

Schlussbericht zum Forschungsvorhaben (Kurzfassung)

Az.: 17-04.02.01-04b/201: „Erprobung einer
Biotestbatterie zum Monitoring der
Spurenstoffadsorption mit Aktivkohle bei der
weitergehenden Abwasserreinigung (BioMon)“

Förderbereich 6: Forschungs- und Entwicklungsprojekte
zur Abwasserbeseitigung

„Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW“

Gefördert durch

Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft,
Natur- und Verbraucherschutz
des Landes Nordrhein-Westfalen



Für das Projektkonsortium:

Mülheim a.d. Ruhr, den 27.06.2016

IWW Zentrum Wasser

Dr. A. Nahrstedt / Prof. E. Dopp / Dr. A. Gottschlich

Beteiligte Forschungseinrichtungen	
	IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH Prof. Dr. Elke Dopp/ Dr. Andreas Nahrstedt Moritzstraße 26 45476 Mülheim an der Ruhr Tel.: 0208/40303-362 e.dopp@iww-online.de
	Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen Dr. Volker Linnemann Mies-van-der-Rohe-Str. 1 52074 Aachen Tel.: 0241 80-91523 linnemann@isa.rwth-aachen.de
	gaiac – Forschungsinstitut für Ökosystemanalyse und –bewertung e.V. Dr. Monika Hammers-Wirtz Kackertstr. 10 52072 Aachen Tel.: 0241 80-27601 hammers-wirtz@gaiac.rwth-aachen.de

Zitiervorschlag:

Gottschlich, A., Dolny, R., Pannekens, H., Benstöm, F., Wencki, K., Rohn, A., Linnemann, V., Dopp, E., Nahrstedt, A. (2017): Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Erprobung einer Biotestbatterie zum Monitoring der Spurenstoffadsorption mit Aktivkohle bei der weitergehenden Abwasserreinigung (BioMon)“, gefördert durch das Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MULNV), LANUV NRW Az.: 17-04.02.01-04b/2014.

Danksagung

Die Projektbeteiligten bedanken sich beim MULNV für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten und beim LANUV NRW für die fachliche Begleitung und Unterstützung bei der Projektabwicklung.

Für die Unterstützung bei den Probenahmen danken wir den Mitarbeitern der Kläranlagen Rodenkirchen, AOL und Putzhagen.

Inhaltsverzeichnis der Kurzfassung

Zusammenfassung.....	4
1. Einleitung.....	6
2. Ziel der Untersuchungen.....	7
3. Anlagenbeschreibung	8
Kläranlage Rodenkirchen	8
Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL).....	9
Kläranlage Gütersloh Putzhagen.....	10
4. Übersicht über die verwendeten Biotestverfahren.....	11
In-vitro Tests (IWW)	11
In-vivo Tests (ISA).....	12
5. Analytik der Spurenstoffelimination.....	13
6. Schnellfiltertests.....	14
7. Ergebnisse der chemischen und biologischen Analytik	14
Groß- und halbtechnische Anlagen	14
Schnellfiltertests	16
8. Statistik.....	17
9. Wirtschaftlichkeitsberechnungen	17
10. Relevanz der erzielten Ergebnisse für die Wasserversorgung	21
11. Fazit.....	22
12. Literatur	27

Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, bei der weitergehenden Abwasserreinigung nachzuweisen oder auszuschließen, dass neben dem zeitlich voranschreitenden Durchbruch einzelner organischer Spurenstoffe durch Aktivkohlefilter (Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle) weitere Stoffe unentdeckt bis zu einer Überschreitung toxischer Wirkschwellen im Filtrat durchbrechen. Dieser Durchbruch von Spurenstoffgemischen durch Aktivkohlefilter sollte durch die Etablierung einer Biotestbatterie auf biologischer Ebene untersucht werden. Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung sollte dann die Effektivität des Einsatzes der Biotestbatterie zum Monitoring derartiger Filter zusammenfassend bewerten. Abschließend galt es aus den erzielten Ergebnissen der Einzelstoffanalytik und der summarischen Erfassung der Wirkpotentiale eine kombinierte Monitoringstrategie zur Bewertung der Standzeit der Aktivkohlefilter, auch für den Vollzug, zu entwickeln.

Mit allen in den Kläranlagen eingesetzten Aufbereitungsverfahren, die granuliert Aktivkohle (GAK) als Adsorbens nutzen, war eine sehr effektive Verminderung von organischen Spurenstoffen möglich.

Neben der chemischen Analytik wurden biologische Wirktests durchgeführt, um die durch die chemische Analytik nachgewiesene abnehmende Eliminationsleistung für Spurenstoffe sowie mögliche Chromatographieeffekte, verursacht durch Desorption, nachzuweisen.

Insgesamt wurden in den Zuläufen und Filtraten 108 Wasserproben mittels 9 unterschiedlicher biologischer Prüfverfahren untersucht. Dabei konnten biologische Wirkpotentiale nur in 12 Proben detektiert werden. Die Überschreitungen der Wirkschwellen für einzellige Primärproduzenten (Algen), Süßwasserkrebse (Daphnien) und Primärproduzenten (Wasserlinsen) erwiesen sich jedoch als Einzelbefunde und führten nicht zu einer verschlechterten Einstufung der Wasserqualität an den jeweiligen Kläranlagenabläufen. Obschon einzelne Spurenstoffe eine deutliche Verringerung der Elimination zu verzeichnen hatten, lagen die gemessenen Konzentrationen weit von den öko-toxikologisch relevanten Wirkkonzentrationen entfernt. Trotz der geringfügig detektierten Wirkungen in den Biotests kann die aufgeführte Biotestbatterie zur Überwachung des Abwassers als Summenparameter eingesetzt bzw. ergänzend zur chemischen Einzelstoffanalytik hinzugezogen werden.

Zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts wurden Schnellfiltertests (SFT) mit einem Modellwasser (Trinkwasser) und einem kommunalen Abwasser mit dotierten Konzentrationen von 1H-Benzotriazol und Diclofenac (je $c_0 = 400 \text{ mg/L}$) durchgeführt. Die Spurenstoffe wurden gleichzeitig und nacheinander in den Zulauf der Schnellfiltersäulen dotiert, um einen Chromatographieeffekt zu erkennen.

Bei einer aufeinanderfolgenden Dosierung der beiden Stoffe, dotiert in Modellwasser, war es möglich den jeweils anderen Stoff, abhängig von der GAK und dem Stoff, anteilmäßig zu verdrängen. Bei den durchgeführten SFT mit biologisch gereinigtem Abwasser (dotiert mit 1H-Benzotriazol und Diclofenac) war jedoch keine Desorption des Diclofenac von den Säulen messbar. Bei den SFT mit Modell- und Abwasser konnte kein Chromatographieeffekt mittels Daphnien-Immobilisationstest und Leuchtbakterientest detektiert werden. Auch ein Trend zu steigender Toxizität mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen. Die Biotests sind somit nicht als Monitoringinstrument für die gewählten Leitsubstanzen einsetzbar.

Mit Hilfe verschiedener statistischer Analysen konnten die mittels Einzelstoffanalytik beobachteten Unterschiede in der Spurenstoffelimination bestätigt werden. Es konnte gezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Spurenstoffbelastung in den Abläufen der Nachklärung der Kläranlage (KA) Gütersloh-Putzhagen und der KA des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) ähnlich ist, sich aber deutlich von der KA Rodenkirchen abgrenzt. Zudem konnte bis zu den jeweils maximal erreichten Durchsätzen für einige Spurenstoffe eine deutliche Abhängigkeit der Eliminationsleistung vom durchgesetzten Bettvolumen aufgezeigt werden.

Da die Untersuchungen auf der Kläranlage Rodenkirchen nur im Pilotbetrieb durchgeführt wurden, ohne weitgehende Spurenstoffdurchbrüche zu erreichen, war eine Extrapolation der Ergebnisse nicht möglich, so dass die Ergebnisse der Kläranlage Rodenkirchen nicht in die Wirtschaftlichkeitsuntersuchungen eingeflossen sind. Die spezifischen Betriebskosten der Aktivkohlefiltration der Kläranlage Putzhagen belaufen sich in Summe auf etwa 8-10 Cent/m³ Wasser. Im Ergebnis liegen die spezifischen Betriebskosten der Kläranlage AOL sowohl im kontinuierlichen (7 Tage/Woche) als auch im intermittierenden (nur wochentags) Betrieb bei 9-10 Cent/m³ Wasser. Überträgt man die ermittelten Kosten der Biotestbatterie auf die beiden Fallstudien Kläranlage Putzhagen und AOL, so erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie um weitere 4,4 bis 4,7 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und 0,5 bis 1,4 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen. Wird der kostenintensive Lemna-Wachstumshemmtest im Rahmen des Monitoring nicht benötigt, lassen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie für beide Fallstudien halbieren (2,0 bis 2,3 Cent/m³ für die Kläranlage AOL und 0,2 bis 0,7 Cent/m³ für die Kläranlage Putzhagen).

Aufgrund der geringen Überschreitungen weniger öko-toxikologischer Effektniveaus war es nicht möglich eine beispielhafte Monitoringstrategie zu entwickeln. Dies verdeutlicht einmal mehr die Komplexität der Auswahlmöglichkeiten an biologischen Prüfverfahren. Zudem verdeutlichen die hier vorliegenden Ergebnisse, dass die 3 untersuchten Kläranlagen bereits eine sehr gute Reinigung des Abwassers vorweisen können und durch den Einsatz der Aktivkohle als weiterführende Reinigungsstufe die geringe Spurenstoffkonzentration weiter

verringert werden konnte. Somit ist der Eintrag der Spurenstoffkonzentrationen an diesen 3 Standorten als unschädlich für die Umwelt anzusehen.

