7103	3430	96	13	894
Chemie 2	31	5,1	3800	8,5	25	5000	2030	96	12	1867
Chemie 3	12	1,0	2820	7,7	0,31	39,5	10	73	2,1	25
Pharmaproduktion	334	1,9	1460	10,0	2,7	2300	706	96	13	8250
Metallverarb. / Galvanik 1	60	1,0	3170	6,7	0,6	55	14,9	75	3,4	204
Metallverarb. / Galvanik 2	8	1,0	13650	7,7	3,8	265	154	66	34	272
Metallverarb. / Galvanik 3	5	1,0	590	9,7	56,5	915	251	98	3,7	19
Metallverarb. / Galvanik 4	60	1,0	3240	7,4	36,6	62	20,3	68	5,6	336
Wäscherei 1	150	1,0	1480	10,6	4,8	941	293	97	8,3	1245
Wäscherei 2	210	1,0	980	9,6	7,17	761	260	98	6,3	1323
Textil 1	200	1,0	2000	7,3	67,9	1208	433	76	88	17600
Textil 2	340	1,0	680	8,0	4,39	460	179	87	23	7820

* ROC-Fracht berechnet aus Abwassermenge, Verdünnung und ROC-Konzentration

Tab. 3 Charakterisierung der betrieblichen Abwässer sowie deren DOC-Elimination, die ROC-Konzentration und -Fracht nach dem Zahn-Wellens-Test. Betriebe, deren Abwasser aufgrund der hohen DOC-Konzentration zur Durchführung des Zahn-Wellens-Tests verdünnt werden mussten, sind grau hinterlegt.

Toxizität	Nicht beurteilbar	Nicht oder wenig toxisch	Nicht toxisch	Wenig toxisch	Toxisch	Sehr toxisch
	TU-Wert nicht genau bestimmbar		TU-Wert bestimmbar			
TU-Wert (Verdünnungsfaktor)	TU ≥ 2	TU < 2	TU < 1	2 > TU ≥ 1	10 > TU ≥ 2	TU ≥ 10

Tab. 4 Klassierung der Toxizität anhand des TU-Werts, abgewandelt nach [15]

schliessen, dass extreme pH-Werte, hohe Ammoniumkonzentrationen oder eine hohe elektrische Leitfähigkeit (aufgrund des erhöhten Salzgehalts) Effekte (sogenannte Matrixeffekte) auf die einzelnen Testsysteme haben und somit bei geringer Verdünnung auch die gemessenen Endpunkte beeinträchtigen. Jedoch ist davon auszugehen, dass diese Effekte nur bei sehr hohen Konzentrationen der jeweiligen Parameter auftreten (s. Tab. 2). Diese Matrixeffekte spielen mit zunehmender Verdünnung der Abwässer eine immer kleinere Rolle und sind in Proben mit sehr geringem Abwasseranteil (z. B. 0,1% Abwasser) vernachlässigbar.

Auch bezüglich der DOC-Elimination und des verbleibenden refraktären Kohlenstoffs (ROC) nach der biologischen Behandlung unterschieden sich die Abwässer stark. Neun der 15 Abwässer wiesen eine hohe DOC-Eliminationsrate von über 80% auf. Dennoch verblieb bei einigen Abwässern nach der biologischen Behandlung eine hohe ROC-Konzentration (z. B. beim Betrieb «Textil 1»), die

schlussendlich ins Gewässer gelangt. Um die ROC-Fracht je Betrieb abzuschätzen, wurden die ROC-Konzentrationen mit den Verdünnungsfaktoren des Zahn-Wellens-Test und der Abwassermenge des jeweiligen Betriebs verrechnet. Anhand dieser Daten wird deutlich, dass bei den einzelnen Betrieben sehr unterschiedliche ROC-Frachten anfielen. Dabei fielen nicht immer in jenen Betrieben mit hoher ROC-Konzentration auch die höchsten ROC-Frachten an: z. B. wies der Betrieb «Metallverarb./Galvanik 2» die dritthöchste ROC-Konzentration (34 mg/l) auf. Da der Betrieb jedoch nur 8 m³ Abwasser pro Tag ableitete, war die von ihm verursachte ROC-Fracht von 272 g/Tag vergleichsweise gering. Die höchste ROC-Fracht von 17 600 g/Tag stammte aus einem untersuchten Textilbetrieb («Textil 1»).

