

Kemi i spildevand

Spildevandsanlæg som reaktorer

Af Kai Bester, Leder af Center for Advanced Water Purification, Institut for Miljøvidenskab, Aarhus Universitet

I vores dagligdag bruger vi mange kemiske stoffer. Tænk bare på flammehæmmende stoffer, blødgørere, medicin, biocider, hormoner, tensider m.fl. Disse stoffer bliver udvasket med regnvandet eller tilføres efter brug direkte til spildevand. Derfor finder vi rigtig mange kemiske stoffer i spildevand. Nogle af disse kan fjernes med eksisterende rensningsteknologi, andre kan ikke.

Spildevandsanlæg er reaktorer, hvor kemiske stoffer sorberes eller omdannes. Nogle stoffer omdannes til forbindelser som er mindre skadelige, men i andre tilfælde kan man faktisk få dannet nye stoffer, som nogle gange er mere skadelige for miljøet end udgangsstoffet. Det gælder f.eks. nonylfenoethoxylat, som omdannes til nonylfenol, der har hormonlignende virkning, eller triclosan som omdannes til triclosanmethyl, som er meget mere stabilt end triclosan.

Kemiske stoffer i spildevand

Næsten alle ting vi håndterer i relation til spildevand indeholder kemiske stoffer: medicin (f.eks. diclofenac og ibuprofen (tabel 1)) bruges og udskilles, så der kommer medicinrester i spildevand. Biocider bruges i maling (f.eks. terbutryn, zink pyrithion), puds (terbutryn, octylisothiazolinon), træbeskyttelse (tebuconazol), men også i tandpasta og tøj (triclosan). Når værktøj som f.eks. pensler vaskes, ender malingens indhold af biocider i kloakken.

Vi bruger flammehæmmere (tris-(chloropropyl)-fosfat (TCPP) og hexabromocyclododecan (HBCD (tabel 1)) for at forhindre, at f.eks. tøj, møbler og byggematerialer er for brændbare. Når disse produkter renses, ender flammehæmmerne i spildevandet.

Blødgøringsmidler, som f.eks. phthalaten DEHP, indgik tidligere i mange slags plast, ikke mindst i PVC, og blev vasket ud med spildevandet.

Steroidhormoner som dannes i kroppen og rester af p-piller (ethinylestradiol) udskilles gennem urinen.

EU's Vandrammedirektiv efterspørger god økologisk tilstand

Stof	Akronym	Brug	Koncentration i spildevand [µg/L]	Miljøkrav [µg/L]
Bis-(ethylhexyl) phthalat	DEHP	Blødgøringsmiddel	10	1,3
Diclofenac		Anti-inflammatorisk	1	0,1
Estradiol		Steroidhormon	0,1	$4 \cdot 10^{-4}$
Ethinylestradiol		P-piller	0,1	$3,5 \cdot 10^{-5}$
Galxolid	HHCB	Duftstof/parfume	1	-
Galaxolidon	HBCD-lactone	Metabolit	0,3	-
Hexabromcyclododekan	HBCD	Flammehæmmer		0,0016
Iopromid		Røntgenkontrastmiddel	10	-
Ibuprofen		Anti-inflammatorisk	1	-
Moskusxylol		Duftstof/parfume	0,05	-
Nonylphenol	NP	Tensid	0,3	0,3
Nonylphenoethoxylat	NPE	Tensid	0,3	-
Octylisothiazolinon	OIT	Biocid/baktericid		-
Tebuconazole		Biocid/fungicid	0,03	-
Terbutryn		Biocid/algicid	0,05	0,065
Triclosan	TCS	Biocid/algicid	1	0,03 effektiv koncentration
Methyl-Triclosan	Me-TCS	Metabolit	0,1	-
Hydroxy-Triclosan-	OH-TCS	Metabolit		-
Tris(2-Chlorpropyl)fosfat	TCPP	Flammehæmmer	1	0,1 (Tysk UBA)

Tabel 1. Kemiske stoffer med relevans for spildevand.

i vandmiljøet, og det kræver god kemisk og biologisk tilstand. De generelle krav bliver i disse år omsat til konkrete grænseværdier både i Vandrammedirektivet, men også i dansk lovgivning [1]. Nogle kemiske stoffer kan formentlig nemmest og bedst fjernes ved kilden, men der er helt klart en andel (f.eks. diclofenac som bliver brugt af mange mennesker i deres hjem), der ikke kan fjernes ved kilden, men kun i spildevandsanlæg.

