

Texte 7/01

UMWELTFORSCHUNGSPLAN DES BUNDESMINISTERIUMS FÜR UMWELT,
NATURSCHUTZ UND REAKTORSICHERHEIT
- Wasserwirtschaft -

Forschungsbericht 299 22 297
UBA-FB 000158

Untersuchungsstrategie für gefährliche Stoffe in Abwassereinleitungen der Industrie

Dr. Thorsten Reemtsma, Dr. Natascha Klinkow

Fachgebiet Wasserreinhaltung des Instituts für technischen Umweltschutz der
Technischen Universität Berlin

Kurzfassung

Grundlagen:

Eine effiziente Verringerung des Eintrags gewässerrelevanter Verbindungen aus Punktquellen wird durch die Entwicklungen innerhalb der EU-Wasserrahmenrichtlinie und der Oslo-Paris Kommission zunehmend an Bedeutung gewinnen. In den derzeitigen Regelungen gefährlicher Stoffe ist i.A. die Bestimmung von Summen- bzw. Gruppenparametern und ausgewählten Einzelstoffen bei der Kontrolle und Genehmigung industrieller Abwassereinleitungen vorgesehen. Zum Teil werden ergänzend biologische Testverfahren hinzugezogen, mit denen eine ökotoxikologische Wirkung summarisch für alle Abwasserinhaltsstoffe ermittelt werden kann. Dabei wird die Gruppe der gefährlichen Stoffe, d.h. der toxischen, persistenten und bioakkumulierenden Stoffe, oft nur unzureichend erfasst, da Abwassereinleitungen zumeist sehr komplex und mit einer Vielzahl von Stoffen belastet sind.

In Hinblick auf die oben genannten Entwicklungen gewinnen deshalb Untersuchungsstrategien an Bedeutung, die mehrere Untersuchungsmethoden mit dem Ziel einer umfassenden auf die Gefährlichkeitskriterien ausgerichteten Charakterisierung des Gesamtabwassers vereinen.

Ziele:

Ziel dieses Vorhabens war somit die Entwicklung einer Untersuchungsstrategie durch eine sinnvolle Kombination verschiedener vorhandener und ggf noch zu entwickelnder biologischer und chemischer Testverfahren. Diese Untersuchungsstrategie soll zu einer

wirkungsvolleren Erfassung gefährlicher Stoffe in industriellen Abwassereinleitungen führen und perspektivisch im Erteilungsverfahren für Einleitgenehmigungen, oder nach Umstellung industrieller Produktionsprozesse oder Abwasserbehandlungsverfahren von Direkteinleitern zum Einsatz kommen können.

Vorgehen:

Als Basis für diese Strategie-Entwicklung wurden zunächst auf internationaler Ebene bereits vorgestellte Untersuchungsstrategien und die bestehenden Bestimmungsverfahren für gefährliche Stoffeigenschaften zusammengestellt und auf ihre Eignung für Abwasseruntersuchungen geprüft. Nach Ausarbeitung bisheriger Unzulänglichkeiten und neuer Anforderungen wurde eine Untersuchungsstrategie formuliert und die hierin einzubindenden Testverfahren festgelegt. Wesentliche Bestandteile dieser Strategie wurden anschließend auf drei Proben industrieller Abwässer angewendet und so die Durchführbarkeit der Strategie überprüft.

Ergebnisse:

Testverfahren

Hinsichtlich der Toxizität wurden in dieser Studie die Parameter akute und chronische organismische Toxizität, suborganismische Tests, Gentoxizität sowie Verfahren zur Erfassung endokriner Effekte betrachtet. Zur Einbindung in die Untersuchungsstrategie wurden als akute Tests der Lumineszenzhemmtest, der Daphnientest sowie der Fischei-Test vorgesehen. Ergänzend wird die Gentoxizität mit dem umu-Test und die chronische Toxizität mit dem Algenwachstumshemmtest erfasst. Für alle diese Parameter existieren standardisierte und etablierte Verfahren (z.B. im Rahmen der AbwV) und es liegt eine breite Datenbasis aus der Anwendung dieser Tests vor.

