

DISS. ETH Nr. 15315

Auftreten und Verhalten von Nonylphenoxyessigsäure und weiteren
Nonylphenolverbindungen in der Abwasserreinigung

ABHANDLUNG
zur Erlangung des Titels
Doktor der Wissenschaften
der
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZÜRICH

vorgelegt von
FELIX EMANUEL WETTSTEIN
diplomierter Chemiker, Universität Zürich
geboren am 25. Juni 1967
Bürger von Zollikon (ZH) und Fällanden (ZH)

Angenommen auf Antrag von:
Prof. Dr. Walter Giger, Referent
Prof. Dr. Marijan Ahel, Koreferent
Dr. Hanspeter Kohler, Koreferent
Prof. Dr. Josef Zeyer, Koreferent

Zürich, 2004

Zusammenfassung

Nonylphenolpolyethoxylate (NPnEO) sind oberflächenaktive Substanzen mit ausgezeichneten benetzungs- und lösungsvermittelnden Eigenschaften. Als nichtionische Tenside sind die NPnEO unter anderem in Industriereinigern und in Hilfsmitteln für die Textilverarbeitung enthalten. Von den im Jahre 1997 in Europa verbrauchten 77'600 Tonnen NPnEO-Tensiden wurden 48% in so genannt gewässerrelevanten Anwendungen eingesetzt. Der Verbrauch von NPnEO-Tensiden in der Schweiz betrug 1999 500 Tonnen. In der mechanisch-biologischen Abwasserreinigung werden die NPnEO biologisch abgebaut. Dabei werden Nonylphenol (NP), Nonylphenolmonoethoxylat (NP1EO), Nonylphenoldiethoxylat (NP2EO) und Nonylphenoxyessigsäure (NP1EC) als hauptsächliche Zwischenprodukte gebildet. Diese in gereinigtem Abwasser und im Klärschlamm enthaltenen Metaboliten sind für die aquatische Umwelt toxisch und können auf das endokrine System von Lebewesen einwirken. Die vorliegende Studie befasst sich hauptsächlich mit dem Auftreten und Verhalten der Nonylphenoxyessigsäure in Kläranlagen und in Laborexperimenten. Aufgrund der erarbeiteten Kenntnisse über die Bildung und den Abbau von NP1EC in den verschiedenen Stufen einer Kläranlage, kann die Umweltexposition und letztlich das Umweltrisiko von NP1EC beurteilt werden.

Für die Bestimmung von NPnEO, NP, NP1EO, NP2EO und NP1EC in Abwasserproben und in Klärschlamm wurden drei analytische Methoden eingeführt und deren Qualitätskontrollparameter ermittelt. Aus Abwasser und Feststoffen angereicherte Extrakte wurden flüssigchromatographisch getrennt und mittels Fluoreszenzdetektion quantitativ bestimmt. In Abwasserproben wurden die NPnEO-Tenside und die Hauptmetaboliten gemessen, wobei im Kläranlagenablauf für NP1EC durchschnittlich zehnfach höhere Konzentrationen gefunden wurden als für NP.

In neun schweizerischen Kläranlagen wurden im mechanisch gereinigten Abwasser bis zu 300 µg NPnEO-Tenside pro Liter gefunden. Die biologisch gereinigten Abwässer enthielten durchschnittliche Konzentrationen von 0.7 µg/l NP, 1.9 µg/l NP1EO und 6.2 µg/l NP1EC. Diese Ergebnisse weisen

darauf hin, dass Art und Funktionszustand der Kläranlagenverfahren auf die Metabolitenbildung einen wesentlicheren Einfluss haben, als die im Rohabwasser eingetragenen Mengen an NPnEO.

Die Eliminationswerte für NPnEO und der entsprechenden Metaboliten wurden auf der Kläranlage Kloten/Opfikon an zwei parallel betriebenen Verfahrensstrassen studiert: (A) konventionelle Kläranlage mit Belebtschlammbecken und nachgeschaltetem Sandfilter, (B) Membranverfahren im Pilotmassstab. Zwischen den Ablaufproben aus den beiden Verfahren wurden für die bestimmten Metaboliten nur kleine Konzentrationsunterschiede festgestellt. NP, NP1EO und NP2EO wurden zwischen 82 und 96% eliminiert. Die Nettoelimination von NP1EC betrug in der Membrananlage 46% und in der konventionellen Anlage 58%. Für die untersuchten Metaboliten wurde beim Durchfluss des Abwassers durch den Sandfilter eine Konzentrationsabnahme von bis zu 75% beobachtet. In Laborversuchen konnte die Elimination auf einen mikrobiellen Abbau zurückgeführt werden. Ohne Sandfilter würde die konventionelle Kläranlage in Bezug auf die studierten Nonylphenolverbindungen eine schlechtere Nettoelimination aufweisen als die Membrananlage.

