

Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit
von Kläranlagen
am Beispiel mikrobizider Stoffe

- Preprint -

ISI-Arbeitspapier A-5-85

Vortrag anlässlich der 18. Essener Tagung
Sicherheit und Risiko abwassertechnischer
Anlagen

06. - 08. März 1985 in Essen

Peter Kunz

FhG-ISI

BEEINTRÄCHTIGUNG DER FUNKTIONSTÜCHTIGKEIT VON KLÄRANLAGEN AM BEISPIEL MIKROBIZIDER STOFFE

Mikrobizide Stoffe stellen eine Untergruppe der Biozide dar. Es handelt sich hierbei um Verbindungen, die gezielt eingesetzt werden, um Mikroorganismen - also Viren, Hefen, Pilze und Bakterien, die als Reinigungsträger in Kläranlagen benötigt werden, - abzutöten. Insofern stellt die Gruppe der mikrobiziden Stoffe eine der interessantesten Störstoffgruppen für Kläranlagen überhaupt dar. Mikrobizide Stoffe (s. Anwendungsfälle in Tabelle 1) finden Anwendung als Wirkstoffe in Desinfektionsmitteln, als Konservierungsstoffe und in einigen Bereichen aus ästhetisch-hygienischen Gründen z.B. in Flugzeug- oder Reisebustioletten.

In Anbetracht der bekannten Schwankungen von Kläranlagenabläufen war zunächst zu definieren, was als Beeinträchtigung der Funktionstüchtigkeit einer Kläranlage überhaupt verstanden werden soll, zumal jene Fälle seltener vorkommen, in denen Kläranlagen wirklich so gestört sind, daß sie ihrer Funktion über Tage und Wochen nicht gerecht werden können und "umkippen" (wie man diesen Zustand kurz in Anlehnung an den stehenden Ausdruck bei eutrophierten Gewässern bezeichnet). Insofern wird die Funktionstüchtigkeit einer Kläranlage als beeinträchtigt angesehen, wenn die aufgrund vergleichbarer Kläranlagentypen erreichbaren durchschnittlichen Reinigungsleistungen permanent, vorübergehend oder periodisch nicht erreicht werden, bzw. wenn die Kläranlage sich in einem labilen Zustand befindet, der sich





in stark schwankenden Reinigungsleistungen bemerkbar macht. Zur Reinigungsleistung zählt der Abbau organisch gelöster Verbindungen und die Elimination absetzbarer Stoffe sowie - entsprechend der Aufgabe der Kläranlage - auch ggf. die Stickstoffelimination.

Die Tatsache, daß, abgesehen von wenigen Störfällen durch meist unsachgemäße, stoßweise Ableitung mikrobizider Stoffe aus Produktion und punktueller Anwendung in Krankenhäusern und einigen Industriezweigen, kaum durch mikrobizide Stoffe beeinträchtigte Kläranlagen bekannt wurden, sollte nicht zu dem Schluß verleiten, daß es in dieser Hinsicht keine Probleme gibt. Die Vorgänge in der biologischen Stufe der Abwasserreinigung müssen bekanntlich sehr differenziert betrachtet werden, und man muß berücksichtigen, daß eine Vielzahl von Faktoren auf die Funktion einer Kläranlage einen erheblichen Einfluß hat. Man kann sagen, daß Kläranlagen

- aus einer Vielzahl von Anwendungsfällen (Desinfektionsreinigern, kosmetischen Produkten; vgl. Tabelle 1) kontinuierlich mit unterschiedlich wirkenden mikrobiziden Stoffen,
- überlagert von punktuellen, stoßartigen Einleitungen konzentriert angewendeter Gebrauchslösungen (Flächen-, Instrumentendesinfektion, Chemietoiletten, etc.; vgl. Tabelle 1)

beaufschlagt werden. Bei näherer Betrachtung der Anwendungsfälle mikrobizider Stoffe sind - abgesehen von der Produktion, von unsachgemäßem Gebrauch oder unerlaubter, schlagartiger Ablassung von Stapeltanks - alle Einleitungen in das Kanalnetz als bestimmungsgemäße Einleitungen anzusehen, die - bislang wenigstens - auch rechtens eingeleitet werden. Aus Sicht des Kläranlagenbetreibers bedeutet dies, daß die Kläranlage mit diesen potentiell störenden Einleitungen zurechtkommen muß.