Verfahren zur summarischen Bestimmung bioakkumulierender Stoffe in Abwassereinleitungen beruhen auf physikalisch-chemischen Methoden. Mit ihnen werden die sogenannten potenziell bioakkumulierbaren Stoffe (PBS) erfasst, da nur die Aufnahme von Stoffen berücksichtigt wird. Die bestehenden Verfahren erwiesen sich als sehr unterschiedlich in allen Verfahrensstufen von der Probenvorbehandlung über die Extraktion bis zur Detektion. Vergleichende Verfahren sind noch fast völlig und die jeweils vorhandenen Datensätze sind isoliert und klein. Obendrein war keines der bestehenden Verfahren geeignet für die Einbindung in die Untersuchungsstrategie. Hier war deshalb eine Neuentwicklung notwendig. Unter Heranziehung eines $\log K_{ow}$ -Wertes ≥ 3 als Kriterium für die Bioakkumulierbarkeit wurde zunächst mit einer Serie von Standardsubstanzen ein auf der Festphasenextraktion beruhendes Verfahren zur Abtrennung der PBS aus einer Wasserprobe erarbeitet und anhand einiger Abwasserproben erprobt. Dieses Verfahren wurde dann in die Untersuchungsstrategie eingearbeitet.

Zur Ermittlung persistenter Abwasseranteile wird in den bestehenden Untersuchungsstrategien in der Regel auf etablierte biologische Abbautests unter aeroben Bedingungen nach OECD-Vorschriften zurückgegriffen. Die Verfolgung des Abbaus und die Erfassung des nicht weiter abbaubaren Anteils erfolgt mit Hilfe der summarischen Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC). Unterschiede bestehen allenfalls in der Biomassekonzentration und der Testdauer. Für die Einbeziehung in die hier zu entwickelnde Untersuchungsstrategie wurde ein Test auf leichte Abbaubarkeit über 28 Tage ausgewählt.

Untersuchungsstrategien

Die bestehenden Untersuchungsstrategien sind zunächst klar nach ihrer Emissionsorientierung (Niederlande) bzw. Immissionsorientierung (Dänemark, Großbritannien, Schweden, USA) zu unterscheiden. Bei allen Unterschieden bestehen aber dennoch Gemeinsamkeiten in der Art der berücksichtigten Effektparameter, der Verwendung standardisierter organismischer Toxizitätstests und der anfänglichen chemischen Charakterisierung. Deutliche methodische Unsicherheiten sind aber noch hinsichtlich der Bestimmung von Persistenz und der Bioakkumulierbarkeit zu erkennen. In allen Untersuchungsstrategien noch weitgehend ungeklärt ist auch der quantitative Aspekt der letztgenannten Parameter. Damit ist letztlich noch unklar, unterhalb welcher Werte ein Befund als unbedenklich gilt und ab wann Handlungsbedarf im Sinne einer Verbesserung der Abwasserqualität besteht.

Für die neu zu entwickelnde Untersuchungsstrategie wurden im wesentlichen folgende Anforderungen erarbeitet:

- sie sollte alle drei Gefährdungsparameter Persistenz, Bioakkumulierbarkeit und Toxizität (PBT) erfassen
- ihr soll analog der deutschen Abwassergesetzgebung ein emissionsorientierter, auf die Qualität des Abwassers ausgerichteter Ansatz zugrunde liegen
- es soll eine Differenzierung zwischen Direkt- und Indirekteinleitern möglich sein
- partikuläre Anteile sollen berücksichtigt werden
- die Strategie sollte flexibel sein, um sie an unterschiedliche Untersuchungsziele und Abwassergegebenheiten anpassen zu können und unnötigen Untersuchungsaufwand zu vermeiden.

Hierauf aufbauend wurde die *Untersuchungsstrategie IDA (industrial discharge assessment)* entwickelt (Bild. 1).

