

Sicherung des Betriebs einer Sickerwasserkläranlage durch chromatographisches Monitoring von Acrylsäurerückständen aus Essigsäure

Balsam, M.¹; Rehorek, A.¹

¹ Fachhochschule Köln, Campus Leverkusen, F11, Kaiser-Willhelm-Allee, 51368 Leverkusen

Abstract

In the described project, a HPLC and sample preparation method is developed to detect acetic acid and acrylic acid in complex matrices, such as land-fill leachate.

The method is developed with a high matrix reduction potential, which was achieved with 96 % reduction. The recovery of acetic acid and acrylic acid as presented in the described method was approximately 100 %.

Kurzdarstellung

In der vorliegenden Arbeit wurde eine HPLC-Methode mit der dazugehörigen Probenvorbereitung entwickelt, welche es ermöglicht Essigsäure und Acrylsäure in komplexen Matrices wie Depo-niesickerwasser zu bestimmen. Hauptaugenmerk lag dabei auf der Matrixreduzierung, die bei 96 % lag. Die Wiederfindung der Analyten Essigsäure und Acrylsäure liegt bei der beschriebenen Methode bei ca. 100 %.

1 Einführung

Das Einleiten von Deponiewasser, d.h. Deponiegrundwasser sowie örtliches Regenwasser, in Kläranlagen unterliegt in Deutschland strengen Auflagen und erfordert eine technisch aufwändige Vorbehandlung in sogenannten Sickerwasserkläranlagen (BMU 2005). Die kritischen Parameter hierbei sind CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), TOC (organischer Kohlenstoffgehalt), Ammonium-Gehalt (NH_4^+), Nitrat (NO_3^-) und Nitrit (NO_2^-) (BMU 2005). Bei der Denitrifikation in Sickerwasserkläranlagen wird gelöstes Nitrat (NO_3^-) in einem mehrstufigen Prozess bakteriell durch Denitrifikanten in molekularen Stickstoff (N_2) umgewandelt (Bischofsberger 2005). Dieser Umwandlungsvorgang dient den Denitrifikanten zur Energiegewinnung, wobei unter anoxischen Bedingungen andere oxidierbare Stoffe als Elektronendonator dienen müssen. Um den Mangel an Elektronendonatoren auszugleichen werden externe Kohlenstoffquellen (Onnis-Hayden & Gu 2008) dem Prozess zugeführt. In der Praxis werden hierfür häufig Glycol (Hinojosa et al. 2008), Alkohol (Nyberg 1992) oder preisgünstige organische Säuren (wie z.B. Essigsäure) verwendet (Onnis-Hayden & Gu 2008).

Bei der Verwendung von technisch hergestellter Essigsäure können Nebenprodukte wie Acrylsäure inhibierend oder toxisch auf die bakteriellen Prozesse wirken. Die Hauptursache liegt hierbei in der Polymerisation von Acrylsäure. Reinste Acrylsäure polymerisiert bereits bei moderaten Bedingungen ($> 40^\circ\text{C}$) über diverse mögliche Reaktionspfade (Brand 2011). Dabei ist die Auto-Michael-Addition von Acrylsäure-Monomeren zu Polystyrol (Michael 1886) nicht zu verhindern. Dies wird in der Praxis, u.a. bei der Lagerung von Acrylsäure, durch die Verwendung von Stabilisatoren (z.B. p-Methoxyphenol) verhindert.

Durch den hohen Anteil an gelöstem Ammonium in der Sickerwasserkläranlage ist auch die Umwandlung zu Polyacrylamid denkbar. Polyacrylamid hat einen starken Einfluss auf das Flockungsverhalten in der biologischen Reinigungsstufe, was zur In-

hibierung der Denitrifikation führt und zu vermeiden ist. In der vorliegenden Arbeit sollte daher eine analytische Methode entwickelt werden, welche sowohl Essigsäure als auch Acrylsäure in schwer händelbaren Matrices wie Deponiesickerwasser nachweisen und quantifizieren kann.