Tab. 1: Einordnung und Zuordnung der Einsatzbereiche mikrobizider Stoffe

Einsatzziel	Kontakt mit/zu Mensch/Tier	Einsatzbereiche	MIKROBIZIDER STOFFE				
			geschlossene Räume, Materialien, Gegenstände, Produktionsmittel	Produkte und Konsumgüter			
				Lebens-/ Futtermittel	Arzneimittel Körperpflege-mittel	Haushaltsprodukte	Gebrauchsgüter
1. pathogene Keime Hemmung  Vernichtung 	für den/im Kontakt	Verbandsstoffe, Zellstoffe, Textilien, Wäschedesinfektion	Brot, Backwaren, Feinkostartikel, Wasser, Fischwaren, Fettprodukte, Milcherzeugnisse	Hände-, Hautdesinfektionsmittel, Desinfiziermittel für Mund, Rachen, Ophtalmica, Antiseptica, -mykonka, Blut, Plasma, Inaktivstoffe	Babyfläschchen	Kontaktlinsen	
	möglicher/wahrscheinlicher Kontakt	Flächendesinfektion - in Krankenhäusern, Alten-,Jugendpflege etc. - in Massentierhaltungen, Schwimmbäder, Saunen - Fußpilzprophylaxe			WC-Sanitärreiniger, Fußbodenreiniger, Waschmittel		
	ohne/geringer Kontakt	Raumdesinfektion, Instrumentendesinfekt Desinfektion von Ausscheidungen, Tierkörperverwertung: - Federn, Häute					
2. technisch schädliche Mikroorganismen Hemmung  Vernichtung 	für den/im Kontakt	Raumluftverbesserer, Klimaanlage	Nahrungs-u. Genußmittel allgemein - Obst, Gemüsekonserven, - Feinkostwaren, - Brot-, Backwaren - Citrusfrüchte und Bananen - Obstmuttersäfte - Sauerkonserven - Getränke	Arzneimittel und Kosmetika allgemein, alle wasserhaltigen Ausgangs- und Endprodukte: - Lösungen, - Emulsionen Seifen, Haarwaschmittel, Schaumbäder, Puder, Öle, Deos, Cremes	Lebensmittelverpackung, Feuchttücher	Leihhandtücher, Textilien, Kunststoffdispersionen im Lebensmittelbereich	
	möglicher/wahrscheinlicher Kontakt	Flächendesinfektion - in Produktionsstätten der Lebensmittelverarbeitung, Arzneimittel und Kosmetikherstellung, Schwimmbäder: Wasser Saunen: Einrichtung, Dispersions- und Leimfarben, Baustoffe, Kühlschmierstoffe	Pflanzenbehandlung		Wasch-, Reinigungs- und Geschirrspülmittel, Klebstoffe, Leime Schwimmbadchemikalien, Verpackungspapier, Textilweichmacher, -imprägniermittel, Poliermittel	Zelte, Leder, Pelze, Kunststoffe im Sanitärbereich, Gummi, Fußmatten, Papier, Holzschutzmittel, Bläuegrundierung, Dichtungsmasse	
	ohne/geringer Kontakt	Kühlwasser, geschlossene oder teilweise geschlossene Wasserkreisläufe, Kühlmittel, Suspensionen Wachsemissionen, Tensidlösungen, Schleimbekämpfungsmittel, Lacke, Farbstoffteige, -pasten, fungizide Ausrüstungen, Tierkörperbeseitigungsanstalten insgesamt, Tierkörperverwertung: Hautleim, Borsten Chemiepatronen	Saatgutbehandlung		Pinkelsteine	Treibstoffe	