Die Strategie ist modular aufgebaut, wobei jedes Modul in der Regel aus mehreren miteinander verknüpften Untersuchungsschritten besteht. Diese Module bauen aufeinander auf, so dass sich eine operationelle Verknüpfung der Module ergibt, welche für die spätere Interpretation der Ergebnisse von großer Bedeutung ist. So ergibt sich ferner die

Möglichkeit, im Falle positiver Befunde in einem Modul die weitere Untersuchung gegebenenfalls auszusetzen und statt dessen zu Maßnahmen zur Verbesserung der Qualität der Abwassereinleitung überzugehen.

Modul „Probenahme und Charakterisierung“: Es ist die Gewinnung hinreichend repräsentativer Mischproben vorgesehen. Die zur Charakterisierung der Abwasserproben heranzuziehenden Parameter sind abwasserabhängig und orientieren sich an der AbwV. In der Regel werden aus Betrieb und Überwachung hinreichende Daten vorliegen. Zusätzlich sind jedoch weitere Parameter zu erfassen, die direkt in der Untersuchungsstrategie benötigt werden, wie der DOC-Gehalt und die UV-Absorption.

Modul „Indirekteinleiter“: Sofern Einleitungen in das Kanalnetz untersucht werden, ist nach der Probenahme zunächst ein Abbautest durchzuführen, der den Abbau in einer kommunalen Kläranlage simuliert (Zahn-Wellens-Test). Erst danach sind weitere Untersuchungen (Charakterisierung) sinnvoll.

Modul „Toxizität“: Zunächst wird hier die akute Toxizität im Lumineszenzhemmtest, im Daphnientest und im Fischei-Test (als Ersatz für den Fischtest) sowie die Gentoxizität mit dem umu-Test erfasst. Liegen hier bereits stark positive Befunde vor, ist ein Ende der Untersuchungen möglich. Anderenfalls wird der Algenwachstumshemmtest als chronischer Test durchgeführt. Kommt es hier zu einem positiven Befund, sollten die Untersuchungen jedoch nicht beendet werden, sondern eine weitere Charakterisierung der chronisch toxischen Stoffe erfolgen.