TOXIZITÄT DER ABWÄSSER

Die Ergebnisse der Biotests wurden angelehnt an die Einteilung des Berichts «Guide pour l'utilisation des tests écoto-

xicologiques» [15] beurteilt (Tab. 4), wobei zwei Kategorien hinzugefügt wurden.

Wenn bei der höchsten Abwasserkonzentration (d. h. bei der kleinsten Verdünnung) ein Effekt von weniger als 50% auftrat, konnte der TU-Wert nicht genau bestimmt werden und wurde deshalb auf kleiner als die kleinste getestete Verdünnung gesetzt. Solche Fälle konnten entweder (i) als «nicht oder wenig toxisch» eingestuft werden, wenn das Ergebnis TU < 2 war (gelb/grün gekennzeichnet in Tab. 4 und 5), oder (ii) als «nicht beurteilbar», wenn das Ergebnis TU ≥ 2 war (weiss gekennzeichnet in Tab. 4 und 5).

Wenn bei der niedrigsten Abwasserkonzentration (d. h. bei der höchsten Verdünnungsstufe) ein Effekt von mehr als 50% auftrat, konnte der TU-Wert ebenfalls nicht genau bestimmt werden und wurde deshalb auf grösser als die höchste getestete Verdünnung gesetzt.

Die Ergebnisse der Biotests sind in Tabelle 5 zusammengefasst. Resultate der Biotests, bei denen in mindestens einer Verdünnung die Leitfähigkeit über dem

Abwasser	TU-Wert (Verdünnungsfaktor)					
	Leuchtbakterien		Algen		Daphnien	
	Vor Abbau	Nach Abbau	Vor Abbau	Nach Abbau	Vor Abbau	Nach Abbau
Entsorger 1	< 34,2	< 8	< 9,17	< 5	< 9,8	< 4
Entsorger 2	< 44,1	< 22,4	< 22,6	13,2	< 22,5	11
Entsorger 3	< 2	1,7	<u>7,3</u>	<u>2,3</u>	<u>15</u>	<u>130</u>
Chemie 1	385	< 17,2	> 1000	< 10,7	3448	17
Chemie 2	< 18	< 10,1	< 50,8	6,2	67,6	6,7
Chemie 3	< 2	< 2	< 2	< 1,25	< 2	< 1
Pharmaproduktion	17	< 3,8	< 18,8	< 1,9	17	< 1,9
Metallverarb. / Galvanik 1	< 2	< 2	< 2	< 1,25	1,7	< 1
Metallverarb. / Galvanik 2	42	< 4	<u>22</u>	<u>4</u>	3333	21
Metallverarb. / Galvanik 3	9,8	< 2	14,8	< 1,25	< 2	1,0
Metallverarb. / Galvanik 4	< 2	< 2	< 2	< 1,25	28	1,0
Wäscherei 1	16	< 2	12	< 1,25	31,6	< 1
Wäscherei 2	37	< 2	127	< 1,25	333	< 1
Textil 1	9,2	< 2	< 100	< 1,25	7,1	< 1
Textil 2	7,8	< 2	16	< 1,25	4,5	< 1

Tab. 5 Resultate der Toxizität (TU-Wert) der betrieblichen Abwässer. Einteilung nach Toxizität anhand des Farbschemas aus Tabelle 4: grün = nicht toxisch; gelb-grün = nicht oder wenig toxisch; gelb = wenig toxisch; orange = toxisch; rot = sehr toxisch; keine Farbe = Toxizität nicht genau beurteilbar. <: bei der höchsten getesteten Abwasserkonzentration war der Effekt kleiner als 50%; >: bei der niedrigsten Abwasserkonzentration trat ein Effekt von mehr als 50% auf. Resultate der Biotests, bei welchen die elektrische Leitfähigkeit über dem jeweils tolerierten Grenzwert lag, sind unterstrichen.

tolerierten Wert lag (gemäss Tab. 2), sind in Tabelle 5 unterstrichen dargestellt. Bei diesen Ergebnissen haben möglicherweise Matrixeffekte hineingespielt, weswegen sie mit einer grösseren Unsicherheit behaftet sind.

Die meisten vorbehandelten Betriebsabwässer wurden erwartungsgemäss für mindestens einen Biotest als «toxisch» bis «sehr toxisch» eingestuft. Lediglich bei zwei Betrieben («Chemie 3» und «Metallverarb./Galvanik 1») waren die vorbehandelten Betriebsabwässer für alle drei durchgeführten Biotests «nicht toxisch», «wenig toxisch» bzw. «nicht oder wenig toxisch».