Biochemisch gesehen ist dabei von Vorteil, daß zumindest einige mikrobizide Stoffe vorwiegend aus dem Anwendungsbereich gegen pathogene, teilweise aber auch technisch schädliche Mikroorganismen ständig ins Abwasser gelangen und die Kläranlagenbiocoenosen sich daran adaptieren können. Problematisch sind aber jene mikrobiziden Stoffe, die sich überwiegend nicht in ständigem Gebrauch befinden, bei denen eine hohe Persistenz erwünscht ist und die eventuell auch noch stoßartig in die Kanalisation eingeleitet werden. Eine sehr wichtige Funktion im Hinblick auf mögliche Beeinträchtigungen kommt bei mikrobiziden Stoffen dem Verbindungskanal zwischen Einleitungsstelle und Kläranlage zu, da in ihm Reaktionen stattfinden können, die eine negative Auswirkung auf die Kläranlagenbiocoenose abschwächen oder ganz verhindern.

In Anbetracht dessen, daß über die Wege, die Wirkung und den Verbleib mikrobizider Stoffe nur sehr wenig bekannt ist, wurde im Rahmen einer vom Umweltbundesamt geförderten Untersuchung zu diesem Thema ein Wirkungsmodell erarbeitet, auf das die zur Verfügung stehende Zeit nicht erlaubt, näher darauf einzugehen. In Abbildung 1 Ihrer Unterlagen finden Sie eine schematische Darstellung der Inaktivierungs/Reaktivierungsreaktionen im Abwasser und in der biologischen Stufe der Kläranlage.

Dieses Modell zusammenfassend kann man sagen, daß wohl alle mikrobiziden Stoffverbindungen bei ihrer Anwendung mehr oder weniger eine Veränderung durch den Kontakt mit den abzutötenden Mikroorganismen erfahren, in dem sie je nach Wirkungsweise mit Bestandteilen der Zellmembran oder des Zellinnern reagieren. Allerdings ist bei Emissionen mikrobizider Stoffe aus dem Einsatzbereich gegen vor-