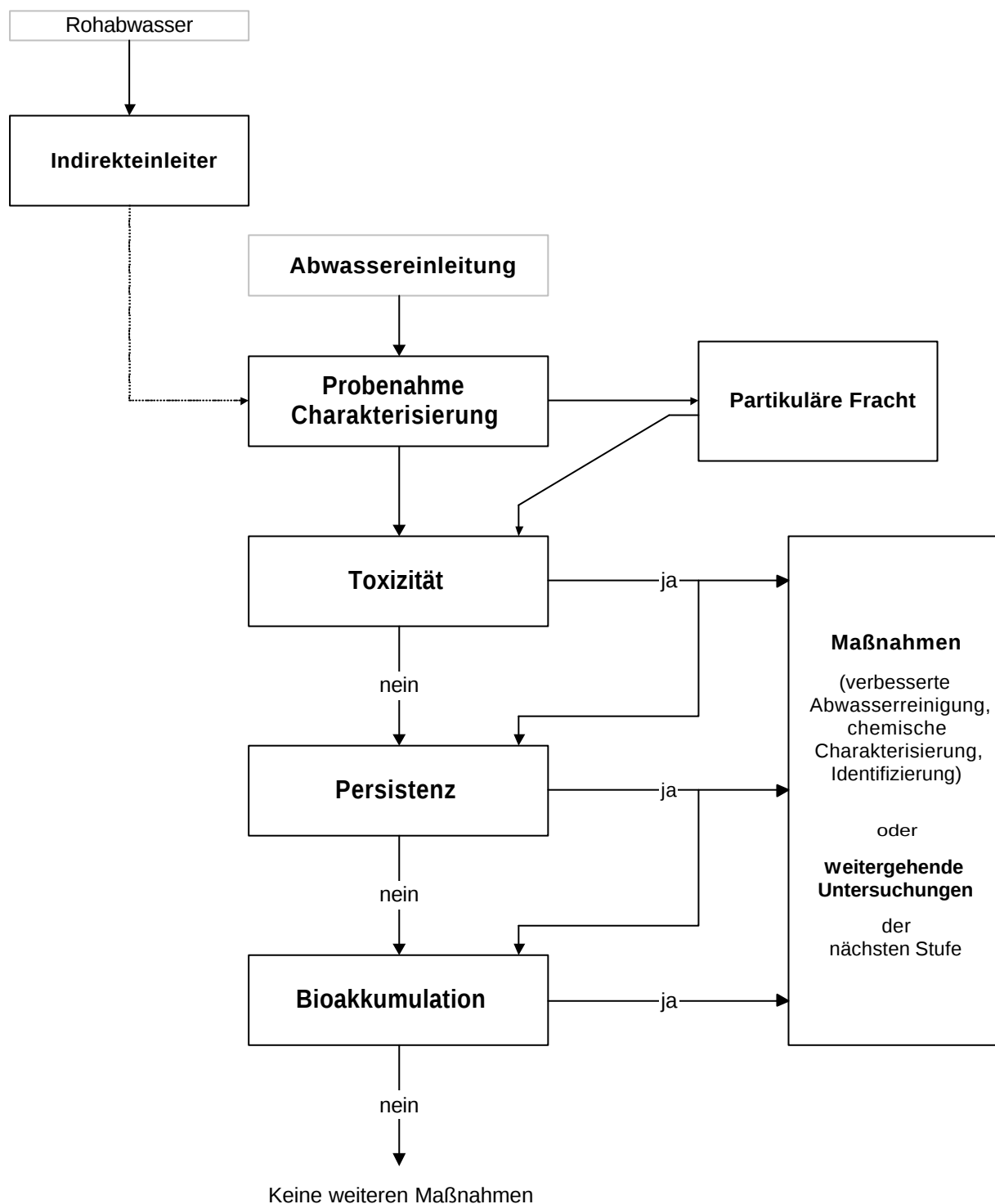


Bild 1: Abfolge der Untersuchungsmodule der Strategie IDA.

Modul „Persistenz“: Hier wird nach Durchführung eines aeroben Abbautests zur Prüfung auf leichte Abbaubarkeit im Gewässer der nach Zentrifugation erhaltene Überstand als

persistente Fraktion angesehen. Deren Erfassung erfolgt zunächst chemisch-physikalisch über den DOC-Gehalt und die UV-Absorption. Sofern sich im Modul „Toxizität“ positive Befunde ergaben, werden auch diese Tests wiederholt. Damit lässt sich ermitteln, ob die toxischen Abwasserinhaltsstoffe auch persistent sind; dies würde die Notwendigkeit zur Verbesserung der Abwasserqualität deutlich verstärken. Vergleicht man die nach dem Abbautest erhaltenen Messergebnisse mit denen der Ausgangsprobe, so werden auch Informationen über den abbaubaren Anteil erhalten.

Modul „Bioakkumulierbarkeit“: Dieser Parameter wird nach der „Persistenz“ erhoben, da nur die Stoffe auch akkumuliert werden können, die hinreichend lange Zeit im aquatischen System überdauern, also persistent sind. Mit dem entwickelten Verfahren zur Abtrennung der PBS-Fraktion aus einer Wasserprobe mittels Festphasen-Extraktion wird zunächst nur der nicht akkumulierbare Anteil über DOC- und UV-Bestimmungen erfasst. Über eine Differenzbildung zu dem im Modul „Persistenz“ ermittelten DOC-Gehalt der persistenten Abwasserfraktion wird der Anteil der PBS bestimmt. Gegebenenfalls kann aber auch die PBS-Fraktion durch Elution der Festphase erhalten und weiter untersucht werden. Hat sich im Modul „Persistenz“ die persistente Fraktion als toxisch erwiesen, so sind auch in diesem Modul die entsprechenden Biotests durchzuführen. So kann ermittelt werden, ob eine Abwassereinleitung eine organische Fraktion enthält, die toxisch, persistent und bioakkumulierbar ist. Diese würde alle Kriterien für gefährliche Stoffe erfüllen und wäre vordringlich aus dem Abwasser zu entfernen.