Reaktioner i klassiske spildevandsanlæg

De eksisterende spildevandsanlæg er designet til at fjerne letnedbrydelige stoffer som indeholder kulstof (BOD: Biological Oxygen Demand), kvælstof og fosfor. Når de producerer slam, kan nogle kemiske stoffer (med høj lipofilitet) sorbere til slammet, men så bliver det forurenet og kan måske ikke bruges i landbruget, som det ellers er praksis.

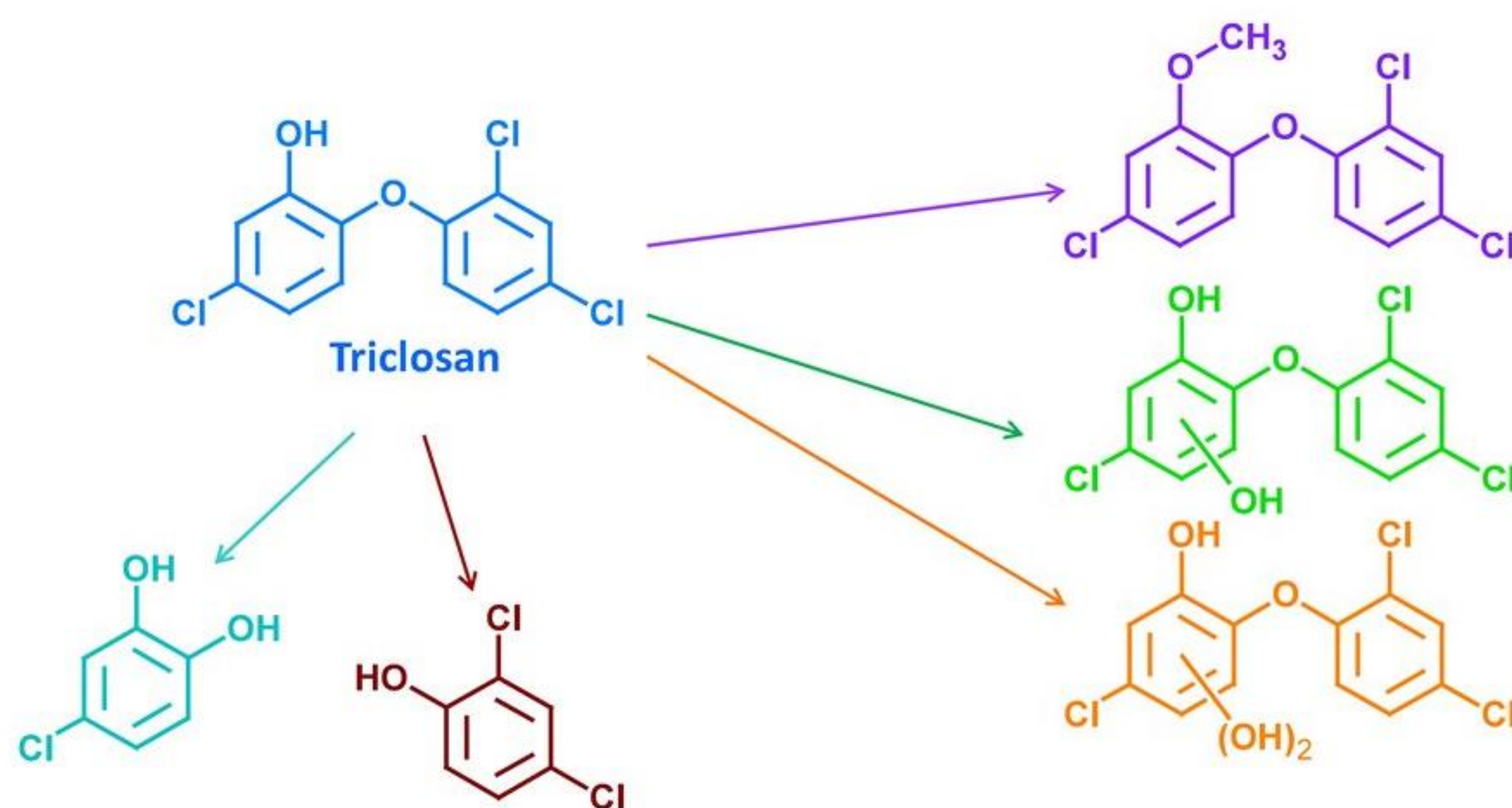
De fleste moderne kemiske stoffer sorberer ikke så godt. Så spørgsmålet er, om de kan nedbrydes, og om de i praksis nedbrydes i tilstrækkeligt omfang. Ofte sker der simple reaktioner, som ikke nødvendigvis fjerner stofferne helt.

