Octrooiraad

(12) A **Terinzagelegging** (11) **8600723**

Nederland (19) **NL**

(54) **Werkwijze voor het zuiveren van afvalwater.**

(51) Int.Cl⁴.: C02F 3/30.

(71) Aanvrager: Paques B.V. te Balk.

(74) Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

(21) Aanvrage Nr. 8600723.

(22) Ingediend 20 maart 1986.

(32) - -

(33) - -

(31) - -

(62) - -

(43) Ter inzage gelegd 16 oktober 1987.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 33692

Werkwijze voor het zuiveren van afvalwater.

Als uitvinder wordt genoemd: Jim Field, Groeneweg 73, 6871 DC Renkum.

De uitvinding heeft betrekking op het zuiveren van afvalwater, in het bijzonder afvalwater van de papier-, karton- en houtindustrie.

In "Dephenolization of Industrial Wastewaters Catalyzed by Polyphenol Oxidase", Biotechnology and Bioengineering, Vol. XXVI, blz.599-603 (1984) wordt een werkwijze voorgesteld, welke een enzymatische behandeling met het enzym fenoloxydase van afvalwater omvat. Als mogelijke toepassing van deze werkwijze wordt het zuiveren van industrieel afvalwater zoals van de petrochemische industrie en o.a. van de hout-, karton- en papierindustrie genoemd. Door middel van deze werkwijze worden fenolderivaten verwijderd door oxidatie van de aanwezige fenolderivaten tot o-chinonen, welke vervolgens een niet-enzymatische polymerisatie tot in water-onoplosbare aggregaten ondergaan. Deze aggregaten kunnen op een willekeurige wijze, bijvoorbeeld door filtratie, bezinken of centrifugatie worden afgescheiden. De innovatie van de bovenbeschreven werkwijze betreft het gebruik van het zuurstof fenoloxidase-enzym-systeem in plaats van een al eerder bekend systeem, waarbij waterstofperoxide als oxidatiemiddel en het peroxidase-enzym worden gebruikt. Beide werkwijzen hebben als gemeenschappelijk doel opgeloste fenolderivaten uit afvalwater te verwijderen door omzetting ervan in een afscheidbare onopgeloste vorm. Bij de beide bovenvermelde werkwijzen wordt derhalve een oxidatie uitgevoerd, welke een extensieve polymerisatie inhoudt, waardoor geoxideerde fenolderivaten groot genoeg worden om onoplosbaar te zijn. Een dergelijke werkwijze zal onderstaand als "oxidatieve defenolisatie" worden aangeduid.

Zoals echter bekend verdient een anaerobe zuivering van afvalwater (dat meer dan 1 g/L afbreekbaar CZV bevat) de voorkeur boven een aerobe zuivering. Via een anaerobe zuivering wordt namelijk uit het afvalwater een nuttig produkt, namelijk methaangas gewonnen. Bovendien zijn de energiekosten bij de anaerobe zuivering geringer dan bij de aerobe zuivering en tevens wordt er relatief minder slib geproduceerd dan bij de aerobe zuivering. Gebleken is echter, dat tot nu toe de anaerobe zuivering van afvalwater van bijvoorbeeld bepaalde afvalstromen uit de papier-, karton- en houtindustrie slechte resultaten oplevert ten aanzien van de verwachte methanogene activiteit.

Onderzoek van aanvraagster heeft geresulteerd in de konstatering, dat fenolische derivaten zoals looizuren (tannines) een toxische uitwerking hebben op de bij de anaeroob toegepaste methanogene bacteriën, bij-

8300723

voorbeeld microorganismen van de geslachten Methanosarcina en Methanothrix.

Uit onderzoek van aanvraagster is voorts naar voren gekomen, dat de toxiciteit van de looizuren en hun monomerische derivaten veroorzaakt wordt door de vorming van waterbruggen tussen enerzijds bacteriële eiwitten en anderzijds de fenolderivaten. Door aanvraagster is aangenomen, dat deze affiniteit de werking van belangrijke eiwitten zoals bacteriële enzymen stoort en daarmede de methanogene activiteit remt. Een verband tussen de methanogene toxiciteit en de uit de literatuur bekende affiniteit van verschillende looizuren en hun derivaten voor eiwitten en soortgelijke polyamiden is door aanvraagster vastgesteld (zie fig.1). De toenemende toxiciteit van fenolderivaten al naar gelang een hogere polymerisatiegraad kan aan de toenemende affiniteit van fenolderivaten voor eiwitten worden toegeschreven, waarvan uit de literatuur bekend is (Haslam E. 1974, Polyphenol-protein interactions, Biochem. J. 139, blz. 285-288) dat een verhoogde vorming van waterstofbruggen van een molecuul voor een sterkere binding met eiwitten zorgdraagt. De maximale toxiciteit bij een toenemende polymerisatiegraad wordt bereikt wanneer de fenolderivaten de grootte van looizuren bezitten (molecuulgewicht van ongeveer 500-3000), waarna de toxiciteit bij het nog verder toenemen van de polymerisatiegraad weer afneemt. Dit afnemen van de toxiciteit wordt door aanvraagster toegeschreven aan het beperkte vermogen van heel grote polymeren om cellen binnen te dringen. De lagere kwaliteit van de voor leerbereiding bestemde looizuren met molecuulgewichten van meer dan ongeveer 3000 wordt dan ook toegeschreven aan een moeilijkere toeganke-lijkheid van grote moleculen in collageenvezels (leereiwit) (White T. 1957, Tannins-their occurrence and significance, J.Sci.Food Agric. 8, blz.377-385).