Die biologisch behandelten Abwässer waren in den meisten Fällen deutlich weniger toxisch als die vorbehandelten Betriebsabwässer. Dies ist ein Hinweis darauf, dass jene Stoffe, welche die Toxizität auslösen, durch eine biologische Behandlung verringert werden, und unterstreicht die Funktion und Bedeutung der ARA. Für mehr als die Hälfte der untersuchten Betriebe (9 von 15) zeigten alle Biotests nach der biologischen Behandlung den Status «nicht oder wenig

toxisch» an. Auch bei Betriebsabwässern, die vor der biologischen Behandlung noch als «sehr toxisch» eingestuft wurden, nahm die Toxizität durch die biologische Behandlung deutlich ab. So sanken beispielsweise bei den Betrieben «Metallverarb./Galvanik 2» bzw. «Chemie 1» die TU-Werte des Daphnien-Tests von 3333 auf 21 («Metallverarb./Galvanik 2») respektive von 3448 auf 17 («Chemie 1»). Bei einem Betrieb («Entsorger 3») war die Daphnien-Toxizität nach dem Abbau grösser als im vorbehandelten Betriebsabwasser. Dies ist wahrscheinlich auf die hohe Leitfähigkeit (73 400 µS/cm) zurückzuführen.

Die hier dargestellten Daten beziehen sich auf die Toxizität der gesamten Abwasserprobe. Es können keine Rückschlüsse auf die verursachenden Stoffe gezogen werden, z.B. ob die Toxizität durch Schwermetalle oder bestimmte chemische Stoffe (Wirkstoffe, Ausgangsstoffe, Zwischen- und Nebenprodukte, Hilfsstoffe und Lösungsmittel) verursacht wurde. Nimmt die Toxizität durch die biologische Behandlung ab, kann davon ausgegangen werden, dass

die für die Toxizität verantwortlichen Stoffe biologisch abbaubar sind, an den Schlamm adsorbieren oder Matrixeffekte wegfallen.

GEGENÜBERSTELLUNG TOXIZITÄT UND ROC-FRACHT

Häufig ist die Zusammensetzung des ROC nicht bekannt. Dadurch bleibt unklar, welche organischen Einzelstoffe ins Gewässer gelangen und ob diese toxisch sind. Die ROC-Fracht gibt im Gegensatz zur ROC-Konzentration jedoch Aufschluss darüber, inwiefern die Gewässer mit langlebigen, mobilen Stoffen belastet werden. Grundsätzlich besteht bei den getesteten Abwässern kein Zusammenhang zwischen der nach dem biologischen Abbau verbleibenden Toxizität und der ROC-Fracht (Fig. 2).

Da die Resultate der Biotests in Kombination mit der ROC-Fracht auf toxische und/oder stofflich belastete Abwasserströme hindeuten, könnten sie dazu verwendet werden, kritische Abwässer zu identifizieren. Eine Folgestudie im Auftrag des BAFU geht diesem Beurteilungsansatz derzeit nach.