I det følgende gennemgås nogle typiske eksempler.

Methylering, hydroxylering

F.eks. triclosan

Triclosan bruges i tandpasta, tøj osv., hvor virkningen som baktericid er ønsket, men dette stof er også meget effektivt imod alger i naturen (uønsket effekt). I spildevandsanlæg er det påvist, at triclosan sorberes til slam (~40%), methyleres (~5%) og løber ud i afløb (~5%) [2,3]. De resterende 50% har man indtil for ganske nylig ikke kunnet redegøre for. Det viser sig nu, at der er mange metabolitter: klorphenoler, klorkatekoler, hydroxy-triclosaner, dihydroxy-triclosaner mv. [4] (figur 1). Disse metabolitter dannes i den aerobe del af spildevandsanlæg. Det er interessant at se, at man har observeret, at methylering kan ske i aerobt slam, og mindre i anaerobt slam, hvor man ellers ville forvente at finde methylering [5].

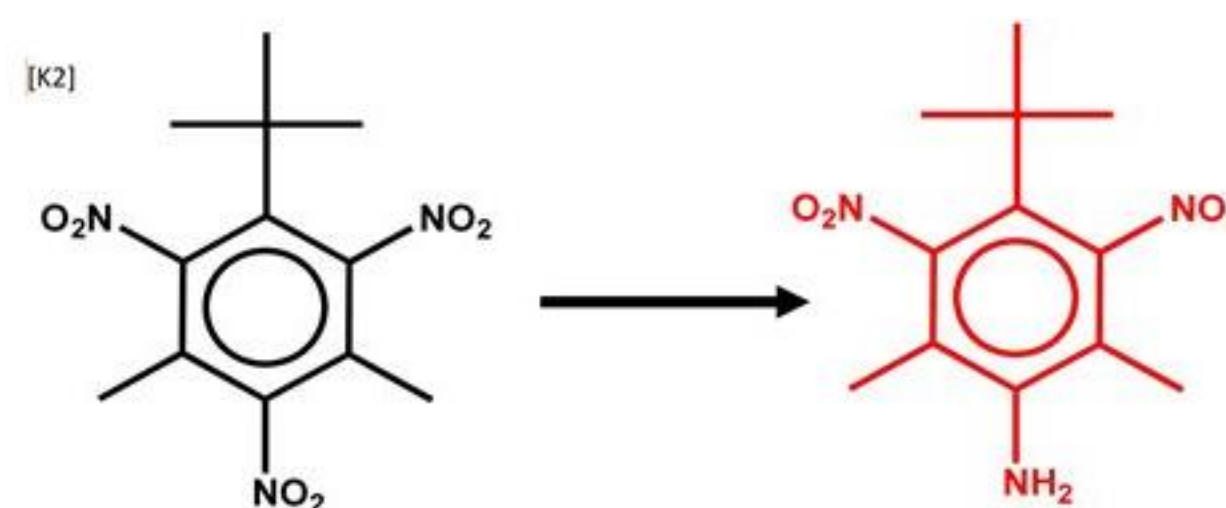


Figur 1. Omdannelse af triclosan i spildevandsanlæg. Mange af metabolitterne er også toksiske, men de fleste er uskadelige.