In mikrobiologischen Abbauexperimenten wurden im Labor unter aeroben Versuchsbedingungen 62 μmol NP1EC pro Liter in fünf Tagen abgebaut. Dabei ergab sich der Hinweis, dass Nonylphenol als intermediäres Abbauprodukt von NP1EC gebildet wurde. Bei allen aeroben Abbauexperimenten sanken gegen Ende der Versuchsdauer die Konzentrationen von NP und NP1EC unter die analytischen Nachweisgrenzen. Bei anaeroben Bedingungen wurden 320 nmol NP1EC pro Liter in weniger als einer Woche transformiert, und eine äquimolare Menge von Nonylphenol wurde gebildet. Der anschliessend über mehrere Wochen konstant bleibende Nonylphenolgehalt zeigte an, dass unter anaeroben Bedingungen kein Weiterabbau erfolgte.

Im Verlaufe dieser Dissertation wurde das Verhalten von NP1EC in zwei Kläranlagen erfasst und die biologische Abbaubarkeit von NP1EC charakterisiert. Zusätzlich wurde aufgezeigt, wie der mikrobielle Abbau von Chemikalien in Sandfiltern beurteilt werden kann.

Summary

Nonylphenolpolyethoxylates (NPnEO) are surface active substances (surfactants) with excellent wetting and solvent-enhancing properties. Among other uses, the nonionic surfactants NPnEO are applied as industrial cleaning agents and as textile auxiliaries. The consumption in Europe reached 76'500 tons in 1997, of which 48% were used in water-related applications. The annual usage in Switzerland amounted to 500 tons in 1999. In mechanical-biological wastewater treatment NPnEO are biologically degraded. Nonylphenol (NP), nonylphenolmonoethoxylate (NP1EO), nonylphenoldiethoxylate (NP2EO) and nonylphenoxyacetic acid (NP1EC) are formed as principal intermediates. These metabolites accumulate in treated wastewater and digested sewage sludge. They are relatively toxic towards aquatic organisms and may also interact with the endocrine systems of these organisms. In the present study we examined the behaviour of NP1EC in wastewater treatment plants and in laboratory experiments. The results of this study enhance the current understanding of NP1EC fate in different compartments of a wastewater treatment plant and allow an improved assessment of this compound's environmental occurrence and associated risks.

Three analytical methods have been established for the determination of NPnEO, NP, NP1EO, NP2EO and NP1EC in wastewater and sewage sludge samples. Quality assurance and quality control parameters have been determined for all analytes. Enriched extracts of aqueous and solid samples were separated by liquid chromatography and analyzed quantitatively with fluorescence detection. NPnEO and their main metabolites were measured in wastewater samples. Average concentrations of NP1EC in wastewater treatment effluents were ten times higher than for NP.

Concentrations of NPnEO and their metabolites were determined in primary and secondary effluents of nine Swiss wastewater treatment plants. Up to 300 µg NPnEO per liter were found in mechanically treated municipal wastewater. The average concentrations of NP, NP1EO and NP1EC in biologically treated wastewater, were 0.7, 1.9 and 6.2 µg/l, respectively. The measured concentrations suggest that type and operational performance of wastewater

treatment facilities have a more substantial impact on the formation of metabolites than the content of NPnEO in raw wastewater.

The elimination rates of NPnEO's and their respective metabolites were studied in two parallel treatment trains at a wastewater treatment facility in Kloten/Opfikon: (a) the full-scale conventional wastewater treatment train utilizing activated sludge treatment and sandfilter and (b) a pilot-scale membrane bioreactor. Only small concentration differences were observed amongst effluent samples originating from either treatment train. NP, NP1EO and NP2EO elimination rates ranged from 82 to 96%. The NP1EC elimination rate reached 46% in the membrane reactor and 58% in the conventional plant. Metabolite concentrations decreased by up to 75% during passage of the wastewater through the sandfilter. Laboratory experiments showed that this elimination could be attributed to microbial transformation. Conventional wastewater treatment without sandfilter yielded a lower elimination rate compared to the membrane plant.

Biodegradation of NP1EC has been evaluated in laboratory experiments under aerobic and anaerobic conditions. Under aerobic conditions, 62 μmol NP1EC per liter were degraded within a few days. During the experiment, evidence was found that nonylphenol was formed as a transformation product. The concentrations of NP1EC and NP decreased to less than analytical detection limits prior to the end of all aerobic experiments. Under anaerobic conditions, 320 nmol NP1EC per liter was transformed in less than one week, and an equimolar amount of nonylphenol was formed. Subsequently, NP-concentrations remained constant for several weeks, indicating that no further degradation occurs, under anaerobic conditions.

In this study, the behaviour of NP1EC in wastewater treatment has been elucidated, and its biodegradability has been assessed. In addition, this study demonstrated how to evaluate microbial degradation of chemicals in sand filters during wastewater treatment.