1. Einleitung

In den letzten Jahren ist das Auftreten von Spurenstoffen im Wasserkreislauf verstärkt ins Zentrum des wissenschaftlichen, politischen sowie des öffentlichen Interesses gerückt. Im Fokus stehen dabei Spurenstoffe wie z.B. Wirkstoffe von Pharmazeutika, Inhaltsstoffe von Haushaltschemikalien, Bioziden, Pflanzenschutzmitteln oder Industriechemikalien, welche auch ubiquitär in der aquatischen Umwelt nachgewiesen werden (Bergmann, Fohrmann et al. 2011; Triebkorn 2015). Es ist davon auszugehen, dass von den heutzutage über 120 Millionen in der CAS-Datenbank (www.cas.org) registrierten chemischen Stoffe mehrere Tausend im Wasserkreislauf in Konzentrationen von wenigen ng/L bis µg/L nachgewiesen werden können. Es bleibt jedoch unbekannt, wie viele Stoffe tatsächlich vorhanden sind. Aufgrund der chemischen und physikalischen Eigenschaften ist es nur schwer möglich dieses Stoffgemisch zuverlässig aus dem Abwasser zu entfernen (Loos, Carvalho et al. 2013). Daher wurde durch das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV) eine ganze Reihe von Forschungsprojekten gestartet, welche die Erprobung von weitergehenden Aufbereitungsverfahren (Adsorption mittels Aktivkohle, Ozonierung, Advanced Oxidation Processes) zur Spurenstoffelimination zum Ziel haben. Dies soll gemäß der EU Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) zum Erhalt oder der Herstellung eines ökologisch und chemisch guten Zustandes von Gewässern beitragen. Unter anderem wird angestrebt, die öko- und humantoxikologischen Eigenschaften von gereinigtem Abwasser deutlich zu verbessern (www.masterplan-wasser.nrw.de; Wasserrahmenrichtlinie der EU (WRRL), 2013) und die Relevanz von Spurenstoffen für Mensch und Umwelt näher zu beleuchten. Nicht für alle Spurenstoffe existieren Umweltqualitätsnormen (UQN), die zur Einschätzung des Risikos für aquatische Organismen beitragen. Genauso verhält es sich mit GOW-Werten (gesundheitliche Orientierungswerte), die zur Abschätzung eines möglichen Risikos für den Menschen nach Aufnahme dieser Stoffe über das Trinkwasser herangezogen werden. Erschwerend kommt hinzu, dass Spurenstoffe sowohl im Wasser als auch im Organismus um- und abgebaut werden können, wodurch unbekannte Metabolite entstehen. Über ihre Wirkung, sei es alleine, miteinander oder auch zusammen mit den Muttersubstanzen, ist so gut wie gar nichts bekannt.

In industrialisierten Ländern gelten kommunale Kläranlagen (KA) als bedeutender Eintragspfad für Spurenstoffe in den Wasserkreislauf. Um dem entgegenzuwirken, wurde in den letzten Jahren viel geforscht, so dass gerade im Bereich der weitergehenden Abwasserreinigung neue Technologien und/oder Kombinationen von Techniken erfolgreich

erprobt wurden. Eine Verringerung u.a. der endokrinen Aktivität der gereinigten Abwässer durch Ozonung und Aktivkohlebehandlung konnten u.a. Stalter, Magdeburg et al. (2011) in Abwasserproben aus volltechnischen Kläranlagen nachweisen. Die Ozonung stellt hierbei eine sehr effiziente Methode zur Entfernung von Spurenstoffen dar, benötigt aber meistens eine nachgeschaltete Filtration aufgrund der Bildung möglicher Transformationsprodukte. Aufgrund des potentiellen toxikologischen Potentials dieser Transformationsprodukte stellen Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle (AK) als 4. Reinigungsstufe eine sehr gute Alternative zur Ozonung dar. Während hierbei Pulveraktivkohle in einer Reihe verschiedener Verfahrensvarianten Anwendung findet, die vor allem in Baden-Württemberg bevorzugt eingesetzt werden, wird granuliert Aktivkohle nur in Filtern mit Festbett oder Wanderbett genutzt. Im Gegensatz zur Pulveraktivkohle, die i. d. R. in relativ kurzen Zeiträumen oder sogar kontinuierlich dem Prozess zugeführt und entnommen wird, erreichen GAK-Schüttungen Standzeiten von mehr als einem Jahr. Hierbei ist zunächst nicht auszuschließen, dass sich das toxikologische Potential des gereinigten Wassers mit steigender Laufzeit nachteilig verändern kann, wenn Verdrängungseffekte zwischen organischen Einzelstoffen auftreten und nicht erkannt werden, bzw. wenn die Aktivkohle nicht rechtzeitig ausgetauscht oder reaktiviert wird. Aus diesem Grund fokussiert das vorliegende Forschungsvorhaben ausschließlich die Effektivität und Filtratqualität von GAK-Festbettadsorbern.

Durch den Einsatz einer Biotestbatterie als Monitoringinstrument ergibt sich neben der rein chemischen Analytik organischer Einzelstoffe die Möglichkeit einer ganzheitlichen Betrachtung der Wasserqualität, analog zu einem Summenparameter. Des Weiteren sind die Kosten für diese Art der Überwachung vermutlich geringer als die umfassende chemische Spurenstoffanalytik, und zwar vor allem dann, wenn man eine große Palette an Stoffen analysieren möchte oder muss.

Mit diesem Projekt soll ein Beitrag geleistet werden, die Qualitätsziele, die aus der WRRL (2013) ableitbar sind, zu erreichen und die Belastung der gereinigten Abwässer - und damit auch der Oberflächenwässer - mit Spurenstoffen weitergehend zu reduzieren.

2. Ziel der Untersuchungen

Ziel des Projektes war es, bei der weitergehenden Abwasserreinigung einen Durchbruch von Spurenstoffgemischen durch Aktivkohlefilter (Festbettadsorber mit granuliert Aktivkohle, GAK) nachzuweisen, wobei der Durchbruch nicht auf der Basis von Einzelstoffkonzentrationen, sondern auf Basis einer Überschreitung toxischer Wirkschwellen für das Filtrat definiert wird. Dadurch soll eine schnelle Aussage über das toxische Verhalten des Filtrats möglich sein, so dass zeitnah auf Veränderungen der Wasserqualität im Ablauf einer 4. Reinigungsstufe reagiert werden kann. Eine Wirtschaftlichkeitsberechnung sollte dann die

Effektivität des Einsatzes der Biotestbatterie zum Monitoring derartiger Filter zusammenfassend bewerten. Außerdem sollte betrachtet werden, inwiefern die Ergebnisse der chemischen und biologischen Analytik eine Auswirkung auf die maximale Lauf- bzw. Standzeit von GAK-Chargen in Filtern haben und somit Rückwirkung auf die Kosten derartiger Verfahrensstufen haben können.

3. Anlagenbeschreibung

Kläranlage Rodenkirchen

Das Einzugsgebiet der Kläranlage Rodenkirchen umfasst die Stadtteile Rodenkirchen, Godorf, Meschenich, Konraderhöhe, Rondorf, Hahnwald, Sürth und Weiß. Die Kläranlage Rodenkirchen liegt im linksrheinischen Kölner Süden und ist mit einer Ausbaugröße lt. Planungsunterlagen aus dem Jahr 1989 von 88.000 EW (ELWAS-WEB) die zweitkleinste der fünf Kölner Kläranlagen. Die Kläranlage ist als Belebungsstufe mit Vor- und Nachklärung und anschließender Filtration ausgeführt.

Die Abwasserfiltration erfolgt in einem aufwärtsdurchströmten Filter mit sechs Filterzellen mit jeweils 40 m² Filterfläche. Im Zuge der Filtration erfolgten eine Restnitrifikation, ein Feststoffrückhalt, eine Oxidation des Rest-CSB sowie eine Phosphor-Fällung durch die Zugabe von Eisen(III)-chloridsulfat. Das gereinigte Abwasser wird abschließend in den Rhein eingeleitet.

In Abbildung 3-1 sind die Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber dargestellt. Die Konzentrationen der betrachteten Spurenstoffe unterscheiden sich im Mittel bis zu einer Größenordnung (vgl. 1H-Benzotriazol vs. Sulfamethoxazol). Höhere Konzentrationen von im Mittel größer 1.000 ng/L liegen im Zulauf der Adsorber für die Stoffe Diclofenac, Metoprolol, 4-Methylbenzotriazol und 1H-Benzotriazol vor. Die Stoffe Clarithromycin, Ibuprofen, N4-Sulfamethoxazol und Naproxen waren in mehreren Proben nicht nachweisbar, wie die untere Box (25 % Perzentil) des Boxplots bei diesen Stoffen zeigt (Abbildung 3-1).