Modul „Partikuläre Fracht“: Dieses Modul sieht vor, in bestimmten Fällen die partikuläre Phase eines Abwassers durch Zentrifugation anzureichern und davon einen Auszug (Eluat oder Lösungsmittel-extrakt) zu gewinnen. Dieser würde dann, ggf. nach Rücküberführung in Wasser, wie eine Abwasserprobe in der Strategie untersucht werden. Wegen des damit nahezu verdoppelten Untersuchungsaufwands soll dies jedoch nur geschehen, wenn sich in einer vergleichenden Untersuchung der Toxizität der zentrifugierten, partikelfreien Probe und der homogenisierten Probe ein signifikant höherer Effekt für die homogenisierte Probe ergibt. Dann ist mit partikulär gebundenen toxischen Stoffen zu rechnen, die den erhöhten Untersuchungsaufwand rechtfertigen.

Praktische Erprobung:

Die Untersuchungsstrategie IDA wurde anschließend anhand von drei Abwassereinleitungen aus der Chemischen Industrie und der Metallbearbeitenden Industrie exemplarisch erprobt.

Von diesen drei Proben erwies sich nur eine als leicht toxisch im Leuchtbakterien-, Fischei- und Algen-Test (G_L 6, G_E 3, G_A 2, G_D 1, G_{EU} 1.5). Die persistente Fraktion der Abwässer betrug 2-20 mg/L DOC. Diese Fraktion zeigte für die eine leicht toxische Probe weiterhin eine toxische Wirkung (Leuchtbakterientest), so dass in diesem Fall eine toxische und

persistente Abwasserfraktion vorlag. Die PBS-Fraktion wurde für zwei der drei Proben zu 1.4 bis 2.0 mg/L ermittelt, in der dritten Probe konnte dieser Parameter nicht bestimmt werden. Die PBS-Bestimmung wies auch daraufhin, dass die toxische und persistente Fraktion nicht potentiell bioakkumulierbar war.

Die praktischen Erprobungen zeigten, dass die Untersuchungsstrategie in der geplanten Art und Weise eingesetzt werden kann und dass mit ihr sinnvolle Aussagen zur Einleitungs-Qualität gewonnen werden können. Sie erfüllt damit die in sie gesetzten Erwartungen. Die Anwendung hat insbesondere auch gezeigt, dass die experimentelle Verknüpfung der Effektparameter deren Aussagekraft im Vergleich zu einer parallelen Erhebung der Daten wesentlich erhöhen kann.

Es sind allerdings noch gewisse methodische Feinarbeiten an einigen Punkten der Untersuchungsverfahren erforderlich. Ferner ist es notwendig, die Robustheit der Strategie und ihrer Untersuchungsverfahren bei sehr unterschiedlichen Abwasserqualitäten zu prüfen und die Strategie auf breiterer Basis zur Gewinnung eines größeren Datensatzes anzuwenden. Unverändert dringlich ist auch die Entwicklung von Entscheidungskriterien, anhand derer zwischen einem positiven und einem negativen Befund unterschieden werden kann.

Strategy for the investigation of hazardous substances in industrial effluents: IDA (Industrial discharge assessment)

Summary

Introduction:

With regard to the developments within the EU Water Framework Directive and the Oslo-Paris Commission a more efficient reduction of the input of water-relevant compounds from point sources will become increasingly important. At present the control and permission of industrial wastewater discharges is regulated mainly by limits for chemical sum or group parameters and selected single compounds. This is partly complemented by biological tests, which give information about the ecotoxicological effect of a sample as the sum of the effects of all wastewater constituents. By this approach the hazardous substances i.e. the toxic, persistent, and bioaccumulating substances, are often only insufficiently detected, because most wastewater discharges are polluted very complexly and with a multitude of compounds.

Based on this developments investigation strategies become more and more important that combine several investigation methods with the aim to characterise the whole wastewater with regard to the hazardous parameters.

