


Projektsteckbrief		Ministerium für Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen	
Förderprogramm	Ressourceneffiziente Abwasserbeseitigung NRW – Förderbereich 6 Forschungs- und Entwicklungsprojekte in der Abwasserbeseitigung		
Antragstitel	„Erprobung einer Biotestbatterie zum Monitoring der Spurenstoffadsorption mit Aktivkohle bei der weitergehenden Abwasserreinigung (BioMon)“		
Laufzeit	01.10.2014 – 30.06.2017		
Bewilligungsempfänger		Ansprechpartner	
IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gGmbH		Dr. Anne Simon	
Institut für Siedlungswasserwirtschaft der RWTH Aachen		Telefon: 0208 40303-363 a.simon@iww-online.de	
Zielsetzung und Anlass des Vorhabens			
<p>Mit diesem Projekt soll ein Beitrag geleistet werden, die Qualitätsziele, die aus der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) ableitbar sind, zu erreichen und die Belastung der gereinigten Abwässer - und damit auch der Oberflächenwässer - mit Spurenstoffen weitergehend zu reduzieren. 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.</p> <p>Somit lag das Ziel des Projekts bei dem Nachweis eines Durchbruchs von Spurenstoffgemischen durch Aktivkohlefilter (Festbettadsorber mit granulierter Aktivkohle, GAK). Dieser Durchbruch sollte, neben der Bestimmung von Einzelstoffkonzentrationen, insbesondere auf Basis einer Überschreitung toxischer Wirkschwellen für das Filtrat definiert werden. Dies erlaubt eine schnelle Aussage über das toxische Verhalten des Filtrats, so dass zeitnah auf Veränderungen der Wasserqualität im Ablauf einer 4. Reinigungsstufe reagiert werden kann. Zur Erkennung eventueller Kausalitäten wurden die Ergebnisse der chemischen und biologischen Analytik mittels statistischer Verfahren ausgewertet. 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.</p>			
Projektdurchführung			
Drei Kläranlagen (KA) wurden in die Untersuchungen einbezogen:			
<ol style="list-style-type: none"> (1) KA Rodenkirchen mit einer Ausbaugröße von 88.000 EW (ELWAS-WEB) und zwei parallel betriebenen Adsorbern, die mit unterschiedlichen GAK (AquaSorb 5000 und Hydraffin AR) bestückt waren. Die Stichproben wurden im gemeinsamen Zulauf der Adsorber, an den Mittelabgriffen (nur zu Beginn des Projekts) und an den Abläufen der Adsorber entnommen. (2) KA des ostwestfälischen Abwasserverbands Obere Lutter (AOL) mit 380.000 EW (hoher Industrieanteil) und drei parallel geschalteten Adsorbern mit Einfach- und Zweifach-Reaktivat der Sorte AquaSorb 5000. Zur chemischen und biologischen Analytik wurden 24-h-Mischproben im gemeinsamen Zulauf und in den Abläufen der Adsorber genommen. (3) KA Gütersloh-Putzhagen mit einer Ausbaugröße von 150.600 EW und zwei GAK-Großadsorbern (einer bestückt mit Frischkohle, der andere mit Reaktivat des Typs Hydraffin AR) und einem Kleinadsorber mit Frischkohle des Typs Hydraffin AR, um den Einfluss einer höheren Filtergeschwindigkeit bzw. geringerer Leerbettkontaktzeiten untersuchen zu können. Zur Kompensation von Tagesganglinien wurden 72-Mischproben im gemeinsamen Zulauf und den Abläufen der Adsorber genommen. 			
<p>Zur Ermittlung verschiedener toxikologischer Parameter wurden drei humantoxikologische und fünf ökotoxikologische Tests eingesetzt. Die humantoxikologischen Parameter umfassten hierbei die allgemeine Schädigung von Zellen (MTT-Test), das östrogene Wirkpotential (ER-CALUX Reportergerüsttest) und das gentoxische Potential (<i>umuC</i> Test mit und ohne metabolische Aktivität). Der Nachweis phytotoxischer Wirkpotentiale in Umweltproben erfolgte mittels Algen-Wachstumshemmtest und Wachstumshemmtest mit der Wasserlinse <i>Lemna minor</i>. Zur Beurteilung der Umweltrelevanz eines Schadstoffs in Gewässern wurde der Daphnientest durchgeführt. Zur Erfassung der bakteriellen Leuchtintensität dient <i>Aliivibrio fischeri</i> als Modellorganismus für die Biolumineszenz und repräsentiert die Destruenten (Zersetzer organischer Materialien). In Kombination mit dem akuten Leuchtbakterientest erlaubt der Zellvermehrungshemmtest einen direkten Vergleich zwischen akuter und chronischer Toxizität bei Betrachtung verschiedener Endpunkte (Biolumineszenz und Wachstumshemmung).</p> <p>Zusätzlich zu den biologischen Testverfahren erfolgte eine Untersuchung einzelner anorganischer Parameter sowie eine begleitende Analytik etablierter Leitparameter (Clarithromycin, Sulfamethoxazol, N4-Acetylsulfamethoxazol, Atenolol, Metoprolol, Sotalol, Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen, Carbamazepin, 1H-Benzotriazol, 4-Methylbenzotriazole) für organische Spurenstoffparameter kommunaler Kläranlagen.</p>			
Wesentliche Ergebnisse			
<p>Die Ergebnisse der Spurenstoffanalytik haben gezeigt, dass die erzielbare Reinigungsleistung mit GAK sehr unterschiedlich ausfallen kann, was insbesondere auf die organische Hintergrundmatrix, gemessen als DOC, im Abwasser zurückgeführt wird.</p> <p>Im Wesentlichen können die Ergebnisse des chemischen Monitorings für die drei untersuchten KA folgendermaßen zusammengefasst werden:</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) Auf der KA Rodenkirchen wurde mit der GAK-Sorte AquaSorb 5000 für alle ausgewählten Leitsubstanzen eine bessere Eliminationsleistung erreicht als mit der etwas kostengünstigeren GAK Hydraffin AR. Sehr gute Eliminationsgrade fast über die gesamte Versuchslaufzeit hinweg waren für die Stoffe Atenolol, Metoprolol, Sotalol, Carbamazepin, Diclofenac, 1H-Benzotriazol 			