In fig.2A wordt het door aanvraagster gevonden verband tussen de polymerisatiegraad van de looizuurderivaten enerzijds en de methanogene toxiciteit anderzijds weergegeven.

Gevonden werd, dat men afvalwater dat tevens fenolische verontreinigingen bevat op uitmuntende wijze anaeroob kan zuiveren, wanneer men het afvalwater, voorafgaand aan de anaerobe zuivering, aan een oxidatieve behandeling onderwerpt. Deze oxidatieve behandeling dient voor het verhogen van de fenolische polymerisatiegraad, waarbij de vorming van grotere polymeren uit de oorspronkelijk aanwezige kleinere fenolische verbindingen de methanogene toxiciteit van de oorspronkelijk aanwezige fenolische verbindingen vermindert c.q. opheft. Vervolgens kan de resterende fractie van de organische vervuiling verder anaeroob worden gezui-

verd zonder een ongewenste remming van de methaanbacteriën door de aanvankelijk aanwezige fenolische verbindingen. Deze oxidatieve behandeling zal onderstaand als "oxidatieve detoxificatie" worden aangeduid.

Bij de oxidatieve detoxificatie wordt gebruik gemaakt van de door aanvraagster opgedane kennis, dat de methanogene toxiciteit overeenkomt met de affiniteit van fenolen voor eiwitten en dergelijke polyamiden en dat de methanogene toxiciteit afhankelijk is van de fenolische polymerisatiegraad zoals de affiniteit van fenolen voor eiwitten. Door een oxidatieve voorbehandeling kan derhalve de polymerisatiegraad en dus de toxiciteit voor methanogene bacteriën worden beïnvloed. Voor de gewenste polymerisatie van de fenolische verbindingen kunnen alle mogelijke oxidatiewijzen worden toegepast zoals bijvoorbeeld beluchting met fenoloxidase (welk enzym vaak ook als tyrosinase, fenolase of polyfenolase wordt aangeduid), laccase en lignase; toevoeging van peroxide met een anorganische katalysator of peroxidase; ozonering; en als eenvoudigste voorbeeld beluchting in basisch milieu (ter bevordering van de autoxidatie) door toepassing van loog.

Onder bovengenoemde oxidatieve voorbehandeling valt tevens het gebruik van dergelijke enzymen bevattende plantaardige materialen, bacterien en schimmels.

De uitvinding betreft tevens het aspect van de controlemogelijkheid, waarbij voorafgaand aan de anaerobe zuivering van het afvalwater toxische componenten kunnen worden opgespoord, die de oxidatieve voorbehandeling hebben doorstaan. Bij deze controle wordt gebruik gemaakt van de correlatie tussen methanogene toxiciteit en fenolische affiniteit voor eiwitten en dergelijke polyamiden zoals polyvinylpyrrolidon. Derhalve kan de resterende toxiciteit van het aan de oxidatieve voorbehandeling onderworpen afvalwater bepaald worden aan de hand van de mate, waarin UV-absorbtie (fenolen absorberen UV-licht) of zichtbare absorbtie (door middel van speciale reagentia zoals vanilline-HCl of Folin-Colciteau, welke samen met de aanwezige fenolische verbindingen kleurvorming vertonen) verdwijnt na een gestandaardiseerde kontakttijd met een op polyamide of eiwit gebaseerd materiaal.

Met betrekking tot de bovenbesproken "oxidatieve detoxificatie" volgens de uitvinding wordt volledigheidshalve opgemerkt, dat deze zich op twee punten van de bekende "oxidatieve defenolisatie" onderscheidt. Op de eerste plaats is de oxidatieve detoxificatie volgens de uitvinding niet het hoofdzuiveringsproces maar een voorbehandeling met als doel de fenolische verbindingen in een onschadelijke vorm om te zetten. Anderzijds is de oxidatieve defenolisatie het hoofdzuiveringsproces voor af-