Reduktion

F.eks. nitromoskusstoffer

Nitromoskusstoffer bruges i parfumer. Fjernelsen af disse duftstoffer i spildevandsanlæg er relativ høj. Der sker blot en kemisk reduktion af nitrogruppen til en aminogruppe (figur 2). Disse aminer er ikke særligt velkomne, fordi de er toksiske [3].

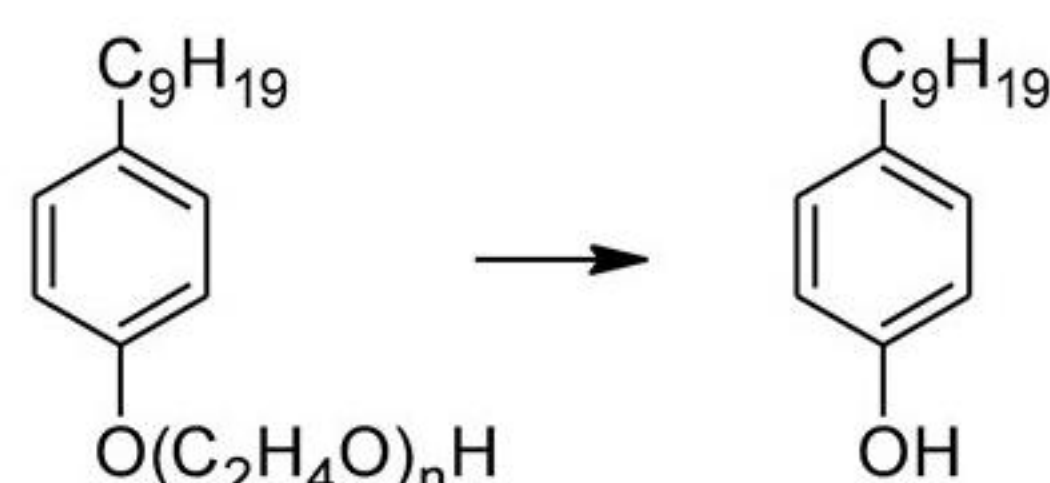


Figur 2. Omdannelse af moskusxylol i spildevandsanlæg, hvor nitro-gruppen reduceres til en aminogruppe, som gør stoffet mere toksisk.

Hydrolyse

F.eks. nonylphenolethoxylater

Til trods for at brugen af nonylphenoler i åbne systemer er forbudt i Europa, kommer der stadigvæk nonylphenoler til spildevandsanlæg. Nonylphenolethoxylater bruges ikke længere i Europa, men i Asien bruges de stadig som tensider i tekstilproduktionen. Vi køber ikke nonylphenol, men vi køber tekstiler, som er produceret i Asien og indeholder nonylphenolethoxylater, som derfor vaskes ud, når vi vasker tøjet. Nonylphenol-



Figur 3. Nonylphenolethoxylater hydrolyseres i spildevandsanlæg til nonylphenoler, som har hormonlignende virkning.

ethoxylater hydrolyseres i spildevandsanlæg til nonylphenol, der har hormonlignende virkning (figur 3). Derfor finder vi stadig nonylphenol i slam og afløbsvand [3].