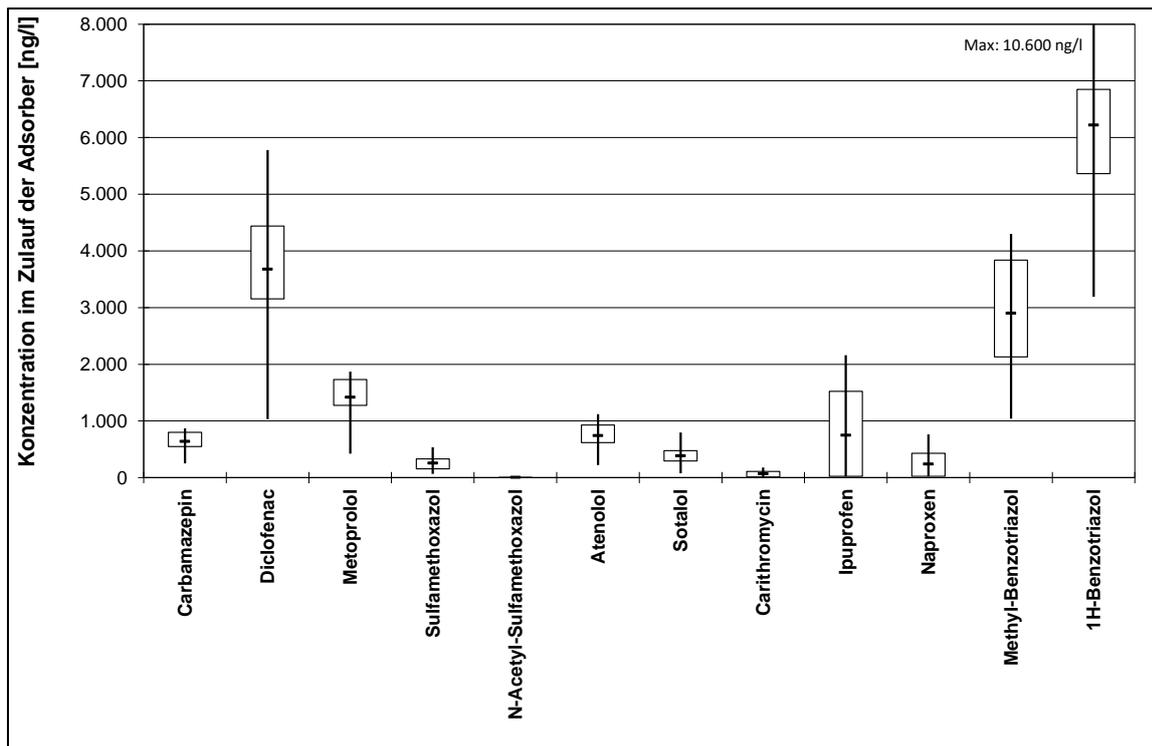


Abbildung 3-1 Spurenstoffkonzentration im Zulauf der Adsorber, KA Köln Rodenkirchen (25 % und 75 % Perzentile, Min, Max und Mittelwerte)

Kläranlage des Abwasserverbands Obere Lutter (AOL)

Die Kläranlage „AOL“ wird vom ostwestfälischen Abwasserverband Obere Lutter (AOL) betrieben und reinigt die Abwässer der Stadt Bielefeld (86 %) und der Stadt Gütersloh (14 %). Sie hat eine Ausbaugröße von 380.000 EW und eine Anschlussgröße von ca. 75.000 Einwohnern und 110.000 Einwohnergleichwerten. Bei Trockenwetter wird eine Abwassermenge von ca. 18.000 m³/Tag gereinigt. Das kommunale Klärwerk weist einen hohen industriellen Abwasseranteil von 65 % auf. Es ist eine zweistufige, mechanisch biologische Abwasserreinigungsanlage mit einer nachgeschalteten Festbett-denitrifikation und einer Flockungsfiltration (Typ BIOFOR). Die Flockungsfiltration besteht aus 10 Kammern mit jeweils 40 m² Filtrationsfläche. Das gereinigte Abwasser wird in die Obere Lutter, einem Nebenfluss der Ems, eingeleitet.

Auf der Kläranlage AOL wurden 24-h-Mischproben für die organische Spurenstoffanalytik vom Zulauf und den Abläufen der drei Adsorber GA3 bis GA5 entnommen. Die Zulaufkonzentrationen der untersuchten Spurenstoffe sind in Tabelle 3-1 mit Mittelwert, Median, Maximum, Minimum und Nachweisgrenze zusammengefasst. Besonders hoch war im Vergleich zu Befunden von anderen Klärwerken die Konzentration der Industrie- und Haushaltschemikalie Benzotriazol (1H-Benzotriazol) und ihres Metaboliten (4-Methylbenzotriazol).

Tabelle 3-1 Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber der KA AOL

Spurenstoff	arithm. Mittelw. [µg/l]	Median [µg/l]	Maximum [µg/l]	Minimum [µg/l]
Clarithromycin	0,230	0,19	0,520	0,100
N4-Sulfamethoxazol	0,038	0,06	0,070	<0,050
Sulfamethoxazol	0,346	0,36	0,510	0,220
Atenolol	0,150	0,13	0,190	0,120
Metoprolol	1,798	2,4	2,800	0,19
Sotalol	0,098	0,09	0,170	0,040
Diclofenac	2,080	1,84	2,920	1,420
Ibuprofen	0,126	0,11	0,24	0,05
Naproxen	0,284	0,3	0,480	0,080
Carbamazepin	1,010	0,980	1,500	0,430
1H-Benzotriazol	31,300	30,000	39,200	26,000
4-Methylbenzotriazol	21,700	21,700	36,300	10,400

Kläranlage Gütersloh Putzhagen

Das Hauptklärwerk Putzhagen der Stadt Gütersloh liegt am westlichen Stadtrand, hat eine Ausbaugröße von 150.600 EW und eine Anschlussgröße von 145.000 EW. Die Kläranlage besteht aus den üblichen Reinigungsstufen Vorklärung, Belebung, Nachklärung. Das biologisch gereinigte und in den Nachklärbecken weitgehend von Feststoffen befreite Abwasser fließt in die Flockungsfiltration, wo die restlichen Phosphorverbindungen entfernt werden. Das so gereinigte Abwasser wird in den Vorfluter Dalke, einen Nebenfluss der Ems eingeleitet.

Auf der Kläranlage Putzhagen wurden in regelmäßigen Abständen 72-h-Mischproben (zur Kompensation von Tagesganglinien) für die Spurenstoffanalytik entnommen. Die Zulaufkonzentrationen zu den Adsorbern der untersuchten Spurenstoffe sind in Tabelle 3-2 mit Mittelwert, Median, Maximum und Minimum zusammengefasst. Konnte ein Spurenstoff in einer Probe nicht nachgewiesen werden, so wurde zur Berechnung einer erzielten Eliminationsleistung seine halbe Nachweisgrenze angesetzt. Nullwerte bedeuten, dass der Stoff bereits im Zulauf des Adsorbers nicht nachweisbar war.

Tabelle 3-2 Statistische Kenngrößen der Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf der Adsorber der KA Gütersloh Putzhagen

Spurenstoff	arithm. Mittelw. [µg/l]	Median [µg/l]	Maximum [µg/l]	Minimum [µg/l]
Clarithromycin	0,179	0,125	0,500	0,060
N4-Sulfamethoxazol	0,050	0,06	0,070	< 0,050
Sulfamethoxazol	0,303	0,27	0,510	0,150
Atenolol	0,087	0,08	0,140	0,050
Metoprolol	0,531	0,23	1,400	< 0,010
Sotalol	0,230	0,23	0,310	0,170
Diclofenac	2,256	2,19	3,210	1,410
Ibuprofen	< 0,010	< 0,010	< 0,010	< 0,010
Naproxen	0,087	0,08	0,140	0,030
Carbamazepin	0,976	1,000	1,270	0,680
1H-Benzotriazol	16,411	12,200	39,300	4,700
4-Methylbenzotriazole	2,225	1,853	3,600	1,370

4. Übersicht über die verwendeten Biotestverfahren

In-vitro Tests (IWW)

Zur Bestimmung der allgemeinen Zellschädigung (MTT-Test) und zur östrogenen Aktivität (ER-CALUX) wurden T47Dluc-Zellen (humane Brustkrebszellen) verwendet. Die Zelllinie wurde in Dulbecco's Modified Eagle Medium: Nutrient Mixture F-12 (DMEM F12) mit 41 mL fötalem Kälberserum (FKS), 3 mL Gentamycin und 5 mL nicht-essenziellen Aminosäuren (MEM-NEAA) bei 37 °C, 5 % CO₂ und 95 % Luftfeuchte kultiviert.

T47Dluc Zellen sind gentechnisch veränderte humane Brustkrebszellen, die ein pEREtata-Luc Reportergen enthalten. Dadurch ist es im ER-CALUX Test möglich beim Auftreten von östrogen-aktiven Substanzen, nach entsprechender Rezeptorbindung an den Östrogenrezeptor α und β , ein messbares Lichtsignal zu erhalten. Der Test wurde in Anlehnung an die Vorschrift des Herstellers BioDetection Systems (Amsterdam, NL) durchgeführt.

Der umuC-Test wird mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* TA1535/pSK1002 durchgeführt und erfolgte in Anlehnung an die ISO 13829:2000-03 mit der Ausnahme, dass keine Verdünnungsstufen getestet wurden.

In-vivo Tests (ISA)

Der Algen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen, welche im Süßwasser leben (hier mit *Desmodesmus subspicatus*) wurde als Teil der Biotestbatterie nach DIN EN ISO 8692 (2012) und DIN 38412-33 (1991) zur Untersuchung der Toxizität durchgeführt. Die Alge hat als Primärproduzent eine wichtige Stelle im limnischen Nahrungsnetz und dient vielen Organismen als Nahrung. Der Test dauert 72 h und betrachtet somit nicht nur den Organismus selbst, sondern auch die Vermehrungsfähigkeit, so dass dieser als chronischer Test einzustufen ist.