Objective:

The aim of this project was, thus, the development of an investigation strategy by a reasonable combination of different available biological and chemical test procedures. Only if necessary new methods should be developed. This investigation strategy is intended to allow a more effective determination of hazardous substances in industrial effluents and could be perspectively applied in the process of discharge permission or after changes in industrial production processes or wastewater treatment procedures.

Proceeding:

As basis for the development of this strategy the already internationally presented investigation strategies as well as the existing procedures for the determination of hazardous substance properties were compiled and then examined for their suitability for the investigation strategy. After elaboration of present deficiencies and new requirements an investigation strategy was formulated and the test procedures to be herein integrated were selected. Finally, essential parts of the developed strategy were exemplarily applied to three industrial effluent samples to prove the feasibility of the strategy.

Results:

Test procedures

With regard to the toxicity the parameters acute and chronic organismic toxicity, suborganismic tests, genotoxicity as well as procedures for the determination of endocrine disrupting effects were considered. As acute tests the luminescence inhibition test, the daphnia immobilisation test and the fish egg test were designated for integration into the investigation strategy. Furthermore, the umu-test was chosen for the determination of genotoxicity and the algae growth inhibition test to determine chronic toxicity. For all these parameters standardised and established procedures exist (Annexes of the German Wastewater Ordinance) and a broad database from the application of these tests is available.

Procedures for the determination of the sum of bioaccumulating compounds in effluents are based on physicochemical methods. With these methods the so-called potentially bioaccumulating substances (PBS) are determined, because only the absorption of substances by aquatic organisms is considered. The existing procedures differ widely in all procedural steps from the sample pre-treatment over the extraction to the detection method. Method comparisons were missed almost completely and the few data available are isolated. In addition none of the existing procedures was suitable for integration into the investigation strategy. Therefore a new development was necessary. By using a $\log K_{ow} \geq 3$ as criterion for the bioaccumulation a procedure for the separation of PBS from water samples based on solid-phase extraction was developed. A series of standard substances was used for development and the final method was tested with some effluent samples. The procedure was then incorporated into the IDA strategy.

In the existing investigation strategies usually established biological degradation tests under aerobic conditions according to OECD guidelines are applied for the determination of the persistent wastewater fraction. The dissolved organic carbon (DOC) is used to follow the degradation process and to determine the refractory organic matter. Differences only exist concerning the biomass concentration and the test duration. For the IDA strategy a test for ready biodegradability (DOC die away test) over 28 days was chosen.

Investigation strategies

The existing investigation strategies can at first clearly be differentiated according to their emission orientation (Netherlands) respectively their immission orientation (Denmark, Great Britain, Sweden, USA). Besides all differences between the investigation strategies the type of the considered effect parameters, the use of standardised organismic toxicity tests and the initial chemical characterisation is common to all strategies. Clear methodical uncertainties exist however with regard to the determination of the parameters persistence and bioaccumulation. Unlike toxicity testing no quantitative limits exist, above which

experimental results concerning the parameters persistence or bioaccumulation are considered as being environmentally hazardous and above which measures of effluent quality improvements have to be taken.

For the here developed investigation strategy basically the following requirements were elaborated:

- it should consider all three hazard parameters, persistence, bioaccumulation, and toxicity (PBT)
- it should follow an emission-oriented approach, being directed towards effluent quality
- a differentiation between direct and indirect discharges should be possible
- the particulate fraction of an effluent should be considered
- the strategy should be flexible in order to be able to adapt it to different investigation targets and wastewater conditions and to avoid unnecessary investigation efforts.

In consideration of these points the investigation strategy IDA (industrial discharge assessment) was developed (fig. 1).

The strategy is structured modularly, whereby each module usually consists of several linked investigation steps. The modules are combined in a manner that an operational linkage of the modules results, which is of great importance for the final interpretation of the results. In the case of positive findings in one module it can be appropriate to stop the investigation and to take measures to improve of the effluent quality.