Enantioselektivt oxidation

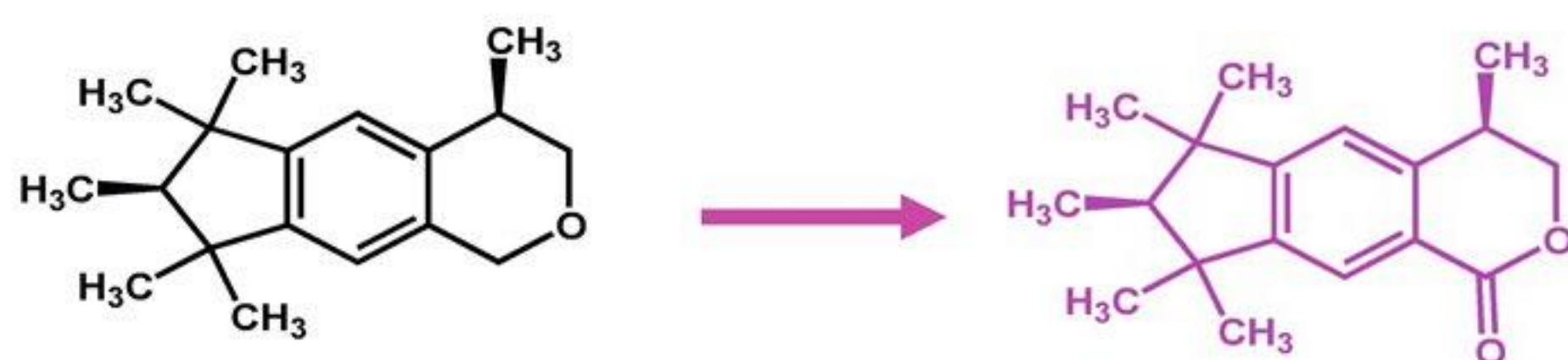
F.eks. galaxolid

Der bruges store mængder af duftstoffer i vaske- og skyllemiddel. I dag bruges der især galaxolid og Iso E super. Galaxolid sorberer ret godt til spildevandsslam (60%), men en del oxideres i renseanlæg til galaxolidon. For at tjekke om denne proces er biologisk eller en rent kemisk proces bruges enantioselektiv analyse.

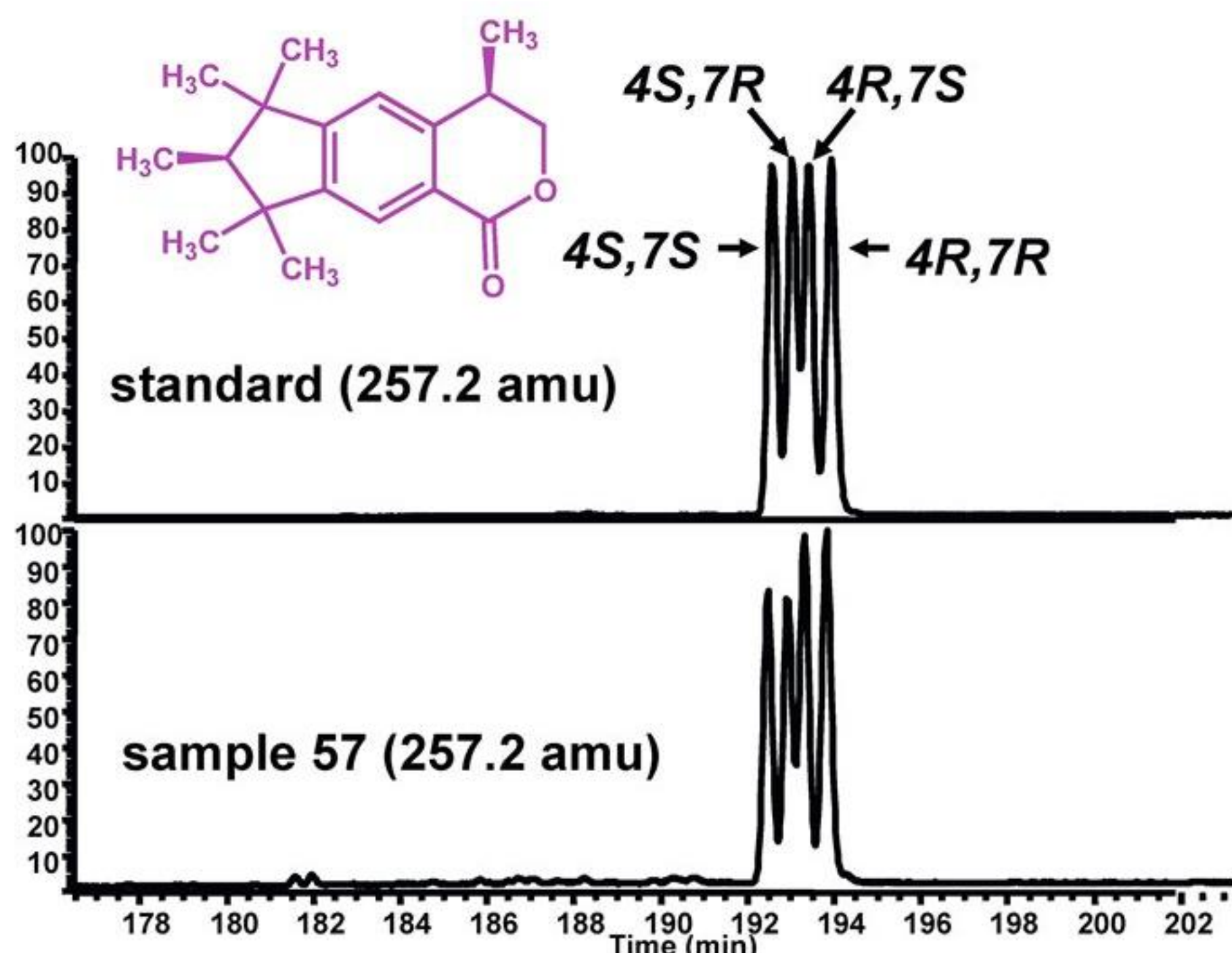
Galaxolid er kiralt, og hvis nedbrydningen er en enantioselektiv proces, så er processen en biologisk (enzymatisk) proces, fordi det kun er enzymer, som kører enantioselektive processer i spildevandsanlæg. For at forbedre effektiviteten af spildevandsrensning er det meget vigtigt at adskille biologiske nedbrydningsprocesser og fysiske sorptionsprocesser. Den første kræver større slamproduktion og den anden en mere aktiv biomasse. Desværre har både galaxolid og galaxolidon to kirale centre, og man kan finde 4 toppe i et gaskromatogram [3]. Et rent kemisk produkt har forholdet 1:1:1:1,