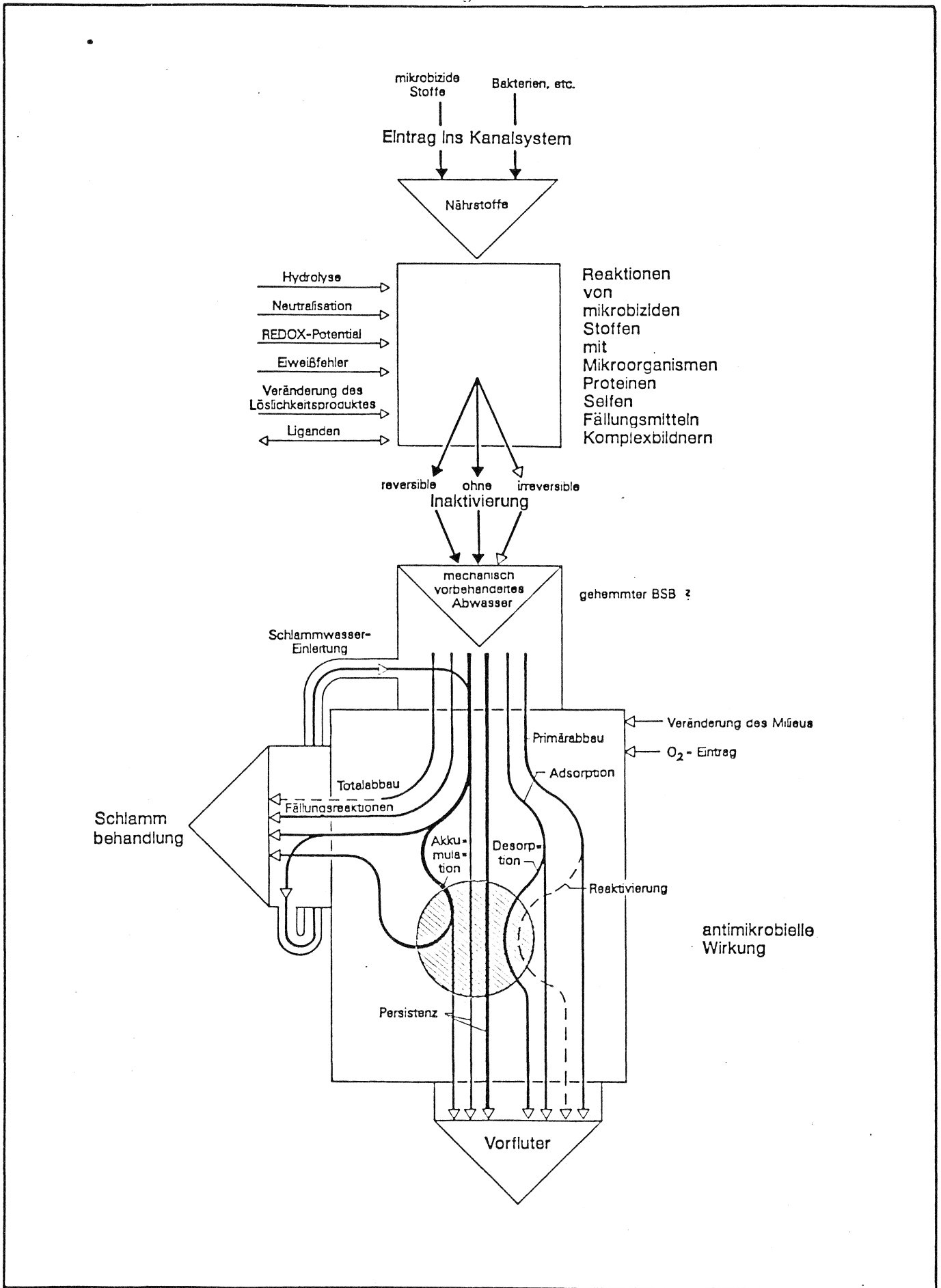


Abb. 1: Schematische Darstellung der Inaktivierungs-/Reaktivierungsreaktionen mikrobizider Stoffe im Abwasser und ihrer Wirkung in Kläranlagen

wiegend technisch-schädliche Mikroorganismen mit antimikrobiell wirkenden Verbindungen hoher Persistenz zu rechnen, da man mit der Konservierung bestimmter Produkte (Schaumbäder, Weichspülmittel, Bohremulsionen, Textilhilfsmittel etc.) gerade erreichen will, daß über lange Zeit des Gebrauchs kein mikrobieller Verderb eintritt.

Bei Einleitung ins kommunale Abwassernetz erfolgt in der Regel eine Verdünnung, aber auch ein Kontakt mit anderen reaktionsfähigen Partnern (so weiß man beispielsweise von Chlor, daß infolge des hohen Chlorzehrungsvermögens von Abwasser nur einige Meter nach der Einleitung freies Chlor nicht mehr feststellbar ist). Eine ausreichende Verdünnung bringt es mit sich, daß die Einwirkung auf die Mikroorganismen zu schwach ist, um sie abzutöten, oder auch, um sie zu hemmen. Eine große Zahl mikrobizider Stoffe ist damit soweit inaktiviert, daß kein gehemmter BSB₅ im Zulauf zur Kläranlage mehr festzustellen ist. Akkumulierbare (d.s. Mikrobizide, die vorwiegend lipophilen Charakter haben) und Verbindungen mit langen biologischen Halbwertszeiten behalten dagegen ihre Bedeutung.