valwater, dat hoofdzakelijk fenolische verbindingen als verontreiniging bevat. Op de tweede plaats wordt bij de oxidatieve detoxificatie gebruik gemaakt van het door aanvraagster verkregen inzicht betreffende het verband tussen methanogene toxiciteit, fenolische affiniteit voor eiwitten en de polymerisatiegraad van fenolische verbindingen. Door middel van dit inzicht is het mogelijk een zo gering mogelijke oxidatie toe te passen welke de polymerisatie tot een controleerbaar punt brengt, waarop de fenolische verbindingen juist hun toxische eigenschappen verliezen. De volgens de uitvinding gewenste detoxificatie wordt in een veel eerder stadium van de polymerisatie bereikt dan bij de oxidatieve defenolisatie, waarbij de fenolische verbindingen onoplosbaar worden gemaakt. Zoals bovenstaand reeds is vermeld, betreft de defenolisatie een proces, waarbij de fenolische verbindingen door enzymatische oxidatie onoplosbaar worden gemaakt zodat de fenolische verbindingen uit de oplossing kunnen worden afgescheiden. Dit onoplosbaar maken van de fenolische verbindingen is geenszins noodzakelijk bij de oxidatieve detoxificatie daar de fenolische verbindingen hun toxische eigenschappen verliezen door de polymerisatie en niet door het onoplosbaar maken ervan en vervolgens verwijderen van de verkregen polymeren. Meer in het bijzonder is bij de werkwijze volgens de uitvinding het verwijderen van de geoxideerde (gepolymeriseerde) fenolische verbindingen uit de oplossing overbodig aangezien de hoofdvervuiling het afbreekbare CZV is, dat na de oxidatieve voorbehandeling biologisch verwijderd wordt door de anaerobe zuivering.

De oplosbare geoxideerde fenolische verbindingen, die in de oxidatieve voorbehandeling door polymerisatie worden gevormd, zullen soms al moeilijk afbreekbaar zijn. In dit geval kunnen de geoxydeerde fenolen in opgeloste vorm worden geloosd; hierbij geldt de eis, dat de lozing beneden de gestelde lozingseisen voor wat betreft biologisch niet-afbreekbaar CZV ligt. Dit laatstgenoemde aspect heeft als voordeel dat de geoxideerde fenolische verbindingen niet meer behoeven te worden afgescheiden door bijvoorbeeld filtratie of bezinken. Een tweede voordeel is dat in veel gevallen de aanvankelijk aanwezige looizuren, die in afvalwater van de hout-, karton- en papierindustrie voorkomen op zich al moeilijk biologisch afbreekbaar zijn voordat ze geoxideerd worden. Op grond hiervan kan worden gesteld, dat de oxidatie van dergelijke looizuren geen verdere bijdrage geeft aan het biologisch niet-afbreekbare CZV en de looizuurcomponenten in een geoxideerde vorm naar alle waarschijnlijkheid een verminderde toxiciteit voor vissen en andere in water levende organismen bezitten.

In andere gevallen zijn de oplosbare geoxideerde fenolische verbin-

dingen gemakkelijk anaeroob afbreekbaar, bijvoorbeeld looizuren uit de leerindustrie, die hoewel zeer toxisch toch makkelijk afbreekbaar zijn in hun oorspronkelijke vorm en na een oxidatieve detoxificatie nog steeds merendeels afbreekbaar blijven.

In die gevallen, waar de geoxideerde fenolische verbindingen een zo grote bijdrage leveren aan het biologisch niet-afbreekbare CZV, dat deze biologisch niet-afbreekbare CZV-waarde niet meer binnen de lozingsnormen ligt, is het mogelijk in bepaalde gevallen, zoals bij L-dopa (3,4-dihydroxyfenylaniline) in afvalwater van de aardappelverwerkende industrie de uitvlokking van geoxideerde fenolische verbindingen te bevorderen door de geoxideerde oplossing in kontakt te brengen met de inhoud van een anaerobe reaktor of een effluent daarvan. Uit onderzoek van aanvraagster is namelijk gebleken, dat een snelle verandering van de redox-potentiaal het uitvlokken van de geoxideerde fraktie bevorderd. Zonder een dergelijke verandering van de redox-potentiaal wordt een veel langere uitvloktijd vereist of is een aanzienlijk grotere oxidatie-intensiteit nodig om de geoxideerde fraktie uit te vlokken.

In het bijzondere geval, dat de substitutiegraad van de fenolische groepen van de fenolische verbindingen zodanig is, dat de fenolische verbindingen niet met behulp van de oxidatieve voorbehandeling volgens de uitvinding onschadelijk kunnen worden gemaakt, wordt deze oxidatieve voorbehandeling pas na het uitvoeren van een anaerobe voorbehandeling van het afvalwater uitgevoerd. Met behulp van een dergelijke anaerobe voortrap, welke aan de oxidatieve polymerisatie voorafgaat, worden de substituenten van de fenolgroepen verwijderd zodat er vrije reactieve fenolgroepen worden verkregen. Deze vrijgemaakte fenolgroepen zullen dan in de daaropvolgende oxidatieve voorbehandeling volgens de uitvinding de bovenbesproken polymeervorming teweeg brengen. Voorbeelden van dergelijke substituenten zijn bijvoorbeeld methylgroepen aan fenolgroepen van ligninederivaten, acetylgroepen en glucosiden op fenolgroepen van sommige looizuurderivaten. De bovengenoemde anaerobe voortrap is ook effektief voor wat betreft chloor-, sulfo- en nitrosubstituenten aan benzeenringen aangezien deze groepen tijdens de anaerobe voortrap door hydroxylgroepen kunnen worden vervangen.

De werkwijze volgens de uitvinding wordt aan de hand van de in de onderstaand besproken figuren toegelicht.