men i dette kromatogram viser det 0.8:0.8:1:1, så det er helt klart, at galaxolidon dannes biologisk.

I figur 4b kan man se, at reaktionsproduktet ikke er racemisk, men at nogle enantiomerer produceres der mere af end af andre. Det viser, at der er tale om en enzymatisk omdannelse.



Figur 4a. Oxidation af galaxolid i spildevandsanlæg.



Figur 4b. To gaskromatogrammer af en standard af en enantiomer blanding og af en prøve efter enantioselektiv oxidation af galaxolid i et spildevandsanlæg.

Oxidation

F.eks. ibuprofen

Ibuprofen bruges som racemat, men i kroppen bliver den uvirksomme enantiomer transformeret til den virksomme. I miljøet nedbrydes den virksomme enantiomer hurtigere end den ikke-virksomme. Kulstofskelettet bliver ikke omsat af mikroorganismer, men blot oxideret. Hydroxy-grupper introduceres (f.eks. hydroxy-ibuprofen), og kæderne oxideres (carboxy-ibuprofen). Det er ikke klart, om den sidste del af processen er enantioselektiv.

Ingen reaktioner:

F.eks. røntgenkontrastmidler og flammehæmmere

Røntgenkontrastmidler som iopromid bruges i relativt store mængder ved moderne røntgenundersøgelser på hospitaler. Disse midler udskilles gennem urinen efter 1-3 døgn. De kan ikke fjernes i eksisterende spildevandsanlæg, heller ikke i ozonanlæg med nuværende dosis. Det samme gælder for en række flammehæmmere som TCPP.

Fremtidens spildevandsanlæg

Fremtidens udfordring er at øge fjernelsen af kemikalier til en fornuftig pris. For kemikalier, hvor effekten står i frontlinjen (steroidhormoner og p-piller), må det være godt nok at ændre strukturen, så stofferne ikke længere er aktive. For andre stoffer vil det være nødvendigt at fjerne eller nedbryde dem helt.

Biofilmanlæg

Mikroorganismer i biofilm i en efterbehandlingstank er meget effektive til at nedbryde organiske stoffer i forhold til mikroorganismer i de eksisterende slamanlæg. Biofilm indeholder ofte en meget effektiv blanding af forskellige organismer (bakterier og svampe), der kan arbejde sammen om at udnytte kulstoffet (dvs. nedbryde miljøfremmede stoffer).