Weitere Inaktivierungsvorgänge ergeben sich durch Adsorption (beispielsweise von QAV an Silikatteilchen, an organische Partikel oder inerte Stoffe), durch Hydrolyse, pH-Wert-Verschiebung und Temperaturabsenkung. Es sind reversible (Komplexbildung), z.T. aber auch irreversible (Aldehydreaktion) Veränderungen der mikrobiziden Stoffe bereits im Abwassersammler möglich.

In die biologische Stufe gelangen insgesamt nur noch die reaktiven Wirkstoffe, die so im Überschuß dosiert wurden oder anderweitig ins Abwasser gelangten, daß entweder

1. die Reaktionszeit zu kurz war oder kein ausreichender Kontakt zwischen Mikrobizid und Mikroorganismen zustande kam,
2. die Wirkstoffe keine ausreichende Zahl von Reaktionspartnern gefunden haben oder nur gering bakterizid (beispielsweise einige Fungizide) wirken,
3. eine Reaktion mit Mikroorganismen stattgefunden hat, der Wirkstoff aber nicht abverbraucht wurde und in einer Belebtschlammflocke reaktiv bleibt,
4. eine Reaktion mit mehreren Reaktionspartnern möglich ist, weil der Wirkstoff Depotcharakter hat oder ganz allgemein auch die Metaboliten eine hohe Persistenz aufweisen und noch mikrobizid wirken,
5. eine Reaktion mit Mikroorganismen stattgefunden hat, der Wirkstoff sich aber in Lipidteilchen der Bakterien akkumuliert,
6. eine Reaktion mit abiotischen Reaktionspartnern im Abwasser-sammler stattgefunden hat, diese aber durch Milieuveränderungen in der Kläranlage wieder rückgängig gemacht wird (Entkomplexierung durch biotischen Abbau der Liganden oder ganz allgemein Reaktivierung).

D.h., daß abgesehen von Fällen kurzer Sammlerlängen oder Einleitung kurz vor der Kläranlage (1.) vorwiegend mit Beeinträchtigungen durch persistente (2.- 4.) und/oder akkumulierbare (5.+ 6.) mikrobizide Stoffe zu rechnen ist, weil keine irreversible Inaktivierung (Metabolisierung) stattfinden konnte, bzw. die mikrobiziden Stoffe im Abwasser aufgrund ungünstiger Bedingungen (Temperatur, pH-Wert, Anwesenheit von Netzmitteln) nicht so verändert werden, daß sie in der biologischen Stufe der Kläranlage nicht mehr reagieren können.

Problematisch sind die schleichenden, unterschwelligen Schadstoffkonzentrationen, die lokal begrenzt in der Belebtschlammbiocoenose für eine Abtötung oder auch nur Hemmung der Reinigungsträger (Bakterien) führen und sich in einer geringeren Assimilationsleistung bemerkbar machen. Diese graduellen Verschlechterungen des Reinigungsergebnisses werden bislang nur selten erkannt. Hinzu kommen die akkumulierbaren Stoffe, die einerseits die Bakterien unmittelbar abtöten oder ihre Vermehrungsrate stark reduzieren, weil sie sich schädlich auf die Zellteilung infolge ihrer Anreicherung in den Lipidteilchen der Zellwandstrukturen auswirken, andererseits aber auch die Bakterienfresser (Protozoen) - sofern diese nicht unmittelbar durch Mikrobizide abgetötet wurden - dann in ihrer Aktivität hemmen, wenn infolge Nährstoffarmut die Protozoen auf ihre eingelagerten Reserven zurückgreifen, so daß die angereicherten mikrobiziden Stoffe in der Folge zu einer Hemmung der Protozoenaktivität führen.