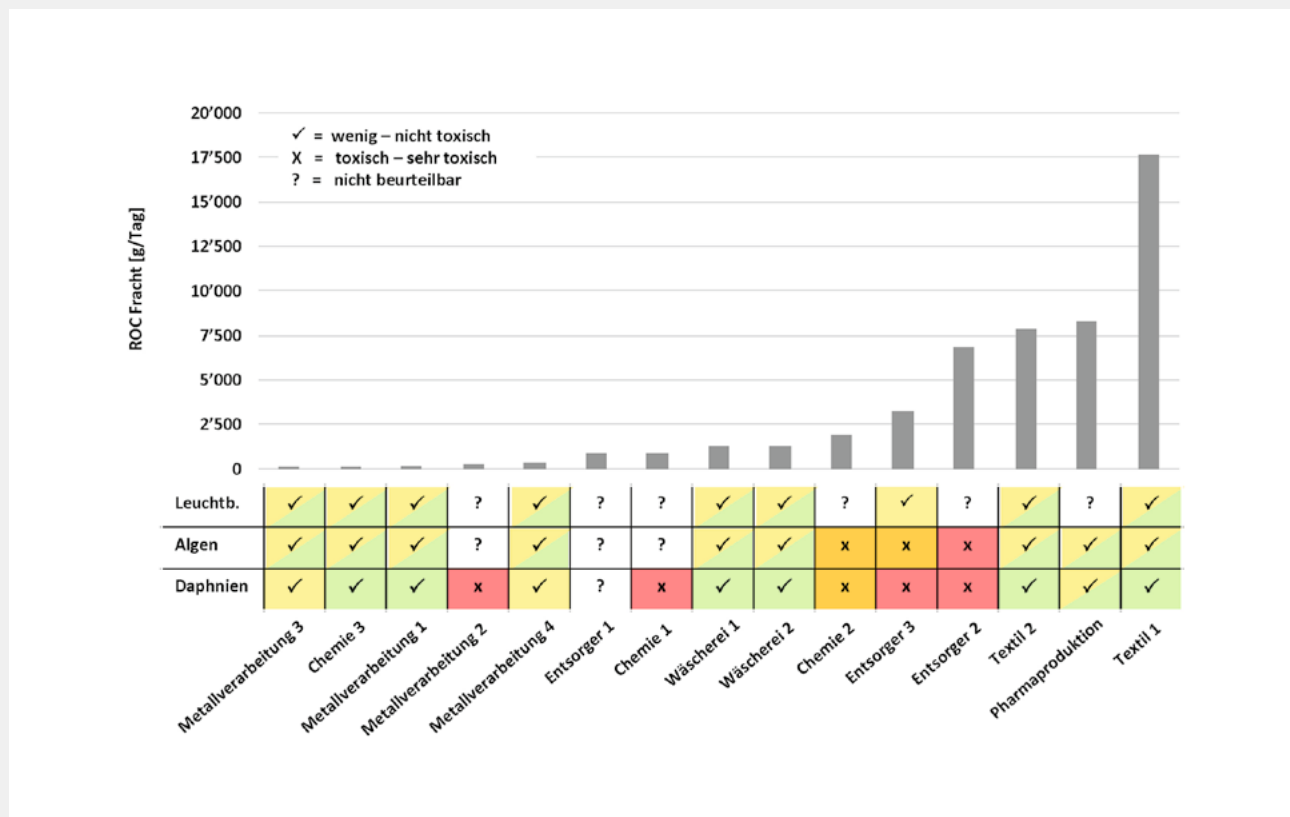


Fig. 2 Gegenüberstellung der ROC-Frachten und der Toxizität der Abwässer nach der biologischen Behandlung für die drei Testorganismen. Die Ergebnisse der Toxizitätsuntersuchungen sind wie folgt zusammengefasst: Alle genau bestimmaren TU-Werte grösser gleich 2 werden der Kategorie «toxisch – sehr toxisch» (orange, rot) zugeordnet. Alle TU-Werte, die unter 2 liegen, werden der Kategorie «nicht – wenig toxisch» (grün, gelb, gelb-grün) zugeordnet, auch jene, bei denen der TU-Wert nicht exakt bestimmt werden konnte. Die TU-Werte, die nicht genau bestimmt werden konnten und über 2 lagen, sind «nicht beurteilbar».

WEITERENTWICKLUNG DES SCREENING-TOOLS

Die Ergebnisse dieser ersten Anwendung des Screening-Tools zeigen, dass toxische und/oder stofflich belastete Abwasserströme in verschiedenen Branchen identifiziert werden können. Dennoch sind Anpassungen des Screening-Tools für Folgeuntersuchungen sinnvoll.

ABBAUTEST

Der *Zahn-Wellens*-Test unterschätzt die tatsächliche Abbaubarkeit von Substanzen in der ARA tendenziell, da das Konzentrationsverhältnis zwischen abzubauen organischer Belastung (mg DOC/l) und Anzahl Belebtschlambakterien (mg Trockensubstanz/l) im *Zahn-Wellens*-Test bis zu einem Faktor 100 höher ist als auf der ARA [6]. Das bedeutet, dass die dadurch erhobenen Toxizitätsdaten und ROC-Frachten einem Worst-Case-Szenario entsprechen. Es ist daher davon auszugehen, dass in der Realität die Toxizität und die Fracht der organischen Substanzen durch die Behandlung in der ARA stärker abnehmen. Dies ist insbesondere der Fall, da der Belebtschlamm der ARA Werdhölzli verwendet wurde, der nicht an die jeweiligen Betriebsabwässer adaptiert war [6] [14]. In der vorliegenden Studie wurde nur eine Belebtschlammquelle verwendet, um die Vergleichbarkeit der Resultate für die verschiedenen Betriebsabwässer zu gewährleisten. Künftig werden für den Abbautest folgende Anpassungen empfohlen:

- Durch Zugabe von Ammonium und leicht abbaubaren Substraten sollte

- zusätzlich die Wirkung der Betriebsabwässer auf die Biologie (inkl. Nitrifikation) der ARA getestet werden [5].
- Wahl des Belebtschlammes einer ARA, der bereits an das Betriebsabwasser adaptiert ist.
- Der pH-Wert wird bei jeder Messung des DOC kontrolliert und gegebenenfalls angepasst [5].