In fig. 2A wordt de door aanvraagster opgestelde kromme weergegeven, die de methanogene toxiciteit als funktie van de polymerisatiegraad van fenolische verbindingen weergeeft. In de fig. 2B en 2C wordt geïllustreerd op welke wijze de polymerisatie van zuivere fenolische stand-

aardverbindingen kan worden beïnvloed door de oxidatieve voorbehandeling volgens de uitvinding. Het polymerisatieverloop wordt aan de hand van de kleurontwikkeling weergegeven, welke gemeten is als de extinctie bij een golflengte van 340 nm. Uit fig. 2A, dat de oxidatie van pyrogallol (1,2,3-trihydroxybenzeen) weergeeft, blijkt, dat de toxiciteit toeneemt als funktie van de polymerisatiegraad, wat overeenkomt met het in fig.2A weergegeven model. De vorming van kleine polymeren uit het aanvankelijk aanwezige monomeer (pyrogallol) veroorzaakt een verhoogde toxiciteit daar de polymeervorm een looizuurgedrag vertoont vanwege de toegenomen mogelijkheid tot waterstofbrugvorming.

Uit het in fig. 2C weergegeven voorbeeld, waarin gallotaninezuur ("gallotanic acid", een polymeer opgebouwd uit negen met pyrogallol te vergelijken eenheden en één suiker) werd geoxideerd blijkt, dat de toxiciteit afneemt als funktie van de polymerisatiegraad, wat overeenkomt met het model van voorbeeld fig. 2A. De vorming van grotere polymeren uit een aanvankelijk aanwezig polymeer brengt een afnemende toxiciteit teweeg omdat grotere polymeren moeilijker de cellen van de methanogene bacteriën kunnen binnendringen. De ontstane polymeren kunnen hun toxische werking minder goed uitoefenen daar zij minder in kontakt kunnen komen met het bacteriële eiwit.

In fig. 3 wordt de detoxificatie afvalwater afkomstig van natte ontbasting weergegeven, dat afkomstig is van dennehout (Pinus sylvestris). Het gefiltreerde afvalwater werd tot 1,8 g CZV/L verdund, waaraan ten behoeve van de affiniteitsbepaling acetaat, propionaat en butyraat zijn toegevoegd. De polymerisatiegraad van de oxidatieve voortrap volgens de uitvinding wordt aanschouwelijk gemaakt aan de hand van de kleurontwikkeling. De toxiciteit van de in het afvalwater aanwezige looizuren (420 mg/L in de onbehandelde media) neemt eerst enige mate toe maar na het bereiken van een bepaald kleurpunt leidt een verdere oxidatie tot een grote afname van de methanogene toxiciteit. Dit patroon komt overeen met het in fig. 2A weergegeven model aangezien de fenolische fraktie van dit afvalwater ongeveer 25% niet-looizuur-fenol en 75% looizuur-fenol is. De niet-looizuurfraktie bestaat hoofdzakelijk uit monomeren. Deze monomeren polymeren sneller dan de looizuurpolymeren zodat eerst voornamelijk de monomeerfraktie de oxidatieve polymerisatie ondergaat. De toename aan toxiciteit in deze beginfase van de polymerisatie (toxificatie) komt overeen met het in fig.2B gegeven voorbeeld van pyrogallol. Een verdere oxidatie leidt tot een punt, waarop de meeste monomeren in looizuren zijn omgezet. Een nog verdergaande oxidatie brengt een afname van de toxiciteit van zowel de gevormde als de reeds in het

afvalwater aanwezige looizuren teweeg; zie fig. 2C.

Uit fig. 3 blijkt dat de toxiciteit van de looizuren overeenstemt met de affiniteit van de looizuren voor een polyamide genaamd polyvinylpyrrolidon (PVP). Derhalve is het mogelijk met PVP (of soortgelijke stoffen) de oxidatieve detoxificatie te controleren. Uit fig. 3 blijkt tevens, dat tijdens het detoxificatieproces de UV-absorbtie vrij konstant blijft. Deze UV-absorbtie geeft de relatieve concentratie van de totale hoeveelheid fenolen weer. De methanogene toxiciteit is evenals de op het PVP te absorberen looizuurconcentratie afgenomen, terwijl tegelijkertijd de totale fenolconcentratie niet is verminderd. Door de omzetting van de oplosbare toxische fenolen naar oplosbare niet of minder toxische fenolen is derhalve een detoxificatie bewerkstelligd. Het voordeel hiervan is, dat noch de vorming van afscheidbare/bezinkbare onopgeloste fenolen noch de afscheiding ervan bevorderd behoeven te worden om de gewenste detoxificatie de verkrijgen.