Module „Sampling and Characterisation“: The sampling is intended to result in a sufficiently representative mixed sample. The parameters to be used for the physicochemical characterisation of the wastewater samples are dependent from the type of wastewater and are oriented to the German wastewater regulation. From operation and monitoring usually sufficient data will be available. However, further parameters are to be determined, that are needed directly within the investigation strategy, like the DOC and the UV absorption.

Module „Indirect Discharger“: After the sampling a degradation test is carried out, that simulates the degradation in a municipal wastewater treatment plant (Zahn-Wellens-Test), if discharges into the sewer system are investigated. The further investigations (characterisation) are only reasonable after this degradation step.

Module „Toxicity“: First the acute toxicity is determined with the luminescence inhibition test, the daphnia test and in the fish egg test (as substitute for the acute fish test) and the genotoxicity with the umu test. If already positive findings are obtained it is possible to suspend the investigations here. Otherwise an algae growth inhibition test is carried out as

chronic test. If chronic toxicity is determined the investigations must not be stopped, but a further characterisation of the chronically toxic substances should be carried out.

Module „Persistence“: An aerobic degradation test for ready degradability in waters is performed and the supernatant after centrifugation is regarded as the persistent fraction. This fraction is first determined physicochemically by the DOC and the UV absorption. If toxic effects were detected in the preceding module, these tests have to be repeated with the persistent fraction. Thus it can be determined whether the toxic wastewater constituents are also persistent; if so the improvement of the effluent quality would be more urgent. If the results obtained after the degradation test are compared with those from the initial sample then also information about the degradable portion of the wastewater constituents is obtained.

Module „Bioaccumulation“: This parameter is determined after the module "persistence", since only substances can be accumulated by organisms, that remain sufficiently long in the aquatic system. With the newly developed procedure for the separation of the PBS