Biofilmanlæg kan etableres på et porøst medium som f.eks. sandfilter eller aktiveret jordfilter [6,7] eller via en "moving bed"-biofilmreaktor.

Biofilmanlæg i en såkaldt "moving bed"-biofilmreaktor (MBBR) benyttes af Aarhus Universitetshospital i Skejby til at fjerne medicinrester fra hospitalsspildevand. Pilotforsøg viser, at selv meget persistente stoffer kan nedbrydes i sådan et anlæg.

Biofilmanlæg benyttes til at fjerne miljøfremmede stoffer i drikkevandsanlæg mange steder i Europa. Biofilmanlæg har således et stort potentiale til at nedbryde organiske stoffer. Men der er mange måder at køre biofilmanlæg på, og det er en stor udfordring at designe og styre dem optimalt og sikre, at nedbrydningen kører godt og stabilt.

Ozonanlæg

I resten af Europa er det især ozonanlæg, som bruges til at fjerne miljøfremmede stoffer. Ozon kan nedbryde næsten alle organiske stoffer direkte eller ved at omdanne ozon i hydroxylradikaler. Man har dog lidt problemer med røntgenkontrastmidler og visse flammehæmmere, som ikke kan omdannes med ozon. Reaktionen med ozon kan også producere andre stoffer med ukendt toksicitet [8,9]. Derfor bliver et ozonanlæg næsten altid koblet til en efterrensning i et biofilmanlæg. Modsat andre anlæg bruges ozon i Skejby-projektet til at fjerne rester af medicin, som biofilmen ikke kan nedbryde.

Anlæg som designs til at fjerne organiske miljøfremmede stoffer, vil typisk være en kombination af et klassisk anlæg til at fjerne partikler, BOD, kvælstof og fosfor med en "add on" som et ozonanlæg og en biofilmreaktor.

I Aarhus Universitets "Center of Advanced Water Purification" forsker vi i fremtidens vandrensningsteknologier. Det inkluderer biofilmreaktorer, rhizomfiltere, ozonanlæg og nanoteknologi. Der arbejdes bl.a. med at optimere nedbrydningen af medicinrester, biocider, flammehæmmere mv.

E-mail

Kai Bester: kb@dmu.dk

<http://waterpurification.au.dk/>

Referencer

1. BEK 1022; Bekendtgørelse om miljøkvalitetskrav for vandområder og krav til udledning af forurenende stoffer til vandløb, søer eller havet, 26. juni 2010, Miljøministeriet
2. K. Bester. (2005) Fate of Triclosan and Triclosan-Methyl in sewage treatment plants and surface waters, Arch. Environ. Contam. Toxicol., 49, 9-18.
3. K. Bester. (2007) Personal care compounds in the environment, VCH-Wiley, Weinheim.
4. X. Chen, M. Escolà Casas, J. Lund Nielsen, R. Wimmer, K. Bester. (2014) Identification of a new transformation product of Triclosan formed in activated sludge, submitted.
5. X. Chen, J. Lund Nielsen, K. Furgal, Y. Liu, I. Bishara Lolas, K. Bester. (2011) Elimination of Triclosan and formation of methyl-triclosan in activated sludge under aerobic conditions, Chemosphere, 84, 452-456.
6. K. Bester, S. Banzhaf, M. Burkhard, N. Janzen, B. Niederstrasser, T. Scheytt. (2011), Removal of biocides from contaminated waste and runoff waters by means of activated soil filter – potential for decentralised water treatment for runoff and wastewaters, Chemosphere, 85, 1233-1240.
7. N. Janzen, S. Banzhaf, T. Scheytt and K. Bester. (2009) A vertical soil filter for the elimination of micro pollutants from storm and waste water, Chemosphere, 77, 1358-1365.
8. X. Chen, J. Richard, Y. Liu, E. Dopp, J. Türk, K. Bester. (2012) Ozonation products of triclosan in advanced wastewater treatment, Water Research, 46, 2247-2256.
9. N. Janzen, E. Dopp, J. Hesse, J. Richards, J. Türk, K. Bester. (2011) Fragrances in advanced wastewater treatment with ozone, Chemosphere, 85, 1481-1486.