Echter dienen in bepaalde gevallen de geoxideerde fenolische verbindingen (alhoewel zij niet of nauwelijks toxisch zijn) verwijderd te worden op grond van de aan afvalwater gestelde lozingseisen voor wat betreft biologisch niet-afbreekbaar CZV. In deze gevallen kan een conventionele oxidatieve defenolisatie worden toegepast. Bij de oxidatieve defenolisatie worden sterke oxidatieve omstandigheden vereist om een gewenste uitvlokking te verkrijgen. Hierbij zijn kennelijk hoge concentraties aan verrijkte fenoloxidasen noodzakelijk. Gebleken is echter dat een dergelijke uitvlokking met veel lagere concentraties (en niet-verrijkte) fenoloxidasen kan worden bereikt. Deze uitvoeringsvorm volgens de uitvinding maakt gebruik van een snelle wijziging van oxidatieve naar reducerende omstandigheden, wat de uitvlokking van opgeloste geoxideerde fenolische verbindingen bevordert. Deze verandering van redoxomstandigheden kan bijvoorbeeld met de inhoud van een anaerobe zuiveringsreactor of een effluent daarvan worden bewerkstelligd. In fig. 4 wordt de uitvlokking van geoxideerd L-dopa (3,4-dihydroxyfenylalanine) weergegeven door het grote kleurverschil (aangegeven door pijl "C") tussen een geoxideerde L-dopa oplossing, verdund in water en een geoxideerde L-dopa oplossing, verdund in dezelfde hoeveelheid anaeroob gistend medium. Het kleurverschil was niet een passieve omkering van de kleur maar werd veroorzaakt door een merkbare uitvlokking van de kleurstoffen, hetgeen ook uit de afname van de UV-absorbtie blijkt. De UV-absorbtie (die de relatieve concentratie van L-dopa plus de geoxideerde fenolen weergeeft) nam in grotere mate af wanneer de oxidatie gevolgd werd door het in kontakt brengen van het reactiemedium met een anaeroob gistend medium. Deze af-

name (aangegeven door pijl B) was groter dan de afname wanneer de oxidatie niet werd gevolgd door de introductie van reducerende omstandigheden (aangegeven door pijl A).

Onderstaand volgt een nadere toelichting op de in de beschrijving vermelde figuren.

Fig. 1: Verband tussen de eiwitaffiniteit en methanogene toxiciteit.

De gegevens van de eiwitaffiniteit (●) zijn afgeleid van waarden vermeld door Haslam, E. 1974, Polyphenol-protein-interactions, Biochem. J. 139, blz. 285-288. De methanogene activiteitswaarden (0) werden verkregen aan de hand van door aanvraagster uitgevoerde experimenten. De activiteit wordt opgegeven als de activiteit van het resterende slib dat overblijft na het blootstellen gedurende 19 dagen aan 2 g/L galluszuur (n = 1) of gallotanninezuur (n = 9).

De proefomstandigheden waren als volgt:

substraat: 4,2 g vluchtig vetzuur CZV/L.

slib: 1,1 g vluchtige gesuspendeerde vaste stoffen/L; korrelslib.

controleactiviteit: ongeveer 0,9 g CZV g^{-1} organisch slibmateriaal d^{-1}.

voeding: tweede substraatvoeding op vervangen medium na 19 dagen.

Fig.2A: model voor het weergegeven van de methanogene toxiciteit van fenolische verbindingen als funktie van de polymeergrootte.

Fig.2B: methanogene activiteit (0) met 1 g/L pyrogallol in het medium als funktie van de autoxidatie-kleuring.

Fig.2C: methanogene activiteit (0) met 1 g/L gallotanninezuur in het medium als funktie van de autoxidatie-kleuring.

De autoxidatie-omstandigheden waren als volgt:

pH: 7,4.

beluchtingstijd: 0-15 min.

De proefomstandigheden waren als volgt:

substraat: 4,2 g vluchtig vetzuur CZV/L.

slib: 1,1 g vluchtige gesuspendeerde deeltjes/L; korrelslib.

controleactiviteit: ongeveer 0,5 g CZV g^{-1} organisch slibmateriaal d^{-1}.

voeding: eerste substraatvoeding.

Fig.3: Detoxificatie van 1,8 g CZV/L ontbastingsafvalwater van dennehout (Pinus sylvestris) door autoxidatie.

De methanogene toxiciteit (0), aan polyvinylpyrrolidon (PVP) absorbeerbare tannineconcentratie (●) en UV-absorbtie (X) worden weergegeven als funktie van de door autoxidatie geïnduceerde polymerisatie. De polymerisatiegraad wordt aangegeven door de kleurvorming, bepaald als absorbtie bij 440 nm.

De autoxidatie-omstandigheden waren als volgt:

8800723

aanvankelijke pH: 10,2, waarna de pH na 45 min. tot 9,6 daalt. De eind pH bedroeg 8,2.

beluchtingstijd: 0-48 uren (in de grafiek van rechts naar links weergegeven punten komen overeen met 0 - 0,75 - 3,25 - 23 - 48 uren).

aanvankelijke tannineconcentratie: 420 mg/L.

tannine/totale fenol-verhouding: 0,75.

De proefomstandigheden waren als volgt:

substraat: 4,2 g vluchtige vetzuren CZV/L.

slib: 1,4 g vluchtige gesuspendeerde vaste stoffen/L korrelslib.

controleactiviteit: ongeveer 0,6 g CZV g^{-1} organisch slibmateriaal d^{-1}.

voeding: tweede substraatvoeding op vervangen medium na 13 dagen blootstellen aan afvalwater, afkomstig van natte ontbasting.