BIOTESTS

In der vorliegenden Studie waren die Daphnien die sensitivste Spezies. Dennoch sollte für künftige Untersuchungen von biologisch behandeltem Betriebsabwasser nicht auf die anderen beiden Biotests verzichtet werden, da diese Auswirkungen auf andere Organismengruppen abbilden. Beispielsweise kann der Algentest für Maler- und Baubetriebe, die Algifide im Materialschutz (Fassaden- und Dispersionsfarben) einsetzen, von zentraler Bedeutung sein. So könnte je nach Fragestellung der Einsatz von weiteren Biotests interessant sein.

Zukünftig ist bei der Testdurchführung sicherzustellen, dass die TU-Werte genauer bestimmt werden. Dies beinhaltet, dass (i) die vorbehandelten Betriebsabwässer für die Biotests nicht auf 400 mg/l DOC normiert werden, (ii) die Verdünnungsschritte kleiner sein sollten, und (iii) dass im Fall von nicht beurteilbaren Resultaten die Tests mit zusätzlichen Verdünnungen oder im unverdünnten Abwasser (falls möglich) wiederholt werden.

POTENZIAL DES SCREENING-TOOLS

Das Screening-Tool erweitert durch die Verwendung von Biotests einerseits das Wissen zur Toxizität von Betriebsabwässern; andererseits lassen sich durch den Abbautest stofflich belastete Abwasserströme identifizieren. Die Kombination von Abbau- und Biotests eröffnet ein Optimierungspotenzial für die betriebliche Prozesssteuerung (z. B. der Abwasservorbehandlung) durch das Testen von einzelnen Chargen oder Abwasserströmen. Beim künftigen Einsatz des Screening-Tools können neben betrieblichen Einleitungen in die öffentliche Kanalisation auch Direkteinleiter und Abwasser aus Kühlkreisläufen berücksichtigt werden.

FAZIT

Schweizweit ist das Wissen zur Toxizität und zu Stoffeinträgen von Betriebsabwäs-

sern gering. Das hier vorgestellte Screening-Tool zeigt eine Möglichkeit, toxische und/oder stofflich belastete Betriebsabwässer zu identifizieren. Das Screening-Tool besteht aus einer Kombination von Abbautest und Biotests und hat sich in einer ersten Praxisanwendung bewährt, es gibt jedoch noch Verbesserungspotenzial. Die ersten Untersuchungen in der Schweiz ergaben, dass die Spannweite der Toxizität sehr gross ist und sich auch die Abbaubarkeit der Betriebsabwässer stark unterscheidet. Nach dem biologischen Abbau auf der simulierten ARA (*Zahn-Wellens*-Test) nahm die Toxizität in den meisten Fällen im Vergleich zum nicht biologisch behandelten Betriebsabwasser ab. Jedoch wiesen einige Abwässer auch nach der biologischen Behandlung noch Toxizität auf. Somit kann das Screening-Tool ein Baustein bei der Beurteilung von Industrieabwässern sein. Ziel ist es grundsätzlich, den Eintrag von langlebigen und mobilen Stoffen in Schweizer Gewässer weiter zu reduzieren. Ob jedoch Massnahmen bei einem bestimmten Betriebsabwasser getroffen werden müssen oder nicht, kann nur eine Einzelfallbetrachtung zeigen. In diese müssen Informationen zu abwasserrelevanten Prozessen, der Art und Menge des anfallenden Abwassers und dem Stand der Technik bei der Abwasservorbehandlung einfließen.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bundesrat (2017): *Massnahmen an der Quelle zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in den Gewässern vom 16. Juni 2017. Referenz/Aktenzeichen: 201-06-06-0016*
- [2] Internat. Kommission zum Schutz des Rheins, IKS (2019): *IKSR-Empfehlungen zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in Gewässern. Bericht Nr. 253*
- [3] Kienle, C. et al. (2015): *Ökotoxikologische Biotests – Anwendung von Biotests zur Evaluation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas 7/8-2015: 18–26*
- [4] Kienle, C. et al. (2018): *Grobbeurteilung der Wasserqualität mit Biotests – Ökotoxikologische Biotests zur Beurteilung von abwasserbelasteten Fließgewässern. Aqua & Gas 4/2018: 40–48*
- [5] OECD (1992): *OECD Guideline for testing of chemicals 302 B. Zahn-Wellens/EMPA-Test*
- [6] Stucki, G. (2000): *Zur Aussagekraft des biologischen Abbautests nach Zahn-Wellens zum Schicksal von chemischen Abwässern in Industriekläranlagen – Erfahrungen aus der chemischen Industrie. gwf 141(10): 662–669*
- [7] Diehl, K.; Bütow, E. (2013): *Erhebung von Biotest-*