und 4-Methylbenzotriazol zu verzeichnen. Die Adsorbierbarkeit von Sulfamethoxazol war mit fortschreitender GAK-Standzeit rückläufig. Die Spurenstoffe Clarithromycin, Ibuprofen, N4-Sulfamethoxazol und Naproxen konnten im Zulauf der Adsorber teilweise nicht nachgewiesen werden.

- (2) Der Zulauf der KA AOL ist gekennzeichnet durch eine relativ hohe industrielle Belastung, die sich in den Konzentrationen der Industrie- und Haushaltschemikalie 1H-Benzotriazol und seinem Metaboliten 4-Methylbenzotriazol und einem hohen CSB und DOC widerspiegelt. In den drei untersuchten Adsorbern ist die GAK AquaSorb 5000 im Einsatz, allerdings mit zwei unterschiedlichen Anzahlen an absolvierten Reaktivierungen (ein- und zweifach). Der Eliminationsgrad aller Leitsubstanzen nahm in beiden Adsorbern mit fortschreitenden Bettvolumina (m^3 Wasser / m^3 GAK) kontinuierlich ab, wobei signifikante Unterschiede bezüglich der Eliminationsleistung der Adsorber aufgrund gleicher Zulauf- und Betriebsbedingungen auch nicht zu erwarten war. Es traten nach hohen Durchsätzen zeitweise deutliche Desorptionseffekte im GAK-Bett auf mit Konzentrationsüberhöhungen in den Filtraten für N4-Sulfamethoxazol und Sulfamethoxazol, Diclofenac, Ibuprofen und Naproxen.
- (3) Auf der KA Putzhagen, deren Adsorber die GAK-Sorte Hydriffin AR enthielten, war für Sulfamethoxazol die Elimination mit fortschreitenden Laufzeit der Adsorber rückläufig und für N4-Sulfamethoxazol sowie Clarithromycin 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 Bettvolumina sehr gut und langzeitstabil, während sie für 1H-Benzotriazol und 4-Methylbenzotriazol ab einem Bettvolumen von ca. 17.000 leicht rückläufig war.