In Abbildung 2 ist für einige mikrobizide Wirkstoffgruppen qualitativ erläutert, welche mikrobiziden Stoffe im allgemeinen Kläranlagen beeinträchtigen können, aber auch für die Vorfluter von Bedeutung sind. Dabei ist von vornherein klar, daß die Mikrobiziden mit einer in ihrem Anwendungsfeld erwünscht hohen Persistenz auch in Kläranlagen potentiell hemmend auf die Bakterientätigkeit wirken. Infolge der kaum akut-toxischen Konzentrationen aus den Anwendungsfällen dieser mikrobiziden Stoffe - vor allem dem technisch-schädlichen Bereich - führen die subakut-toxischen Wirkungen zunächst zu einer Beeinträchtigung der Protozoen und nitrifizierenden Bakterien, bevor sie zu einer Beeinträchtigung der Bakterien führen. Somit kann zwar der Abbau der gelösten organischen Substanz

MECHANISMEN mikrobizide Stoffe	ABWASSERSAMMLER					KLÄRANLAGE					VOR-FLUTER	
	"Eiweißfehler"	Fällungsreaktionen	Komplexierung/ Chelatierung	Adsorption	Primärabbau	Adsorption	Reaktivierung	Fällungsreaktionen	Primärabbau	Abbau	Akkumulation	
ALDEHYDE	●	▶			▷							
ALDEHYDABSPALTER					○				●	▶		▷
PHENOLE	○	○							●	▶	○	▷
HALOGENIERTE PHENOLE		○							●	○	●	▶
TENSIDE	●	●		●	○	●	○	●	●	▶		▷
HALOGENE	●	▶			▷							
HALOGENABSPALTER	○	●							●	▶		▷
PER-VERBINDUNGEN	●	▶			▷							
ALKOHOLE	●				▶							▷
SCHWERMETALLE	○	●	●	●	○	●	○	●	○	○	●	▶
SAUREN, ALKALIEN	●	▶			▷							
CARBONSAUREAMIDE	○				○				●	▶		▷
HETEROCYCLEN			●		○				●	▶		▷
DITHIOCARBAMATE			●		○				●	○		▶

● — Reaktion vorhanden
 ○ — teilweise Reaktion
 — vorwiegend
 - - - - - erste Verbindungen

Abb. 2: Globale Abschätzung der Wege mikrobizider Stoffe von der Anwendung bis zum Vorfluter

noch (weitgehend) vollständig sein, die Ablaufwerte an Nitrit und Ammonium bzw. absetzbaren Stoffen oder Trübstoffen allgemein können aber unter den eigentlich zu erwartenden Ergebnissen der betroffenen Kläranlage liegen.

Wenn hohe Vermehrungsraten der chemoorganotrophen Bakterien, d.h. günstige Milieuverhältnisse (pH-Wert, Temperatur und O₂-Gehalt) und vor allem ausreichende Nährstoffzufuhr möglich sind, wird dieser antimikrobielle Effekt sich kaum sichtbar auf die Reinigungsleistung (bezogen auf den BSB₅) der Kläranlagen auswirken. Keine Beeinträchtigung liegt vor, wenn die Verminderungsrate der

verbliebenen Bakterien aufgrund ihres Selektionsvorteils die Hemmungs-, respektive Abtötungsrate ausgleicht oder übersteigt. Je weiter das Verhältnis von Vermehrungs- zu Abtötungsrate unter "1" absinkt, desto eher werden Beeinträchtigungen auch sichtbar.

Liegen die Konzentrationen antimikrobiell wirkender Verbindungen unter der akut-toxischen Konzentration einer (selektierten) Organismengruppe, ist damit zu rechnen, daß sie mit der Zeit auch mineralisiert werden, zumindest teilweise. Voraussetzung hierfür ist aber, daß Mikroorganismen die Verbindungen "verwerten" können und wollen. Dies setzt vor allem die weitgehende Mineralisierung gelöster organischer Substanzen voraus, was in schwachbelasteten Anlagen weitgehend der Fall ist. Allerdings können dabei auch toxische Metaboliten entstehen, die sich wiederum hemmend auf die Organismen-tätigkeit auswirken.