Der Wachstumshemmtest mit der Wasserlinse *Lemna minor* wurde nach DIN EN ISO 20079 (2006) durchgeführt. Da Wasserlinsen durch Wasserinhaltsstoffe und Abwasser geschädigt werden können, dient *Lemna minor* als Modellorganismus für höhere Wasserpflanzen. Die daraus resultierende Wachstumshemmung wird auf Basis von mindestens zwei Beobachtungsparametern (Fronzzahl und Frondfäche) mit Hilfe definierter Berechnungsverfahren ermittelt.

Der akute Daphnien-Immobilisationstest wurde nach DIN EN ISO 6341 (2013) durchgeführt. Für diesen Test werden Süßwasserkrebse der Art *Daphnia magna Straus* eingesetzt, die aus einer drei bis vier Wochen alten Zucht stammen. Als Maß für die Toxizität von (Ab-)Wässern wird die Schwimmfähigkeit des Wasserfloh nach 24- und 48-stündiger Exposition gegenüber dem Schadstoff unter definierten Bedingungen bestimmt. Pro Ansatz wurden 4 Replikate mit je 5 Tieren getestet. Als Ergebnis wird die höchste Verdünnungsstufe (G-Wert, G_D) angegeben, bei der die Hemmung das erste Mal $\leq 90\%$ liegt. Der Index D steht für den Daphnien - Immobilisationstest.

Im akuten Leuchtbakterientest wird die Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission des lumineszierenden Bakteriums *Vibrio fischeri* nach DIN EN ISO 11348-1 (2009) bestimmt. Maßgebliches Testkriterium ist die Abnahme der Lumineszenz nach einer Expositionsdauer von 30 min. In diesem Zeitintervall können sich die Bakterien nicht vermehren, so dass dieser Test zu den akuten Testsystemen zählt.

Der chronische Leuchtbakterientest mit *Vibrio fischeri* nach DIN EN ISO 38412-37 (1999) betrachtet die Hemmung der Zellvermehrung nach 7 ± 1 h. In Kombination mit dem akuten Leuchtbakterientest erlaubt der Zellvermehrungshemmtest einen direkten Vergleich zwischen akuter und chronischer Toxizität bei Betrachtung verschiedener Endpunkte (Biolumineszenz und Wachstumshemmung).

5. Analytik der Spurenstoffelimination

Die Bestimmung der ausgewählten Arzneimittelwirkstoffe, Haushalts- und Industriechemikalien erfolgte am IWW mittels moderner Analysengeräte nach genormten Verfahren in der Wasserphase für die KA AOL und Putzhagen. Die für die einzelnen Spurenstoffe angewandten Normmethoden sind in Tabelle 5-1 aufgeführt

Die Normmethoden, einschließlich der Probenlagerung, wurden ebenfalls für die Proben der Schnellfiltertests (Kapitel 6) angewandt.

Tabelle 5-1 Methoden der Spurenstoffanalytik am IWW

Stoff	Stoffgruppe	Analytische Methode	Norm	Bestimmungsgrenze (µg/L)
Clarithromycin	Antibiotika	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,05
Sulfamethoxazol	Antibiotika	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,01
N4-Acetylsulfamethoxazol	Metabolit	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,05
Atenolol	Betablocker	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,01
Metoprolol	Betablocker	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,01
Sotalol	Betablocker	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,01
Diclofenac	Analgetikum	GC-MS ²	DIN EN ISO 15913 (DEV-F20)	0,01
Ibuprofen	Analgetikum	GC-MS ²	DIN EN ISO 15913 (DEV-F20)	0,01
Naproxen	Analgetikum	GC-MS ²	DIN EN ISO 15913 (DEV-F20)	0,01
Carbamazepin	Antikonvulsivum	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	DIN 38407-F47	0,01
1H-Benzotriazol	Korrosionsschutzmittel	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	analog DIN 38407-F47	0,002
4-Methylbenzotriazole	Korrosionsschutzmittel	LC-MS/MS ¹ nach Direktinjektion	analog DIN 38407-F47	0,002

¹ Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrische Detektion

² Gaschromatographie mit massenspektrometrischer Detektion

Für die Bestimmung der verschiedenen Mikroschadstoffe der halbtechnischen Kläranlage Rodenkirchen wurde nach Anreicherung (Autotrace SPE Workstation, Fa. Thermo Fisher Scientific) und Clean-up die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie gekoppelt mit der Massenspektrometrie (HPLC-MSⁿ, LTQ Orbitrap LC/MS-System, Fa. Thermo Fisher Scientific) angewandt. Die Ionisierung erfolgte je nach Untersuchungsgruppe mit negativer oder positiver APC Ionisierung (Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck). Die Probenvorbereitung und analytischen Details sind dem Anhang des Abschlussberichtes zu entnehmen. Die Analytik umfasste ebenfalls die in Tabelle 5-1 gelisteten Spurenstoffe.

6. Schnellfiltertests

Zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts wurden Schnellfiltertests im Labormaßstab mit dotiertem Modellwasser (Trinkwasser) und biologisch gereinigtem Abwasser der KA Putzhagen durchgeführt. Für die Schnellfiltertests (SFT) wurde die Anlage in einen Anlagencontainer mit einem integrierten Vorlagenbehälter platziert. Der Aufbau und die Steuerung der Kleinsäulenschnellfiltertestanlage werden in der folgenden Abbildung 6-1 veranschaulicht.

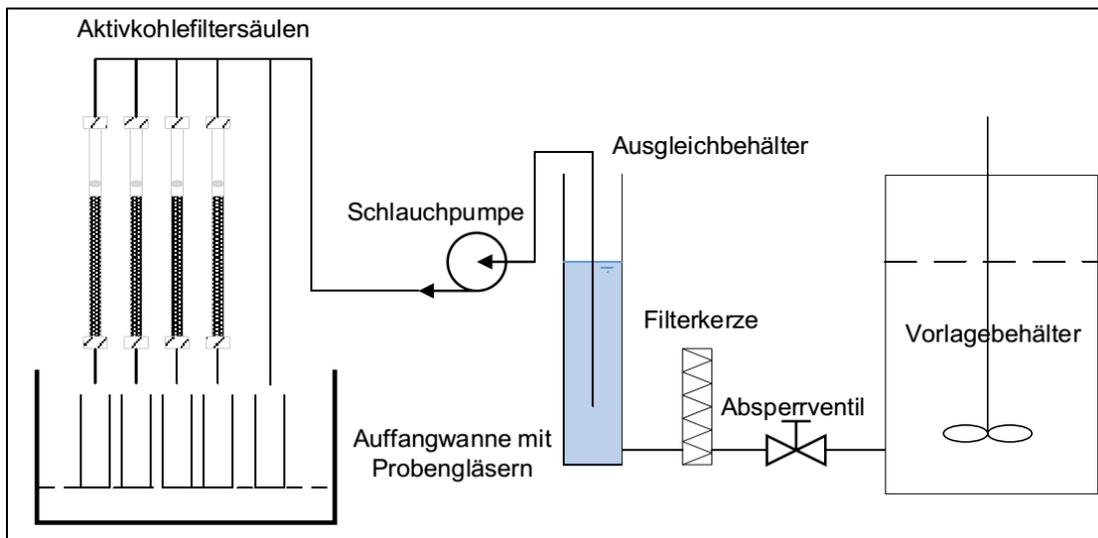


Abbildung 6-1 Aufbau der Versuchsanlage für die Schnellfiltertests

Für die Ermittlung der Stoffkonzentrationen von Diclofenac und 1H-Benzotriazol wurde eine simultane UV-Zweikomponentenanalyse angewendet. Die Methode eignet sich für eine schnelle Konzentrationsbestimmung von organischen Stoffen wie Pharmaka in großen Versuchsreihen im ppm-Bereich. Für die Analyse der photometrischen Daten wurde ein UV-1650 PC Photometer mit einer 1 cm Küvette der Firma Shimadzu verwendet. Da sich bei Mehrstoffgemischen die Extinktionen bei den ausgewählten Wellenlängen additiv verhalten, wurden zunächst nach der Ermittlung der optimalen Wellenlängen, die Extinktionsanteile von Diclofenac und 1H-Benzotriazol bei 220 und 250 nm bestimmt und damit dann Konzentrationen der Stoffe ermittelt.

7. Ergebnisse der chemischen und biologischen Analytik

Groß- und halbtechnische Anlagen

Auf der Kläranlage Rodenkirchen wurden zwei halbtechnische Adsorber parallel betrieben, um die beiden unterschiedlichen GAK, AquaSorb 5000 und Hydrffin AR, gleichzeitig auf deren Eignung zu untersuchen. Zur Spurenstoffanalytik wurden Stichproben entnommen. Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere

Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien zeigte Adsorber 1, (AquaSorb 5000), die bessere Eliminationsleistung vergleichend zur GAK Hydraffin AR. Eine verminderte Elimination mit fortschreitenden Bettvolumina konnte nur für einzelne Spurenstoffe wie z.B. Sulfamethoxazol, Clarithromycin und Metoprolol nachgewiesen werden. Eine negative Elimination konnte nur für Ibuprofen gegen Ende der Laufzeit beider Adsorber bei ca. 16.000 Bettvolumina festgestellt werden und insgesamt nur bei 2 von 12 Proben über die gesamte Laufzeit. Bei Ibuprofen zeigten sich jedoch keine konsistenten Werte, da die Konzentrationen im Zulauf des Adsorbers bereits auf einem sehr niedrigen Niveau lagen. Zudem ist Ibuprofen gut biologisch abbaubar, wodurch vermutlich die rechnerisch negativen Eliminationen durch Rückbildung der Substanz im Filter zu Stande kommen. Die Ursache dieses Effekts lässt sich nicht abschließend klären. Im Allgemeinen erzielte AquaSorb 5000 die besseren Eliminationsleistungen.