Obwohl die Ergebnisse des chemischen Monitorings zum Teil sehr unterschiedlich ausfielen mit teilweise relativ hohen Spurenstoffkonzentrationen, trat sowohl im Zulauf als auch im Ablauf der Adsorber nur selten ein ökotoxikologischer Effekt auf. Die Überschreitungen der Wirkschwellen für einzellige Primärproduzenten (Algen), Süßwasserkrebse (Daphnien) und Primärproduzenten (Wasserlinsen) erwiesen sich als Einzelbefunde und führten nicht zu einer verschlechterten Einstufung der Wasserqualität an den jeweiligen Kläranlagenabläufen. 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.

Mit Hilfe verschiedener statistischer Analysen wurden die mittels chemischer Analytik beobachteten Unterschiede in der Spurenstoffelimination bestätigt. Zum Einsatz kamen verschiedene multivariate Methoden wie die Korrespondenzanalyse (DCA), die Hauptkomponentenanalyse (PCA), die Redundanzanalyse (RDA) und Generalisierte Additive Modelle (GAM), um Zusammenhänge zwischen einer Vielzahl von einflussnehmenden Parametern (Spurenstoffart, Kläranlage, frischer/reaktiver Aktivkohletyp; durchgesetztes Bettvolumen) herauszuarbeiten. So konnte aufgezeigt werden, dass die Zusammensetzung der Spurenstoffbelastung im Ablauf der Nachklärung der KA Putzhagen und der AOL ähnlich ist, sich aber deutlich von der KA Rodenkirchen unterscheidet. Die gleiche Aussage ergab sich auch für die Filtrate der Adsorber. Ursachen für diesen Unterschied können unter anderem in der Struktur des Einzugsgebiets, dem Fremdwasseranteil, dem Anteil kommunalen und industriellen Abwassers sowie regional geprägten Verschreibungspraxen der niedergelassenen Ärzte liegen. Es zeigen sich außerdem deutliche Unterschiede zwischen den Aktivkohletypen sowie zwischen dem Einsatz von Frischkohle und Reaktivat. Dagegen konnte kein signifikanter Zusammenhang zwischen den biologischen Positivbefunden mit Hinweis auf eine spezifische Toxizität und den chemischen Messdaten festgestellt werden.

Die spezifischen Betriebskosten der Aktivkohlefiltration liegen auf der KA Putzhagen bei 8-10 Cent/ m^3 und auf der KA des AOL bei 9-10 Cent/ m^3 Wasser. Der Großteil davon wird von den Kosten zur Beschaffung bzw. Reaktivierung der Aktivkohle verursacht.

Bei stringent monatlicher Anwendung der Biotestbatterie würden sich die spezifischen Monitoringkosten um 4,4 bis 4,7 Cent/ m^3 für die Kläranlage AOL und um 0,5 bis 1,4 Cent/ m^3 für die Kläranlage Putzhagen erhöhen (auf der KA Putzhagen werden mehr m^3 Abwasser pro Monat aufbereitet als beim AOL).

Aufgrund dieser vergleichsweise hohen Kosten und der fehlenden öko-toxikologischen Effekte im Ablauf der GAK-Adsorber lässt sich die Installation der Biotestbatterie zur Überwachung von kommunalen KA-Abläufen 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. Ohne diesen ließen sich die spezifischen Kosten der Biotestbatterie halbieren.

Maßnahmen zum Wissenstransfer

Publikationen/Tagungsbeiträge:

- Korrespondenz Abwasser (in Vorbereitung)
- IWW-Journal (in Vorbereitung)
- IWW-Homepage
- ToxBBox-Symposium Aachen 2015 mit Posterbeitrag
- BioDetectors Conference 2017 mit Posterbeitrag
- Wasser GDCh 2017 mit Posterbeitrag

Fazit / Erkenntnisse für die Zukunft

Aufgrund der geringen Anzahl an Überschreitungen öko-toxikologischer Effektniveaus war es nicht möglich, eine beispielhafte Monitoringstrategie mit hoher Aussagekraft zu entwickeln. Obwohl mit der untersuchten breit angelegten Biotestbatterie kein Durchbruch einzelner Spurenstoffe durch die Aktivkohlefilter abgebildet werden konnte, wurde dennoch gezeigt, dass der nach einer Adsorptionsstufe noch verbleibende Spurenstoff-Eintrag an den drei untersuchten Standorten in die Vorfluter als nicht akut toxisch für die aquatische Umwelt angesehen werden kann.

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.