Kritische Punkte der Arbeit waren die chromatographische Trennung der chemisch sehr ähnlichen Analyten Essigsäure und Acrylsäure sowie die erforderliche Abtrennung der komplexen Matrix.

2 Methoden

2.1 Probenvorbereitung

Für die Methodenentwicklung wurden reale Deponiesickerwasserproben der Sickerwasserkläranlage der Leppede Deponie verwendet.

Probe 1 wurde homogenisiert und anschließend bei 6000 U/min für 10 Minuten zentrifugiert. Der Überstand wurde mittels Spritzenfilter ($0,45\ \mu\text{m}$ und $0,2\ \mu\text{m}$) gefiltert und mit entionisiertem Wasser 1 zu 100 verdünnt.

Probe 2 wurde homogenisiert und mittels H_2SO_4 auf ca. pH 2 eingestellt. Anschließend wurde die Probe bei 6000 U/min für 10 Minuten zentrifugiert und über Spritzenfilter ($0,45\ \mu\text{m}$ und $0,2\ \mu\text{m}$) filtriert. Anschließend wurde eine Aufreinigung (engl. *cleanup*) der Probe mittels kationischem Festphasen Material durchgeführt (engl. *solid phase extraction*; SPE). Das gereinigte Extrakt wurde für die chromatographische Identifizierung und Quantifizierung verwendet.

Als Positivprobe wurden 10 ml Deponiesickerwasser Aliquot mit $100\ \mu\text{l}$ Essigsäure versetzt und parallel zu Probe 2 aufgearbeitet.

2.2 Chromatographie

Die HPLC-Anlage bestand aus einer Merck-Hitachi L-7000 Interface, L-7100 HPLC-Pumpe, L-7200 Autosampler und einem L-7450A UV-Dioden-Arrow-Detektor (DAD). Als Trennsäule wurde eine ProntoSIL 120-3-C18-EPS ($125 \times 4,0\ \text{mm}$; $3,0\ \mu\text{m}$) verwendet und bei einer Säulentemperatur von 35°C be-

trieben. Der Eluent enthielt 0,02 mmol/l NaHPO_2 und wurde mit Phosphorsäure auf pH 2,6 eingestellt. Der Durchfluss betrug 0,5 ml/min. Das Injektionsvolumen lag bei 20 μl . Detektiert wurde bei einer Wellenlänge von 210 nm.

3 Ergebnis

3.1 Chromatographie

Bei der verwendeten Trennsäule handelte es sich um ein ProntoSIL 120-3-C18-EPS mit einer hydrophoben C18 Phase mit eingebundenen polaren

Gruppen in der C18-Kette um polare Selektivität zu gewährleisten. Darüber hinaus ist das Säulenmaterial über einen weiten pH Bereich pH-stabil (pH 1-10), was bei herkömmlichen Silika-basierten Säulenmaterialien nicht der Fall ist. Dies ermöglicht die Anwendung von sehr sauren Eluenten (z.B. pH 2,6), was die Grundvoraussetzung ist, um kleine anionische Analyten, wie organische Säuren, mittels RP-Chromatographie zu analysieren.

Abbildung 1 zeigt die erfolgreiche Trennung der Analyten Essigsäure und Acrylsäure. Hierbei handelt es sich um einen matrixfreien Mix-Standard.