Weder für den Ablauf der Nachklärung, noch für den Ablauf der Aktivkohle-Adsorber der Kläranlage Rodenkirchen konnten Wirkpotentiale für die untersuchten Organismen/Zelllinien gefunden werden. Lediglich Einzelbefunde auf einzellige Primärproduzenten (Algen) und Süßwasserkrebse (Daphnien) konnten nachgewiesen werden. Aus ökotoxikologischer Sicht können die Adsorber weiter betrieben werden.

Auf der KA AOL waren Unterschiede bezüglich der Eliminationsleistung der einzelnen Adsorber (AquaSorb 5000) aufgrund gleicher Zulauf- und Betriebsbedingungen nicht zu erwarten. Für die organische Spurenstoffanalytik wurden 24-h-Mischproben entnommen. Besonders hoch, im Vergleich zu Befunden von anderen Klärwerken, waren die Konzentrationen der Industrie- und Haushaltschemikalien (1H-Benzotriazol und seines Metaboliten 4-Methylbenzotriazol). Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien nahm mit fortschreitenden Bettvolumina die Elimination kontinuierlich ab. Eine Desorption konnte für die Substanzen N4-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen aufgezeigt werden.

Die Phytotoxizität bei Primärproduzenten (Algen und Wasserlinsen) konnte für den Ablauf der Nachklärung der Kläranlage AOL bestimmt werden. Diese Effekte wurden durch die Adsorber verringert, jedoch nicht vollständig eliminiert. Andere getestete Organismen/Zelllinien wurden durch das Abwasser nicht beeinträchtigt. In diesem Fall zeigt sich, dass Aktivkohle potenzielle Toxizität im Abwasser reduzieren kann und somit einen positiven Einfluss auf die Biozönose im Vorfluter hat.

Auf der Kläranlage Putzhagen wurden in regelmäßigen Abständen 72-h-Mischproben (zur Kompensation von Tagesganglinien) für die Spurenstoffanalytik entnommen. Bezüglich der Spurenstoffelimination konnten keine Unterschiede zwischen reaktiverter und frischer Kohle

des Typs Hydrarffin AR in beiden Großadsorbern festgestellt werden. Im Unterschied zu den beiden anderen KA Rodenkirchen und AOL wurde in Putzhagen zudem ein Kleinadsorber mit Frischkohle des gleichen GAK-Typs betrieben, um den Einfluss einer höheren Filtergeschwindigkeit bzw. geringerer Leerbettkontaktzeiten untersuchen zu können. Für Sulfamethoxazol ist die Elimination mit fortschreitenden BV beider Großadsorber rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol und Clarithromycin war sie schon von Beginn an nur mäßig gut. Die Elimination von Diclofenac und Naproxen ist in den beiden Großadsorbern bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes mit mehr als 20.000 BV sehr gut und langzeitstabil. 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol sind gut wasserlöslich und schwer abbaubar. Dennoch gelang ein effektiver Rückhalt dieser beiden Spurenstoffe bis zu einem durchgesetzten Bettvolumen von ca. 17.000 m³ Wasser / m³ Aktivkohle in beiden Großadsorbern. Erst danach ist eine leicht abnehmende Tendenz zu erkennen. Die Eliminationsergebnisse für alle untersuchten Leitsubstanzen fallen im Kleinadsorber im Vergleich zu den Großadsorbern deutlich schlechter aus.

Auch für den Ablauf der Nachklärung der Kläranlage Putzhagen waren die Primärproduzenten (Algen und Wasserlinsen) die empfindlichsten Organismen der Biotestbatterie, so dass in 4 von 15 Proben eine Phytotoxizität nachgewiesen werden konnte. Wie schon bei der Kläranlage AOL wurde auch hier eine Verringerung der Toxizität durch die Adsorber festgestellt.

Insgesamt wurden in den Zuläufen und Filtraten 108 Wasserproben mittels 9 unterschiedlicher biologischer Prüfverfahren untersucht. Dabei konnten biologische Wirkpotentiale nur in 12 Proben detektiert werden.

Schnellfiltertests

Zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts wurden Schnellfiltertests mit einem Modellwasser (Aachener Trinkwasser) und einem kommunalen Abwasser mit dotierten Konzentrationen von 1H-Benzotriazol und Diclofenac (je $c_0 = 400$ mg/L) durchgeführt. Die Spurenstoffe wurden gleichzeitig und nacheinander in den Zulauf der Schnellfiltersäulen dotiert, um einen Chromatographieeffekt zu erkennen.

Bei den Versuchen mit Modellwasser konnte bei gleichzeitiger Dotierung von 1H-Benzotriazol und Diclofenac keine Desorption von einem der Stoffe gemessen werden. Bei einer aufeinanderfolgenden Dosierung der beiden Stoffe war es hingegen möglich den jeweils anderen Stoff, abhängig von der GAK und dem Stoff, anteilmäßig zu verdrängen. Für die ökotoxikologischen Tests, die bei den Schnellfiltertests verwendet wurden, kann festgehalten werden, dass anhand der Wirkpotentiale kein Unterschied bezüglich des Rückhaltevermögens beider Aktivkohlen festgestellt werden konnte. Der in der chemischen Analytik beobachtete Chromatographieeffekt konnte trotz der hochkonzentrierten und somit biologisch wirksamen

Substanzen anhand der Ergebnisse der beiden Biotests wider Erwarten nicht dargestellt werden.

Bei den durchgeführten Schnellfiltertests mit biologisch gereinigtem Abwasser mit zwei verschiedenen GAK und jeweils doppelter Versuchsdurchführung konnte im Betrachtungszeitraum – anders als beim Modellwasser – keine Desorption von Diclofenac (1H-Benzotriazol wurde nicht untersucht) beobachtet werden. Bei den mit Abwasser vorbeladenen Säulen wurde – im Vergleich zu den Versuchen mit Modellwasser – nur etwa 1/3 der Masse des Diclofenac an die GAK adsorbiert, was sich durch eine vorherige Beladung mit DOC (gelöstem organischen Kohlenstoff) des realen Abwassers erklären lässt. Jedoch war selbst eine geringfügige Desorption des Diclofenac von den Säulen mit realem Abwasser nicht messbar. Bei den SFT mit Abwasser konnte kein Chromatographieeffekt mit den Biotests detektiert werden. Auch ein Trend zu steigender Toxizität mit steigenden Bettvolumina ist nicht zu erkennen und die Biotests sind somit nicht als Monitoringinstrument für die gewählten Leitsubstanzen einsetzbar.

8. Statistik

Das eigentliche Ziel, eine Korrelation zwischen den chemischen und biologischen Ergebnissen zu generieren, war aufgrund der wenigen biologischen Wirkpotentiale nicht möglich. Die chemischen und anlagenspezifischen Daten konnten dennoch genutzt werden, um die im Projekt erhobenen Daten im Kontext verschiedener Fragestellungen zu analysieren und die Rohdaten in bildlicher Form darzustellen. So zeigen die Ergebnisse der multivariaten Statistik, dass diese Methoden in der Lage sind, Hypothesen zu generieren, Zusammenhänge sichtbar zu machen und zu quantifizieren. Eine ähnlich übersichtliche Darstellung der Gesamtdatenlage ist mit Hilfe von paarweisen Betrachtungen von Einzelvariablen sehr viel zeitaufwändiger und nur unzureichend möglich. Eine ergänzende univariate Analyse ausgewählter Variablen ist sinnvoll, um die Aussagen der multivariaten Analyse zu verifizieren.

Mit Hilfe der Statistik wurden Korrelationen unterschiedlicher Variablen überprüft. Darunter fallen die Anlagenvariablen (Rodenkirchen, AOL, Putzhagen), das Bettvolumen (BV) und die Aktivkohleeigenschaften (Hydraffin, AquaSorb, mit zusätzlicher Unterteilung in Frischkohle, einmal- bzw. zweimal-Reaktivat).

In der Hauptkomponentenanalyse (PCA) wird die Anzahl der zu betrachtenden Variablen reduziert, so dass eine Musterextraktion stattfindet. Dadurch fließen jene Variablen in die Korrelationsanalyse ein, die für dieses Muster den aussagekräftigsten Informationsgehalt aufweisen. Die Redundanzanalyse (RDA) ist eine Erweiterung der PCA um weitere externe Größen. Diese linearen Methoden setzen eine Normalverteilung der Daten voraus. Dahingegen sind generalisierte Modelle (GAM, GLM) nicht zwangsläufig auf eine

Normalverteilung angewiesen. Mit Hilfe der generalisierten Modelle werden somit flexible Anpassungen möglich, die auch nicht-lineare Abhängigkeiten von Variablen aufdecken können.

Die PCA der absoluten Spurenstoffkonzentrationen zeigt, wie sich die Anlagen bezüglich des Belastungsmusters unterscheiden. In der Analyse sind zwei Hauptfaktoren zu erkennen: 1. Einfluss des Reinigungsschritts, 2. Unterschiede in Kläranlagen. Die PCA hat ergeben, dass sich das Spurenstoffspektrum der drei Kläranlagen (KA) im Zulauf der Adsorber voneinander unterscheidet, wobei sich die KA Putzhagen und AOL mehr ähneln als der KA Rodenkirchen. Die Abläufe der Adsorber der drei Kläranlagen unterscheiden sich insgesamt weniger deutlich voneinander, zeigen jedoch große Unterschiede zu den jeweiligen Zuläufen der Kläranlagen.