Da die Nitrifikanten wesentlich empfindlicher als chemoorganotrophe Bakterien auf schädigende Stoffe reagieren und sich relativ nur sehr langsam vermehren, wird die Nitrifikationsleistung eher zurückgehen. Da die kontinuierlichen Einleitungen mikrobizider Stoffe in Kläranlagen meist noch unter den minimalen Hemmkonzentrationen dieser Bakteriengruppe liegen, ist zu vermuten, daß - wenn nicht eine Milieuveränderung ohnehin die Nitrifikanten stört - die Nitrifikationsleistung einer Kläranlage nicht gänzlich beeinträchtigt wird. Es ist aber durchaus möglich, daß ohne antimikrobiell wirkende Stoffeinleitungen eine höhere, gleichmäßigere Nitrifikationsrate zu erreichen ist. Schwankungen der Ammonium-/Nitritwerte im Ablauf von Kläranlagen können durch stoßartige Belastungen mikrobizider Stoffe verursacht sein.

Aufgabe der Protozoen ist die Elimination freischwimmender Bakte-

rien und kolloidaler Substanzen, die zu einer Trübung des Abwassers und damit auch zur unerwünschten Verschlammung der Vorfluter führen. Abgesehen von der direkten Beeinträchtigung dieser Mikroorganismengruppe, die unmittelbar bei stoßartiger Einleitung mikrobizider Stoffe erfolgen und durch mikroskopische Betrachtung des Belebtschlammes festgestellt werden kann, können sich hier auch die in den Bakterienzellen angereicherten, akkumulierbaren mikrobiziden Stoffe negativ auswirken. Während die Bakterien in Abhängigkeit des Nährstoffangebotes wachsen und sich vermehren, können die Bakterien-fressenden Organismen in gewissem Umfang auch Reservestoffe speichern. In Zeiten geringen Nährstoffangebots sind diese Bakterienfresser infolge geringer Vermehrungsrate der Bakterien auf ihre Reserven angewiesen. Haben sich in den Lipidteilchen dieser Organismen aber Schadstoffe akkumuliert, kommt es zur Hemmung oder Abtötung in Abhängigkeit des Akkumulationsgrades. Für den Kläranlagenablauf hat das erhöhte Trübungswerte zur Folge.

Zusammenfassend ist festzuhalten, daß besonders Kläranlagen mit hohem Schlammalter, also Schwachlast- und Stabilisierungsanlagen sowie Schwachlast-Festbettreaktoren am ehesten von mikrobiziden Stoffeingleitungen betroffen sind, da

- hier das Nährstoffangebot gering ist und sich somit Intoxikationen durch hohe Vermehrungsraten nicht kompensieren lassen,
- hier die aktive Biomasse ohnehin recht gering gehalten wird und
- sich hier akkumulierende Effekte einiger mikrobizider Stoffe am ehesten auswirken können,

aber auch nur in diesen Anlagentypen aufgrund des geringen Nährstoffangebots an gelösten organischen Substanzen eine Metabolisierung mikrobizider Verbindungen erfolgen kann.

Eine zukünftige Sicherstellung stabiler Ablaufergebnisse (Reinigungsleistung) einer Kläranlage und Metabolisierung mikrobizider Stoffe wird man deshalb nur in mehrstufigen Anlagen erreichen können, in denen man

- in einer Hochlaststufe einen weitgehenden Abbau der gelösten organischen Substanz anstrebt und einen relativ guten Puffer für schwankende Zuläufe (organisch abbaubare Stoffe, in gewissen Grenzen auch Stoßbelastungen verschiedenster Art) schafft, wobei auch die Bioadsorption eine nicht unwesentliche Rolle spielen dürfte und der Abbau persistenter Verbindungen eingeleitet werden kann, um
- in weiteren Stufen den restlichen Abbau gelöster organischer Substanz, die Elimination freischwimmender und partikulärer Schwebstoffe, die Elimination von Stickstoff-, bzw. Phosphat sowie einen weitgehenden Abbau persistenter Verbindungen vorzunehmen.

Damit wird man auch in weit größerem Maße den biochemischen und ökologischen Mechanismen gerecht.