Opmerking: % toxiciteit = (1-relatieve activiteit) x 100; waarbij de relatieve activiteit = activiteitbehandeling/activiteitcontrole.

Fig. 4: Het uitvlokken van enzymatisch geoxideerd L-dopa (3,4-dihydroxyfenylaniline) door het in kontakt brengen van de geoxideerde produkten met het effluent van een anaerobe reactor.

De ontwikkeling van oplosbare kleur (■) en oplosbare kleur, welke het kontakt met een anaeroob effluent doorstaat (□) zijn uitgezet als funktie van de tijd, waarbij de L-dopa-oplossing aan de lucht was blootgesteld. Bovendien worden de UV-absorbtie van de L-dopa-oplossing voor (●) en na (○) kontakt met het anaerobe effluent uitgezet als een funktie van de blootstellingstijd aan lucht.

De enzymatische oxidatieomstandigheden waren als volgt:

enzymbron: 0,1 M K_2HPO_4; pH = 7; bufferextract van gehomogeniseerde aardappelschillen van de Doré-variëteit (bevat fenoloxidase).

enzymextractconcentratie: 58x verdund uit de concentratie in verse aardappelschillen.

L-dopa-concentratie: 1820 mg/L.

reactievolume: 0,11 L.

beluchtingsomstandigheden: mild kontakt met lucht door het gieten van 0,11 L reactiemedium in een vat van 0,5 L. Het vat werd met een straal van 2,5 cm geroerd met een konstante snelheid van 1 omw/sec.

De oplossingen werden tot "medium"concentraties omgezet door verdunning met een factor 2,3 met hetzij water of anaerobe effluent.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het anaeroob zuiveren van afvalwater, dat zowel fenolische verbindingen als afbreekbare niet-fenolische verbindingen bevat, met het kenmerk, dat men voorafgaand aan de anaerobe zuivering het afvalwater aan een oxidatieve behandeling onderwerpt ter vermindering c.q. opheffing van de methanogene toxiciteit van de fenolische verbindingen.

2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de oxidatieve voorbehandeling uitvoert met behulp van lucht onder neutrale tot basische omstandigheden.

3. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de oxidatieve voorbehandeling uitvoert met behulp van lucht en fenoloxidase-enzymen.

4. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de oxidatieve voorbehandeling uitvoert met behulp van lucht of waterstofperoxide en laccase-enzymen.

5. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de oxidatieve voorbehandeling uitvoert met behulp van waterstofperoxide en een anorganische peroxidase-katalysator.

6. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de oxidatieve voorbehandeling uitvoert met behulp van bacteriën, schimmels of plantaardige materialen, die de in conclusies 3, 4 of 5 vermelde enzymen bevatten respectievelijk afscheiden.

7. Werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-6, met het kenmerk, dat men de met behulp van de oxidatieve voorbehandeling teweeggebrachte detoxificatie meet aan de hand van het aan polyamide, eiwit of polyvinylpyrrolidon absorbeerbaar looizuurgehalte.

8. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men afvalwater met fenolische verbindingen, waarvan de fenolgroepen volledig of nagenoeg volledig gesubstitueerd zijn, voorafgaand aan de oxidatieve voorbehandeling aan een anaerobe voorbehandeling onderwerpt.

9. Werkwijze voor het uitvlokken van geoxideerde fenolische verbindingen uit een waterig milieu, geschikt voor gebruik bij de werkwijze volgens een of meer der conclusies 1-8, met het kenmerk, dat men het uitvlokken van de geoxideerde fenolische verbindingen onder reducerende omstandigheden uitvoert.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men de reducerende omstandigheden realiseert door toepassing van reducerende reagentia zoals in water oplosbaar sulfiet of zwaveldioxide.

8800725

11. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat men de reducerende omstandigheden realiseert door toepassing van het gehele of gedeeltelijke effluent van een onder anaerobe omstandigheden werkzame reactor.

*****

% CONTROLE METHANOGENE ACTIVITEIT
100
50
0
AANTAL GALLUSZUUR-EENHEDEN AAN GALLOTANNINE POLYMEER
1 2 3 4 5 6 7 8 9
CONCENTRATIE (mg L⁻¹) VAN GALLOTANNINE NODIG VOOR
HET NEERSLAAN VAN 50% VAN HET TOEGE-
VOEGD PROTEINE (GLUCOSIDASE)
1 2 3 4 5 6 7