Die RDA der absoluten Elimination erklärt das Spurenstoffspektrum im Ablauf der Adsorber mit Hilfe der Aktivkohleeigenschaften und der Bettvolumina. Nur im Fall, dass hohe Spurenstoffkonzentrationen im Zulauf zum Adsorber gemessen wurden, können auch hohe absolute Eliminationen auftreten. Die relative Elimination hingegen beschreibt das Verhältnis zwischen der Spurenstoffkonzentration im Zu- und Ablauf der Adsorber, wodurch zurückgehaltene Konzentrationsanteile ermittelt werden. Mittels RDA der absoluten Elimination konnten starke Korrelationen zwischen den Anlagenvariablen und der Eliminationsrate für bestimmte Spurenstoffe erkannt werden. Besonders groß ist die Korrelation in der KA AOL für 4-Methylbenzotriazol, in Rodenkirchen für Ibuprofen, Atenolol, Diclofenac, Sotalol, Metoprolol und Naproxen sowie in Putzhagen für Clarithromycin, 1H-Benzotriazol, N4-Acetylsulfamethoxazol und Carbamazepin. Die starken Korrelationen resultieren u.a. aus den anlagenspezifischen Belastungsmustern in den Zuläufen der Adsorber.

Um das Durchbruchverhalten der einzelnen Spurenstoffe in unterschiedlichen Adsorbern zu beschreiben, wurde mit relativen Filtratkonzentrationen eine RDA durchgeführt, die ein solches Verhalten mit Hilfe der Anlagenvariablen, der Aktivkohleeigenschaften und des durchgesetzten Bettvolumens erklärt. Für die KA Putzhagen und Rodenkirchen gibt es keinen deutlichen Zusammenhang zwischen Durchbruch und BV, so dass die RDA der relativen Konzentration nur für die KA AOL möglich war. Eine Abhängigkeit war für Sulfamethoxazol, N4-Acetylsulfamethoxazol, Carbamazepin, Clarithromycin und Metoprolol sichtbar. Der Durchbruch der Spurenstoffe Diclofenac, 1H-Benzotriazol und Sotalol ist hingegen größtenteils unabhängig vom BV.

Zur besseren Beurteilung der Adsorbereffektivität (inkl. ggf. stattfindender Stoffverdrängung ins Filtrat) wurden die Daten der RDA transformiert. Mit zunehmendem BV nimmt die Effektivität der Adsorber ab, die folgende Spurenstoffe zurückzuhalten: Diclofenac, Sulfamethoxazol, 1H-Benzotriazol, Sotalol, 4-Methylbenzotriazol, Carbamazepin und

Naproxen. Diese Reduktion der Effektivität ist bei Anwendung der RDA mit transformierten Daten in allen KA zu beobachten. Vor allem am Standort der KA AOL scheint die Effektivität häufig reduziert und mit großen Bettvolumina korreliert zu sein. Für die Spurenstoffe N4-Acetylsulfamethoxazol, Atenolol und Metoprolol ist ein Verlust der Eliminationsleistung mit ansteigendem BV jedoch nicht zu erkennen.

Um zu ermitteln, ob die lineare Regression des BV und der Spurenstoffkonzentration ein angemessenes statistisches Modell zur Vorhersage der Adsorbereffektivität darstellt, wurde für die Substanzen Diclofenac und 1H-Benzotriazol das generalisierte Modell (GAM) angewandt. Darüber hinaus wurde untersucht, ob sich die gewählten Aktivkohleeigenschaften in Abhängigkeit des BV und der Spurenstoffkonzentration maßgeblich unterscheiden. Die Ergebnisse legen nahe, dass für Anlagen mit ausreichender Adsorbereffektivität (Elimination > 80 %) eine lineare Korrelation ein angemessenes Modell zur Vorhersage des Abklingens der Adsorbereffektivität mit dem durchgesetzten Bettvolumen darstellt. Diese kann z.B. mit Hilfe von Generalisierten Linearen Modellen (GLM) oder der Partial Least Squares Regression (PLS) realisiert werden. Generell werden von den Regressionsmodellen nur geringfügige Unterschiede in den vorhergesagten Eliminationsleistungen zwischen den unterschiedlich eingesetzten Aktivkohletypen in den drei Anlagen vorausgesagt. Einzig in der KA AOL fallen diese Unterschiede etwas größer aus, jedoch ist hier die vorhergesagte Adsorbereffektivität auch bereits deutlich reduziert.

9. Wirtschaftlichkeitsberechnungen

Um die ökonomischen Konsequenzen einer angepassten Monitoring-Strategie für Kläranlagenbetreiber abschätzen zu können, wurden Wirtschaftlichkeitsberechnungen für die KA Putzhagen und AOL durchgeführt. Bereits aus Vorgängerprojekten, u.a. zur Kläranlage AOL, ist bekannt, dass sich die Betriebskosten der Adsorptionsstufe maßgeblich aus den drei Kostengruppen Personalkosten (inkl. Laborkosten zur monatlichen Untersuchung der Standardparameter), Energiekosten und den spezifischen Kosten der Frischkohlebeschaffung bzw. der Aktivkohlereaktivierung zusammensetzen. Im Vergleich zu den übrigen Jahreskostenbestandteilen der Aktivkohlefiltration fallen diese anteilig stark ins Gewicht (Pinnekamp, Beier et al. 2009). Weitere Betriebskostenbestandteile, wie Kapital-, Wartungs- und Versicherungskosten oder Einsparungen in der Abwasserabgabe haben nur einen sehr geringen Anteil an den Jahreskosten und werden im Folgenden deshalb auch nicht weiter berücksichtigt (Alt and Kuhlmann 2013).

Da die Anzahl der Bettvolumina die Standzeit und die Betriebskosten bestimmen und somit wesentlicher Kostentreiber bei GAK-Anlagen sind (Herbst & Ante 2015), können die Betriebskosten der Aktivkohlefiltration durch eine Reduzierung des Aktivkohleinsatzes

wesentlich gesenkt werden. Da die Herstellung und Regeneration von Aktivkohle mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist, kommt der Minimierung der eingesetzten Menge an Aktivkohle aber auch aus Umweltgründen eine große Relevanz zu.

Im Fall der KA Putzhagen belaufen sich die spezifischen Betriebskosten der Aktivkohlefiltration in Summe auf etwa 8 bis 10 Cent/m³ aufbereitetes Abwasser. Der Großteil (71-85 %) der spezifischen Kosten wird dabei in Übereinstimmung mit bisherigen Erhebungen von den Kosten zur Beschaffung bzw. Reaktivierung der Aktivkohle verursacht. Die Beschaffungskosten von Hydriffin AR liegen für die KA Putzhagen bei 417 €/m³. Werden die einzelnen Filter jedoch nicht gleichzeitig, sondern versetzt in Betrieb genommen, lassen sich die erzielbaren Bettvolumina bis zum Erreichen des Grenzkriteriums c/c_0 deutlich erhöhen. Auf die spezifischen Betriebskosten wirkt dies unmittelbar kostensenkend.

Im Fall der KA AOL ist aus vorangegangenen Projekten bekannt, dass die Betriebskosten der Adsorptionsstufe vor dem Hintergrund der relativ kleinen Investitionskosten zum Umbau der Filterzellen und dem damit verbundenen geringen Kapitaldienst eine dominante Rolle spielen. Die spezifischen Kostensätze wurden sowohl für einen kontinuierlichen Betrieb als auch einen diskontinuierlichen (intermittierenden) Betrieb der Filter an nur fünf Tagen in der Woche kalkuliert. Im Ergebnis liegen die spezifischen Bruttobetriebskosten sowohl im kontinuierlichen als auch im intermittierenden Betrieb mit 10 bis 15 Cent/m³ weit über den erhobenen Kostendaten von Herbst and Ante (2015). Der Anteil der GAK-Kosten macht bei allen Varianten mit mehr als 63 % den größten Teil aus.

Begleitend zur üblichen Analytik wurde im Rahmen dieses Projektes die Biotestbatterie zur Gewährleistung einer effizienten Datenerhebung nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“ erstellt. Das bedeutet, dass der YES-Assay erst durchgeführt wurde, wenn östrogene Aktivitäten im ER-CALUX ermittelt wurden. Der p53-CALUX kam erst zum Einsatz, wenn mittels umuC-Test genotoxische Effekte ermittelt werden. Der Wasserlinsen-Wachstumshemmtest wurde nur durchgeführt, wenn Effekte im Algen-Wachstumshemmtest auftreten und der Fischeitest wird erst durchgeführt, wenn positive Effekte sowohl im Algen-Wachstumshemmtest als auch im Daphnien-Immobilisationstest, Leuchtbakterientest und Zellvermehrungshemmtest auftreten.

Bei näherer Betrachtung der Kostenbestandteile der Biotestbatterie wird deutlich, dass der Lemna-Wachstumstest bereits die Hälfte der Gesamtkosten der Biotestbatterie verursacht. Überträgt man die ermittelten Kosten der Biotestbatterie auf die beiden Fallstudien, Kläranlage Putzhagen und AOL, so erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie in beiden Fallstudien um weitere 0,7 bis 0,9 Cent/m³. Wird der kostenintensive Lemna-Wachstumshemmtest im Rahmen des Monitoring nur selten oder gar nicht benötigt, lassen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie für beide Fallstudien halbieren (0,3 bis 0,4 Cent/m³).