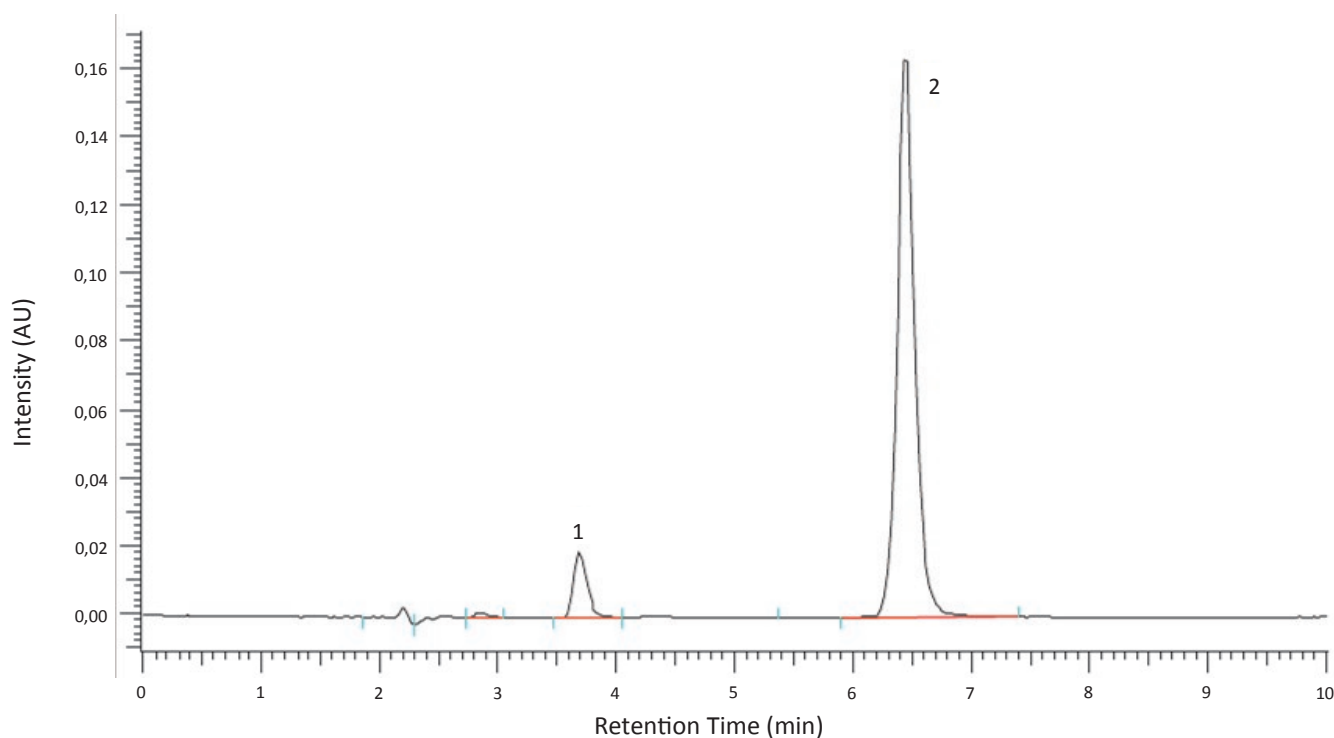


Abbildung 1: Auftrennung von Essigsäure (1) und Acrylsäure (2) mittels ProntoSIL 120-3-C18-EPS.

3.2 Probenaufbereitung

Abbildung 2 zeigt das Chromatogramm der Probe 1. Es ist deutlich zu erkennen, dass die hohe Matrixbelastung die Detektion von Essigsäure nicht ermöglicht. Der hohe Matrixanteil überlädt die Säule, was dazu führt, dass zwischen dem Säulenmaterial und der Essigsäure Wechselwirkungen stattfinden können und somit die Essigsäure mit der Matrix zusammen eluiert (Gritti & Guiochon 2013).

Abbildung 3 zeigt das Chromatogramm der Probe 2. Hierbei ist zu erkennen, dass der Matrixanteil der Signalintensität um 96 % verringert wurde (Probe 1 Intensität AU 1 zu Probe 2 Intensität AU 0,04). Damit wird der Essigsäure-Peak detektierbar. Die geringe Konzentration der Essigsäure ist durch die weiter fortschreitende Denitrifizierung zu erklären, welche nach der Probenahme nicht gestoppt wurde.