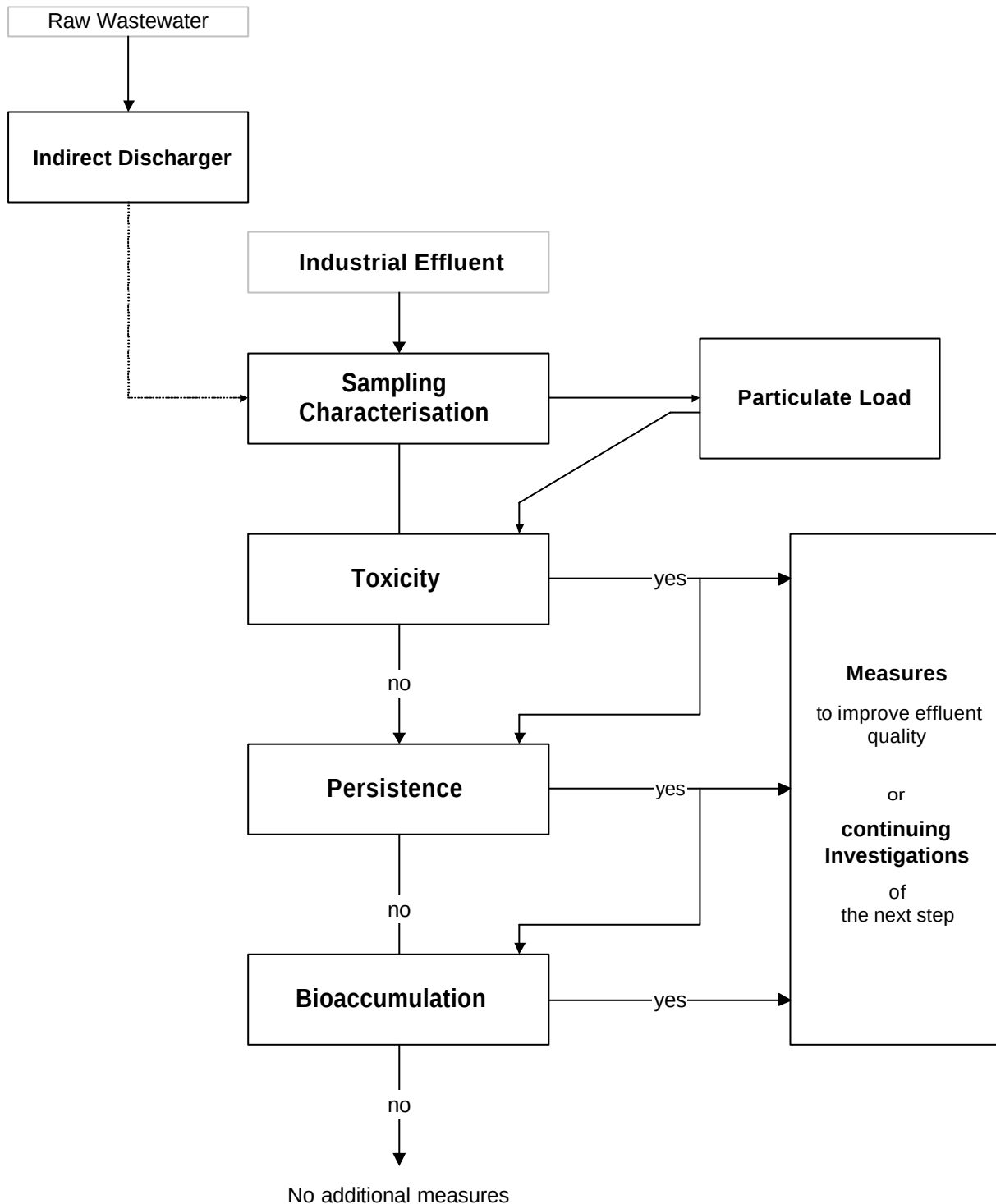


Fig. 1: Succession of the investigation modules within the developed strategy IDA.

fraction from a water sample the non-accumulating fraction is initially obtained and must be determined by DOC and UV measurements. The amount of PBS can then be calculated as the difference between the non-accumulating and the persistent fraction. If necessary the PBS fraction can be isolated by elution from the solid-phase cartridge and examined separately. In the case that a toxic and persistent fraction was observed in the module "persistence", then the respective biological tests are to be carried out also in this module. By this approach it can be determined whether an industrial effluent contains an organic fraction, which is toxic, persistent, and bioaccumulating. This fraction would fulfil all the criteria for hazardous compounds and it would be urgent to remove it from the wastewater.

Module „Particulate Load“: This module is designated to enrich the particulate phase of a wastewater by centrifugation and to prepare an aqueous eluate or a solvent extract from it. This would then be examined analogous to a wastewater sample in the strategy. Since this almost double the investigation effort the investigation of the particulate load is advisable only, if the toxic effects of a homogenised sample significantly exceed the effects of a centrifuged sample. Then particulate bound toxic substances are likely present, which would justify the increased investigation effort.

Practical experience:

The investigation strategy IDA was exemplarily tested with three effluent samples from the chemical and the metal-processing industry.

From these three samples only one was weakly toxic in the luminescence inhibition, the fish egg and the algae test (G_L 6, G_E 3, G_A 2, G_D 1, G_{EU} 1.5). The persistent fraction of the wastewater samples was in the range of 2-20 mg/L DOC. For the weakly toxic sample this fraction showed a toxic effect (luminescence inhibition test); in this case a toxic and persistent wastewater fraction was present. The PBS fraction was determined to 1.4-2.0 mg/L DOC. The PBS determination pointed out that the toxic and persistent fraction was not potentially bioaccumulating.

The practical investigations showed that the strategy can be applied as suggested and that meaningful information about the quality of a wastewater discharge can be gained. The application has also shown that the experimental linkage of the effect parameters can increase their significance substantially, compared to a parallel determination of the data.

There is however still a need for certain methodical development on some points of the investigation procedures. Furthermore it is necessary to check the robustness of the strategy and the respective methods with very different wastewater qualities and to apply the strategy on a broader base to get a larger data set. Finally, decision criteria have to be developed concerning the parameters persistence and bioaccumulation upon which a decision can be made between positive and negative findings.