10. Relevanz der erzielten Ergebnisse für die Wasserversorgung

Sinn und Nutzen der 4. Reinigungsstufe mit granulierter Aktivkohle ist die Reduzierung der Fracht organischer Mikroverunreinigungen in Kläranlagenabläufen, da diese hinsichtlich vieler Stoffe maßgebliche Punktquellen für Flüsse und Oberflächengewässer darstellen. Damit soll einerseits eine entsprechende Belastung für deren aquatisches Ökosystem vermindert werden, andererseits soll eine Entlastung der Rohwässer für die Trinkwasserversorgung in solchen Regionen erzielt werden, in denen hierzu anteilig oder ganz Oberflächenwasser aus Talsperren oder aus Flüssen (nach Uferfiltration oder Grundwasseranreicherung) zum Einsatz kommt, da Grundwässer aufgrund hydrogeologischer Randbedingungen nicht in ausreichender Menge zur Verfügung stehen. Als Beispiel möge die Wasserversorgung entlang der Ruhr oder in Teilen entlang der Ems dienen. Für die Leistungsanforderung an die Trinkwasseraufbereitung ergibt sich damit eine Entlastung und für die Trinkwasserqualität ein Zugewinn.

Die Erreichung beider genannten Ziele hätte jedoch Einbuße erfahren, wenn im Rahmen dieses Projektes zumindest temporär Toxizitätseffekte im Filtrat der Aktivkohleadsorber nachweisbar gewesen wären. Die in einem Festbettverfahren mit GAK stattfindende Konkurrenz von einer enormen Vielfalt an einzelnen organischen Spurenstoffen, die über denjenigen Anteil, der wasserchemisch nachgewiesen wird, erheblich hinausgeht, lässt eine Reihe von Fragen zu Effekten einer Stoffverdrängung aus Adsorptionsprozessen offen. Mit den Ergebnissen der hier eingesetzten toxikologisch basierten Methoden, die eine integrale Bewertung der Proben zulässt, wurde nun aber nachgewiesen, dass diese Stoffverdrängung keine öko- oder humantoxikologische Relevanz besitzt.

Diese Feststellung hat insofern Bedeutung, da bei der Trinkwasseraufbereitung und der Abwasserbehandlung zum überwiegenden Teil Verfahren eingesetzt werden, die auf analogen Wirkmechanismen beruhen: Adsorption mittels Aktivkohle sowie Transformation mittels Oxidation (in der Praxis nahezu ausschließlich mittels Ozonung). Stoffe, die sich der Elimination mittels Adsorptionsverfahren bei der Abwasserbehandlung entziehen, weisen bei der Adsorption im Rahmen einer Trinkwasseraufbereitung ein analog schlechtes Adsorptionsverhalten auf und sind eine entsprechende Herausforderung. Daher hat die folgende Feststellung insbesondere für die Trinkwasseraufbereitung eine besondere Relevanz.

Beim praktischen Einsatz von Filtern mit GAK zur weitergehenden Abwasserbehandlung werden zwar schlecht adsorbierbare Einzelstoffe wie z. B. das Röntgenkontrastmittel Amidotrizoesäure im Zuge des zeitlichen Beladungsfortschritts der GAK bis in das Filtrat verdrängt, jedoch:

- tragen bei Parallelschaltung von Einzelfiltern einer entsprechenden Verfahrensstufe mit einem Zeitversatz der jeweils durchgesetzten Bettvolumina Mischungseffekte im Sammelfiltrat dazu bei, dass einzelne Stoffdurchbrüche eine hohe Verdünnung mit unbelasteten Filtraten erfahren, und
- selbst für die hier untersuchten Einzelfiltrate keine öko- oder humantoxikologischen Effekte infolge Stoffdurchbruch nachgewiesen werden konnten.

11. Fazit

Mit allen in den Kläranlagen eingesetzten Aufbereitungsverfahren, die granuliert Aktivkohle (GAK) als Adsorbens nutzen, war eine sehr effektive Verminderung von organischen Spurenstoffen möglich.

Die eingesetzten Aktivkohlen, Hydriffin AR und AquaSorb 5000, verfügten über unterschiedliche Eliminationsleistungen. Für alle ausgewählten Leitsubstanzen der Gruppe der Antibiotika und Betablocker, der Gruppe andere Humanpharmaka und der Gruppe Haushalts- und Industriechemikalien der KA Rodenkirchen zeigte der mit AquaSorb 5000 bestückte Adsorber die bessere Eliminationsleistung vergleichend zur GAK Hydriffin AR.

Auf der KA AOL nahm für alle ausgewählten Leitsubstanzen mit fortschreitenden Bettvolumina (BV) die Elimination kontinuierlich ab. Eine Desorption konnte für die Substanzen N4-Sulfamethoxazol, Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen aufgezeigt werden.

Auf der KA Putzhagen war für Sulfamethoxazol die Elimination mit fortschreitenden BV beider Großadsorber rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol und Clarithromycin war sie schon von Beginn an nur mäßig gut. Die Elimination von Diclofenac und Naproxen war in den beiden Großadsorbern bis zum Ende des Untersuchungszeitraumes mit mehr als 20.000 BV sehr gut und langzeitstabil. 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol sind gut wasserlöslich und schwer abbaubar. Dennoch gelang ein effektiver Rückhalt dieser beiden Spurenstoffe bis zu einem durchgesetzten Bettvolumen von ca. 17.000 m³ Wasser / m³ Aktivkohle in beiden Großadsorbern. Somit ist eine pauschale Aussage darüber, welche der eingesetzten GAK als „die Beste“ anzusehen ist, nur schwer möglich. In einem vergangenen Vergleich beider Kohletypen auf der KA Putzhagen wurde sich, speziell ausgerichtet auf den Betrieb dieser Kläranlage, für die Bestückung der Adsorber mit Hydriffin AR entschieden. Generell sollte jedoch eine anlagenspezifische Kostenkalkulation durchgeführt werden.

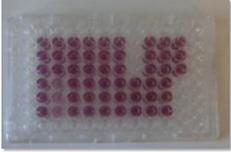
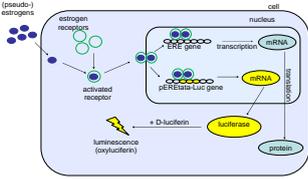
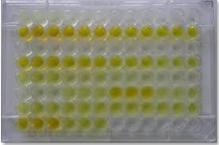
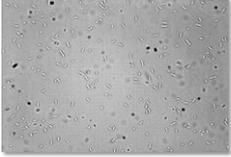
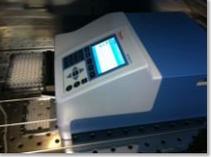
Die Ergebnisse zeigen, dass verschiedene Einzelsubstanzen nach z.T. unterschiedlichen BV aus chemischer Sicht durchgebrochen sind. Diese im Spurenstoffbereich nachgewiesenen Konzentrationen reichten jedoch nur im Einzelfall aus, um eine öko-toxikologische Wirkung hervorzurufen. Die biologischen Untersuchungen verdeutlichen, dass Primärproduzenten

empfindlich auf die Abwasserinhaltsstoffe im Zu- und Ablauf der GAK-Filter reagieren. Da sich bereits in den durchgeführten Algen- und Wasserlinsentests deutliche Unterschiede zwischen den Organismen gezeigt haben, ist zu empfehlen weitere Pflanzentests zu betrachten.

Makrophyten wie *Myriophyllum sp.* (Tausendblatt) oder *Glyceria maxima* (Wasserschwade), welche für die Pflanzenschutzmittelregulation in Gesprächen sind, könnten eventuell noch sensitiver reagieren und als Monitoringinstrument geeignet sein (Fraunhofer IME 2012).

Zur Ermittlung genotoxischer Wirkungen sollte zudem die Untersuchung von angereicherten Proben in Betracht gezogen werden. Die Nachweisgrenze des ER-CALUX ist mit 0,7 ng EEQ/L sensitiv genug, um östrogene Wirkpotentiale über die native Probe zu erfassen. Die gewählte Biotestbatterie (Tabelle 11-1) umfasste organismische Biotestverfahren, wie sie bereits in der Abwasserprüfung eingesetzt werden und entspricht dem Vorschlag einer modularen Biotestbatterie für das aquatische Umweltmonitoring von (Schmidt 2018). Trotz prinzipieller Eignung der eingesetzten Biotestbatterie bezogen auf die gewählten Endpunkte kann festgehalten werden, dass im Langzeitbetrieb von Aktivkohleadsorbern chemische Parameter vor biologisch wirksamen Aktivitäten durchbrechen. Somit ist aufgrund der deutlich niedrigeren Nachweisgrenzen die Analytik chemischer Parameter zur Kontrolle von GAK-Filtern derzeit noch die Überwachungsmethode der Wahl.

Tabelle 11-1 Fließschema der verwendeten Biotests von der zellulären Ebene bis hin zu Destruenten

Biotestbatterie			
 Zelluläre Ebene	 MTT-Assay	 ER-CALUX	 umuC-Assay
 Primärproduzenten	 Algen		 Wasserlinsen (optional)
 Destruenten	 Leuchtbakterien (akut und chronisch)		
Primärkonsumenten	 Daphnien		

Kriterien zur Bewertung des Durchbruchs chemischer Parameter werden aktuell unterschiedlich angelegt, bezüglich des Stoffspektrums und der einzuhaltenden Ablaufkonzentrationen. Hier besteht noch Abstimmungsbedarf von Seiten der Behörden beispielsweise zur Festlegung von Grenzwerten oder hinsichtlich der Frage von ggf. vorhandenen Mischungstoxizitäten.