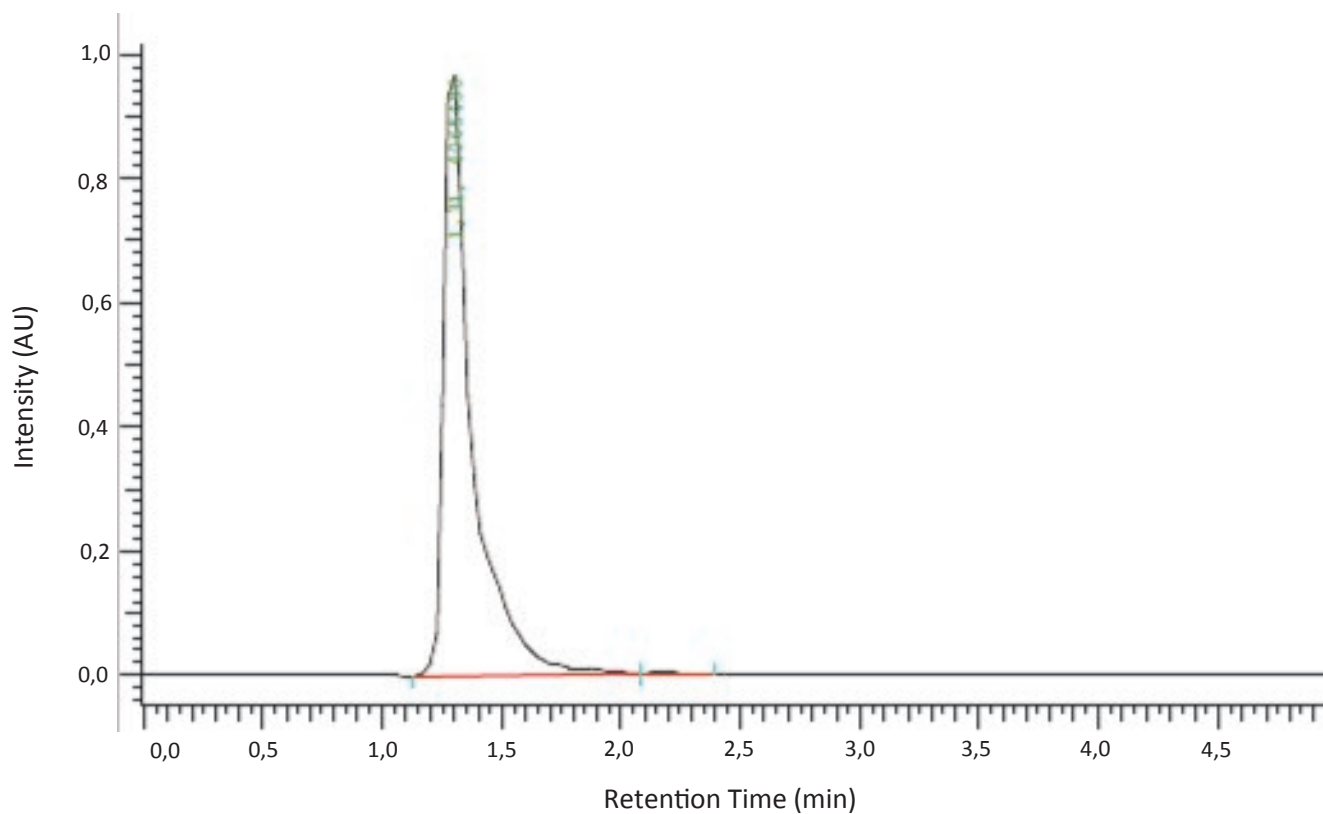


Abbildung 2: Sickerwasserprobe ohne Probenvorbereitung mittels SPE.