DANK

Dieses Projekt wurde durch das BAFU finanziert. Vielen Dank an alle Beteiligten dieses Projekts für ihre wertvolle Unterstützung: an alle Betriebe, die ihr Abwasser für die Untersuchung zur Verfügung gestellt haben, *Michael Schärer* (BAFU), an die kantonalen Vertreter *Manuel Mettler* (AR), *Patrick Locher* (BE), *Roland Bono* (BL), *Axel Buss* (BL), *Markus Sommer* (BS), *Ernst Butscher* (LU), *Patrick Graf* (LU), *Rudolf Steiner* (SO), *Philipp Staufer* (SO), *Bruno Hertzog* (TG), *Daniel Obrist* (VS), *Pierre Mange* (VS), *Bruno Mathis* (ZG) sowie an *Anja Liedtke* (Arcadis Schweiz AG), *Pascal Wunderlin* (VSA), *Xenia Klaus* (FHNW), *Cornelia Kienle* (Oekotoxzentrum) und *Alessandro Piazzoli* (Envilab AG).

daten des Zeitraums 1997–2000 als ein wesentliches Element der Ableitung ordnungsrechtlicher Vorgaben. Forschungsbericht 200 24 504, UBA-FB 000534

- [8] EPA (2000): *Method Guidance and Recommendations for Whole Effluent Toxicity (WET) Testing*, 40 CFR Part 136
- [9] Brauer, F. (2017): *Informationsaustausch UBA – BAFU 17. Mai 2017. Mess- und Analyseverfahren im Abwasserbereich*
- [10] DIN (2017): *DIN EN ISO 11348-1: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest) – Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien*
- [11] OECD (2011): *OECD Guidelines for the testing of chemicals 201 – Freshwater Alga and Cyanobacteria, Growth Inhibition Test*
- [12] OECD (2004): *OECD Guidelines for testing of chemicals 202 – *Daphnia sp.*, Acute Immobilisation Test*
- [13] Braun, C.; Gälli, R. (2014): *Mikroverunreinigungen aus Industrie und Gewerbe – Erste Grundlagen-erhebung mittels Umfrage bei den Kantonen zu vorhandenen Informationen. Kurzbericht von BMG Engineering AG im Auftrag des Bundesamts für*

Umwelt (BAFU)

- [14] Matter, P. (2018): *Screening von Industrieabwässern mit Ökotoxtests. Ergänzungen zu Laboranalysen*
- [15] Santiago, S. et al. (2002): *Guide pour l'utilisation des tests écotoxicologiques avec les daphnies, les batéries luminescentes et les algues vertes, appliqués aux échantillons de l'environnement. Groupe de travail Tests écotoxicologiques de la*

Commission Internationale pour la Protection des Eaux du Léman (CIPEL)

- [16] Europäische Union (2008): *Verordnung (EG) Nr. 440/2008 zur Festlegung von Prüfmethoden gemäss der Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe (REACH)*

> SUITE DU RÉSUMÉ

De manière générale, la toxicité avait diminué après la dégradation biologique. Certaines eaux usées d'entreprises étaient toutefois toujours toxiques après cette étape et/ou présentaient une charge importante de substances organiques réfractaires. Cette première application de l'outil montre que la combinaison de tests de dégradation et biologiques peuvent constituer un élément de l'évaluation des eaux usées industrielles. Pour savoir si des mesures doivent être prises ou non, une évaluation au cas par cas est nécessaire pour intégrer les informations relatives aux processus pertinents, à l'état de la technique et au type et à la quantité d'eaux usées à traiter.

WASSER ▼ BODEN ▼ LUFT
Analytische Untersuchungen und Beratung

envilab

ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT

ENVILAB AG
Mühlethalstrasse 25, 4800 Zofingen
T 062 745 70 50, www.envilab.ch