Durch den Einsatz von Schnellfiltertests zur weitergehenden Untersuchung eines möglichen Chromatographieeffekts konnte ein anderes Verhalten eines Zweistoffgemisches von Spurenstoffen im Modellwasser (Aachener Trinkwasser) im Vergleich zu einem mit kommunalem Abwasser vorbeladenen Adsorber aufgezeigt werden. Durch den Einsatz der Biotests ließ sich keine erhöhte Toxizität mit steigenden Bettvolumina feststellen. Aus diesen Gründen sind der Daphnien-Immobilisationstest (akut) und der Leuchtbakterientest (akut) nicht als Monitoringinstrument für die beiden ausgewählten Substanzen in den Schnellfiltertests (1H-Benzotriazol und Diclofenac) geeignet.

Mit Hilfe verschiedener statistischer Analysen wurden die mittels chemischer Analytik beobachteten Unterschiede in der Spurenstoffelimination bestätigt. So konnte aufgezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Spurenstoffbelastung im Ablauf Nachklärung der KA Putzhagen und AOL ähnlich ist, sich aber deutlich von der KA Rodenkirchen abgrenzt. Dieser Unterschied kann abschließend nicht geklärt werden, da als Ursachen unter anderem die Struktur des Einzugsgebiets, der Fremdwasseranteil, der Anteil kommunalen und industriellen Abwassers sowie regional geprägte Verschreibungspraxen der niedergelassenen Ärzte in Betracht gezogen werden können. Für Kläranlagen mit ausreichender Adsorbereffektivität ($> 0,8$) stellt die lineare Korrelation ein angemessenes Modell zur Vorhersage der Adsorbereffektivität aus dem durchgesetzten Bettvolumen dar. Diese kann z.B. mit Hilfe von Generalisierten Linearen Modellen (GLM) oder der Partial Least Squares Regression (PLS) realisiert werden. Da hier insgesamt nur wenige Wirkungen in den durchgeführten biologischen Testverfahren auftraten, war der Datensatz nicht aussagekräftig genug, um einen Zusammenhang zwischen den biologischen und chemischen Messdaten darzustellen.

Zur Wirtschaftlichkeitsbetrachtung wurden, unter Annahme eines einheitlichen spezifischen Personalkostensatzes sowie einem spezifischen Energiekostensatz, fixe Personalkostenbestandteile für Administration (Bestellung/Abrechnung) und Laboranalytik sowie von der Anzahl der GAK-Wechsel abhängige, variable Personal-, Energie- und Aktivkohlekostenbestandteile für unterschiedliche Betriebsszenarien der Filterstufen auf den beiden Kläranlagen AOL und Putzhagen bestimmt. Im Ergebnis liegen die spezifischen Betriebskosten der GAK-Filtration auf der KA Putzhagen bei 8 bis 10 Cent/m³ aufbereitetes Wasser und die spezifischen Bruttobetriebskosten auf der KA AOL für alle berechneten Varianten bei 10 bis 15 Cent/m³ aufbereitetes Abwasser. Da die Herstellung und Regeneration von Aktivkohle mit einem beträchtlichen Energieaufwand verbunden ist, kommt der Minimierung der eingesetzten Menge an Aktivkohle aber auch aus Umweltgründen eine große Relevanz zu. Basierend auf der Annahme einer monatlichen Überprüfung von 24 h-Mischproben aus dem Sammelfiltrat der fünf umgerüsteten Filterkammern der KA AOL sowie der zwei umgerüsteten Filterkammern auf der KA Putzhagen erhöhen sich die spezifischen Monitoringkosten bei monatlicher Anwendung der Biotestbatterie in beiden Fallstudien um 0,7 bis 0,9 Cent/m³ aufbereitetes Abwasser.

Aufgrund der erhöhten Kosten und der fehlenden öko-toxikologischen Effekte im Ablauf der GAK-Adsorber lässt sich die Installation der Biotestbatterie zur Überwachung der beiden untersuchten KA-Abläufe derzeit nicht rechtfertigen. Sollte sie dennoch zur Anwendung kommen, wäre insbesondere die Notwendigkeit des kostenintensiven Lemna-Wachstumshemmtest zu hinterfragen. Es empfiehlt sich eine zweistufige Anwendung nach dem „Wenn-Dann-Prinzip“, sofern der Lemna-Wachstumstest auf der nachgelagerten Ebene liegen kann und somit anzunehmen ist, dass er nicht für alle Probenentnahmen durchgeführt

werden muss. Hierdurch ließen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie bestenfalls halbieren.

Die Erkenntnis aus diesem Projekt zeigte auf, dass Biotestbatterien flexibel je nach Zusammensetzung des Abwassers gestaltet werden müssen und, dass für die biologische Analytik angereicherte Proben eingesetzt werden sollten, um die Wirkpotenziale ermitteln zu können. Eine allgemeine Empfehlung, welche Tests einzusetzen und ökonomisch vertretbar sind, kann nicht abgeleitet werden. Weiterer Forschungsbedarf besteht zudem in der Erarbeitung niedrigerer Nachweisgrenzen in den Biotests, wie dies beispielsweise mit dem ER-CALUX gelungen ist. Mit der Reduzierung der bislang umfangreichen Einzelstoffanalytik auf ausgewählte Parameter und der Ergänzung der wirkungsbezogenen Analytik könnte ein ganzheitlicher Ansatz nach dem Vorsorgeprinzip ohne erhebliche Kostenerhöhung durchgeführt werden.

12. Literatur

Alt, K. and S. Kuhlmann (2013). "Energiebedarf und Kosten der Spurenstoffelimination." Vortrag im Rahmen des DWA Praxisseminar Obere Lutter am 03. Juli 2013.

Bergmann, A., R. Fohrmann, et al. (2011). Zusammenstellung von Monitoringdaten zu Umweltkonzentrationen von Arzneimitteln, Umweltbundesamt.

DIN 38407-47:2015-07 (- Entwurf). Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gemeinsam erfassbare Stoffgruppen (Gruppe F) - Teil 47: Bestimmung ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe und weiterer organischer Stoffe in Wasser und Abwasser - Verfahren mittels Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie und massenspektrometrischer Detektion (HPLC-MS/MS oder -HRMS) nach Direktinjektion (F 47).

DIN 38412-33:1991-03 "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L); Bestimmung der nicht giftigen Wirkung von Abwasser gegenüber Grünalgen (Scenedesmus-Chlorophyll-Fluoreszenztest) über Verdünnungsstufen (L 33)."

DIN 38412-37:1999-04 "Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) - Teil 37: Bestimmung der Hemmwirkung von Wasser auf das Wachstum von Bakterien (Photobacterium phosphoreum; Zellvermehrungs-Hemmtest) (L 37)."

DIN EN ISO 6341:2013-01 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von Daphnia magna Straus (Cladocera, Crustacea) - Akuter Toxizitäts-Test (ISO 6341:2012)." Deutsche Fassung EN ISO 6341:2012.

DIN EN ISO 8692:2012-06 "Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (ISO 8692:2012)." Deutsche Fassung EN ISO 8692:2012.

DIN EN ISO 11348-1:2009-05 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von Vibrio fischeri (Leuchtbakterientest) - Teil 1: Verfahren mit frisch gezüchteten Bakterien (ISO 11348-1:2007)." Deutsche Fassung EN ISO 11348-1:2008.

DIN EN ISO 15913:2003-05 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von ausgewählten Phenoxyalkancarbonsäure-Herbiziden, einschließlich Bentazon und Hydroxynitrilen mittels Gaschromatographie und massenspektrometrischer Detektion nach Fest-Flüssig-Extraktion und Derivatisierung (ISO 15913:2000)." Deutsche Fassung EN ISO 15913:2003.

DIN EN ISO 20079:2006-12 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der toxischen Wirkung von Wasserinhaltsstoffen und Abwasser gegenüber Wasserlinsen (Lemna minor) - Wasserlinsen-Wachstumshemmtest (ISO 20079:2005)." Deutsche Fassung EN ISO 20079:2006.

ELWAS-WEB "<http://www.elwasweb.nrw.de/elwas-web/index.jsf#> (Stand: 05.05.2017)."

Fraunhofer IME (2012). "Aquatische Makrophytentests unter der neuen Pflanzenschutzmittelregulation." Jahresbericht 2011/2012: S.78-79.

Herbst, H. and S. Ante (2015). "Kostenfaktor 4. Reinigungsstufe." Vortrag im Rahmen des Landeskongress des BWK Landesverbandes NRW e. V. am 23. April 2015.

ISO 13829:2000-03 "Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des erbgutverändernden Potentials in Wasser und Abwasser mittels umu-Test."

Loos, R., R. Carvalho, et al. (2013). "EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents." Water research **47**(17): 6475-6487.

Pinnekamp, J., S. Beier, et al. (2009). "Kurzbericht zum Forschungsvorhaben „Eliminierung von Spurenstoffen aus Krankenhausabwässern mit Membrantechnik und weitergehenden Behandlungsverfahren – Pilotprojekt Kreiskrankenhaus Waldbröl“." (AZ IV – 9 – 042 1B4 0020), Aachen, im Juli 2009.

Schmidt, T. C. (2018). "Recent trends in water analysis triggering future monitoring of organic micropollutants." Analytical and bioanalytical chemistry **410**(17): 3933-3941.

Stalter, D., A. Magdeburg, et al. (2011). "Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity." Water research **45**(3): 1015-1024.

Triebskorn, R. (2015). Der Fußabdruck des Menschen im Wasser. In: Triebskorn, R., Wertheimer, J (2015). Wasser als Quelle des Lebens: Eine multidisziplinäre Annäherung, Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 207-223.

WRRL – Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG): "Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (ABl. Nr. L 327 vom 22/12/2000 S. 0001 – 0073)."