Fig-1

Fig-2d

MODEL VOOR HET AANGEVEN VAN DE TOXICITEIT

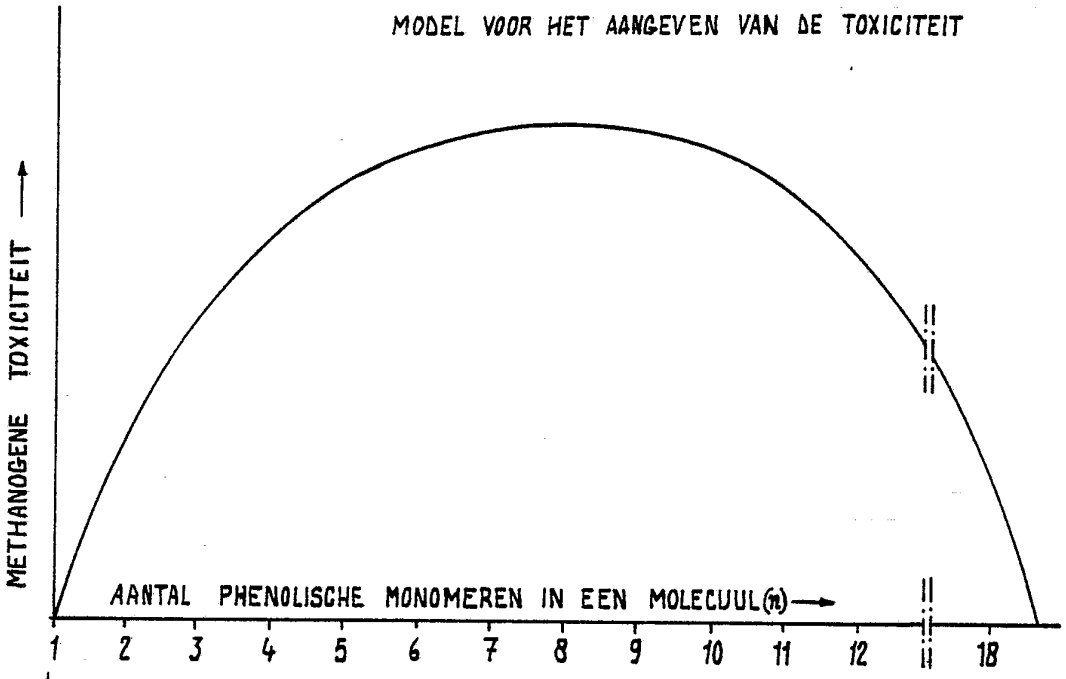


Fig-2b

PYROGALLOL

mw = 126

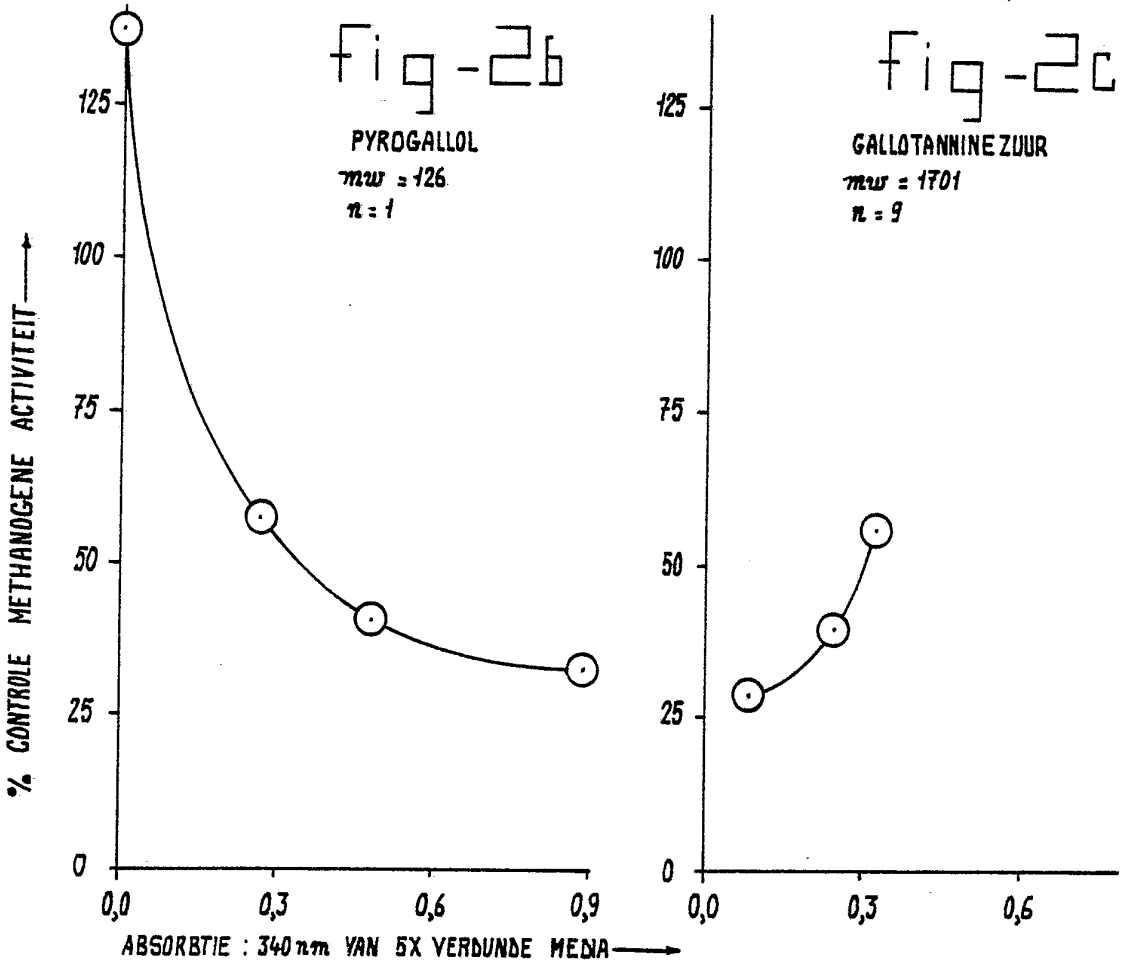
n = 1

Fig-2c

GALLOTANNINE ZUUR

mw = 1701

n = 9



KLEURVORMING

8600723

Fig-3

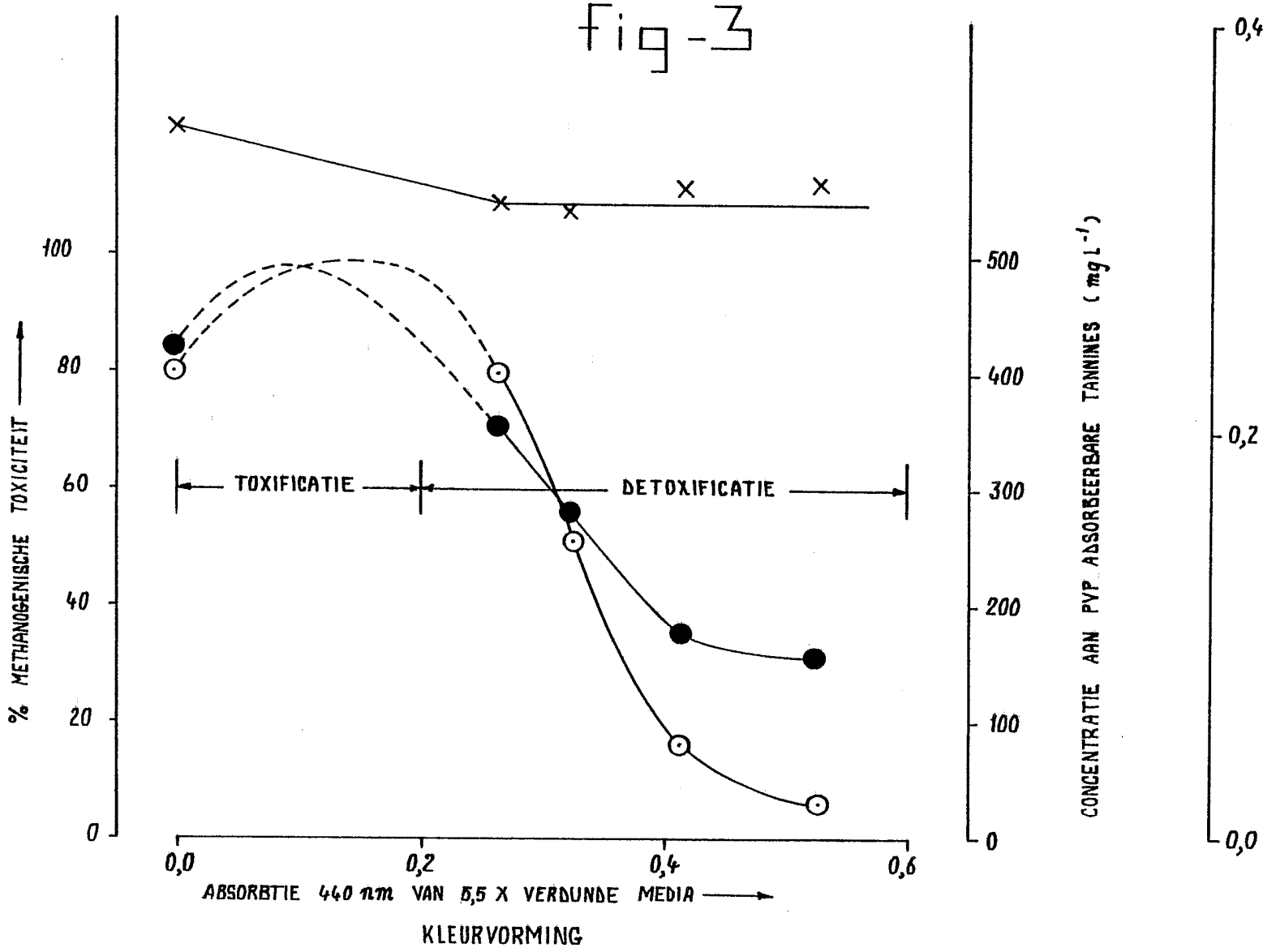

% METHANOGENISCHE TOXICITEIT
100
80
60
40
20
0
TOXIFICATIE
DETOXIFICATIE
0,0
0,2
0,4
0,6
ABSORBTIE 440 nm VAN 5,5 X VERDUNDE MEDIA
KLEURVORMING
500
400
300
200
100
0
CONCENTRATIE AAN PVP ADSORBEERBARE TANNINES (mg L⁻¹)
0,4
0,2
0,0
UV-ABSORBTIE 215 nm VAN 84X VERDUNDE MEDIA

fig-4

8390723