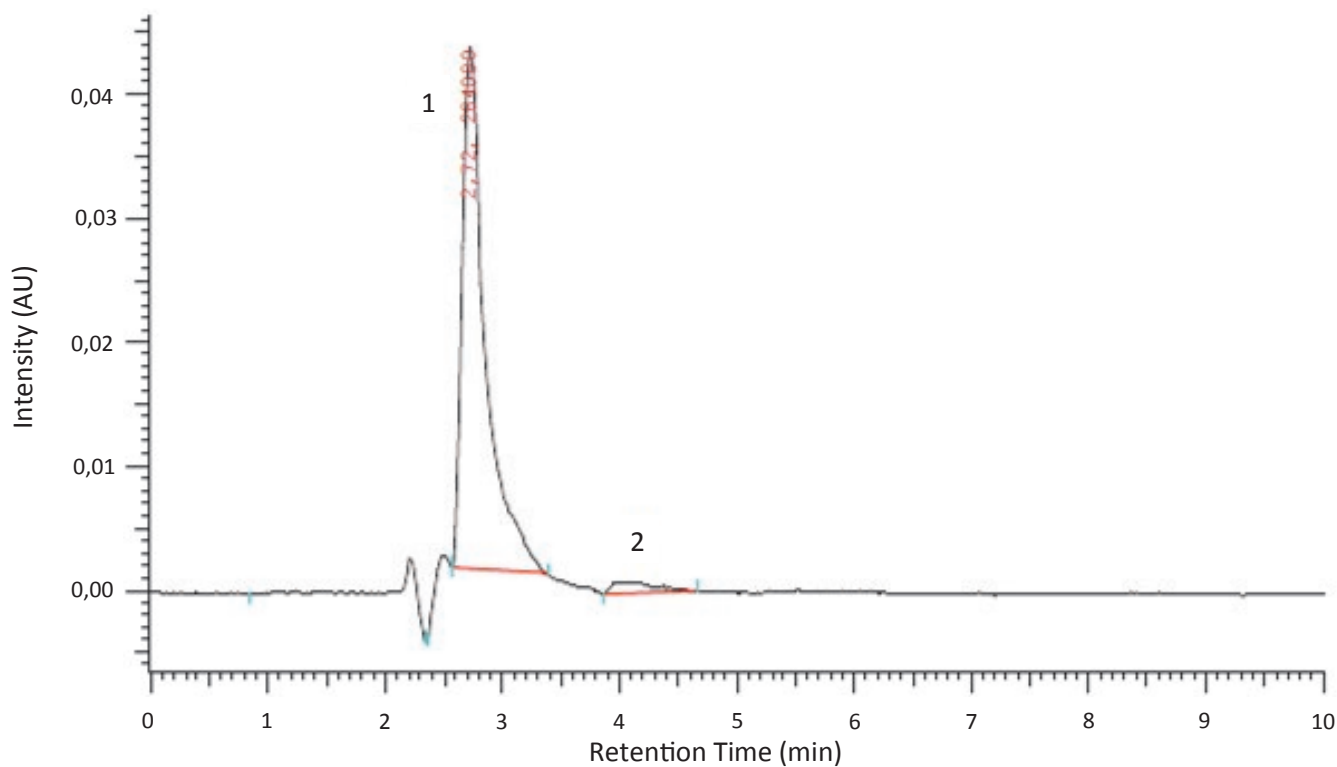


Abbildung 3: Sickerwasserprobe mit Matrixreduzierung mittels SPE, Peak 1 Matrix; Peak 2 Essigsäure (< Bestimmungsgrenze).

Als Positivprobe wurden 10 ml Sickerwasser mit 10 $\mu\text{l/ml}$ Essigsäure (60 %ig, technisch, ca. 1 % Acryl-

säure) versetzt. Dies ergibt die Konzentration an Essigsäure, die der Dosierung in der Sickerwasser-

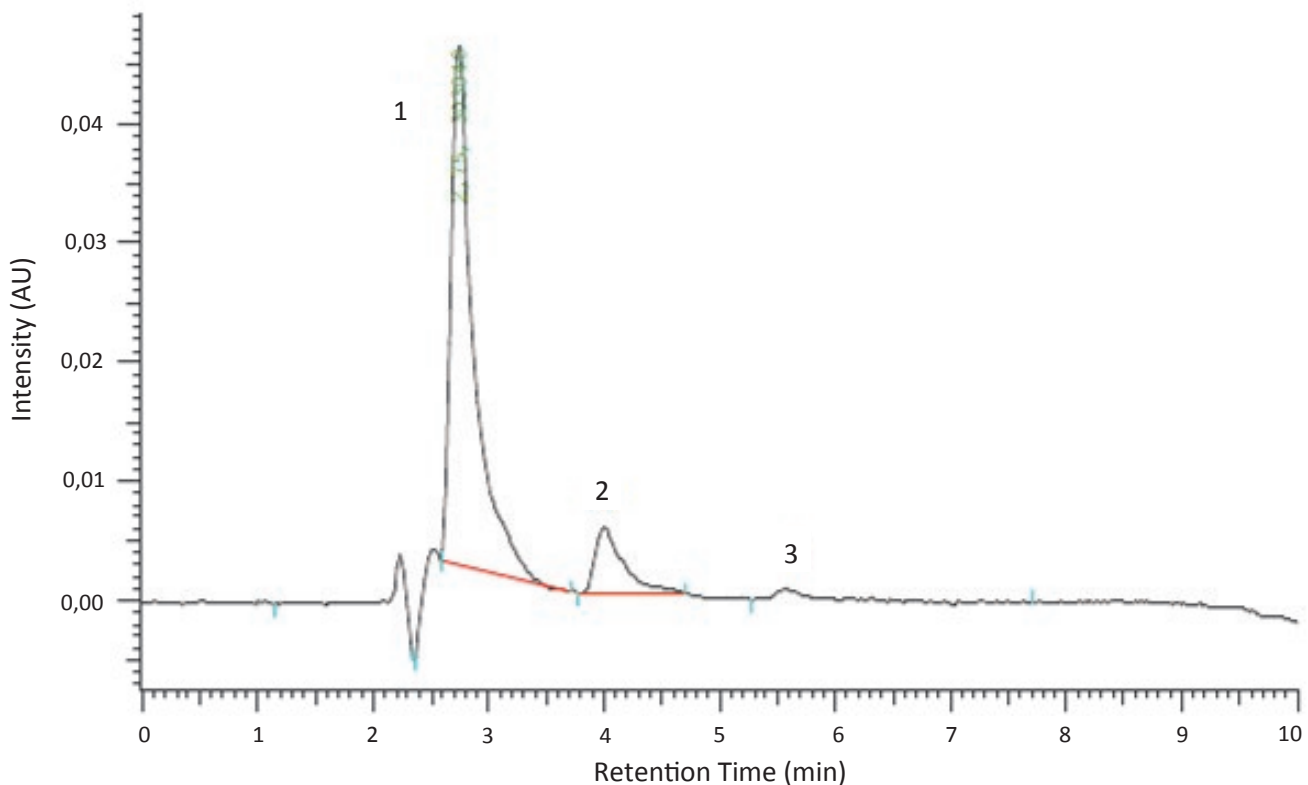


Abbildung 4: Sickerwasserprobe versetzt mit technischer Essigsäure (60%; ca. 1 % Acrylsäure) mit Matrixreduzierung mittels SPE, Peak 1 Matrix; Peak 2 Essigsäure; Peak 3 Acrylsäure (< Bestimmungsgrenze).

analogue auf der Leppes Deponie entspricht. Die Probe wurde unmittelbar nach der Zugabe analog zu Probe 2 aufgearbeitet und unterlag somit nicht dem essigsäureverbrauchenden Denitrifikationsprozess. Das Chromatogramm dieser Probe ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Matrixreduzierung liegt ebenfalls bei ca. 96 %. Die Essigsäure (Peak 2) ist deutlich vom Matrixpeak (Peak 1) getrennt und konnte problemlos detektiert werden. Bei Peak 3 handelt es sich um Acrylsäure, welche ebenfalls detektiert wurde. Diese Probenaufarbeitung wurde sowohl mit Deponiesickerwasser als auch mit destilliertem Wasser wiederholt ($n=3$.) Dabei wurden reine Essigsäure und reine Acrylsäure verwendet. Die Wiederfindung der Essigsäure und der Acrylsäure lag bei nahezu 100 %.

3.3 Ergebnisse

1) Es wurde erfolgreich eine chromatographische Methode entwickelt, die es ermöglicht, Essigsäure und Acrylsäure zu trennen sowie zu detektieren und damit auch zu quantifizieren.

2) Es wurde eine Probenvorbereitung entwickelt, die es ermöglicht, die störende Matrix zu reduzieren ohne der Probe Essigsäure und Acrylsäure zu entziehen (Wiederfindung \approx 100%).

4 Fazit

Die erfolgreich entwickelte analytische HPLC-Methode ermöglicht es, Essigsäure und Acrylsäure in komplexen Matrices wie Sickerwasser zu bestimmen und zu quantifizieren. Auf diese Weise kann der Abbau von Essigsäure prozessanalytisch im laufenden Betrieb erfasst werden und auch Rückstände von Acrylsäure im System detektiert werden. Wie bereits einführend erwähnt, ist besonders die Acrylsäure ein kritischer Parameter. Diese wird von den Denitrifikanten nicht verstoffwechselt, was zu einer Anreicherung und letztendlich zur Polymerisation in der Sickerwasseranlage führt. Mit der entwickelten chromatographischen Methode kann dies erstmals auch nachgewiesen werden und er-

möglicht es Gegenmaßnahmen zu treffen (z.B. Essigsäurewechsel), um die Prozessstabilität zu gewährleisten. Weiterführende Versuche sollen im Rahmen des :metabolon Projekts in der Labor SWA-Nachbildung durchgeführt werden.

Referenzen

- Bischofsberger, W.D.N.; Rosenwinkel, K.H.; Seyfried C.F.; Böhnke, B. (2005): Anaerobtechnik, Heidelberg.
- BMU (2005): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV) In: BUNDESAMT FÜR UMWELT, N. U. R. (ed.).
- Brand, R.H. (2011): Reaktionstechnische Studien zum Einfluss von Wasser auf die Stabilität von Acrylsäure Doktorarbeit, TU Darmstadt.
- Gritti, F. & Guichon, G. (2013): Effect of the ionic strength on the adsorption process of an ionic surfactant onto a C18-bonded charged surface hybrid stationary phase at low pH. *J Chromatogr A*, 1282, 46-57.
- Hinojosa, J.; Riffat, R.; Fink, S.; Murthy, S.; Selock, K.; BOTT, C.; TAKACS, I.; Dold, P. & Wimmer, R. (2008): Estimating the kinetics and stoichiometry of heterotrophic denitrifying Bacteria with Glycerol as an external Carbon Source. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2008, 274-288.
- Michael, A. (1886): Über die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren. *Journal für Praktische Chemie*, 35, 349-356.
- Onnis-Hayden, A. & Gu, A.Z. (2008): Comparisons of Organic Sources for Denitrification: Biodegradability, Denitrification Rates, Kinetic Constants and Practical Implication for Their Application in WWTPs. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2008, 253-273.
- Nyberg, U.; Aspegren, H.; Andersson, B.; Jansen, J. La C.; Villadsen, I.S. (1992): Full-Scale Application of Nitrogen Removal with Methanol as Carbon Source. *Water Science & Technology*, 26, 1077-1086.