



Dissertation

OZONUNG VON KLÄRANLAGENABLAUF ZUR WEITERGEHENDEN ABWASSERREINIGUNG

EFFLUENT OZONATION FOR ADVANCED WASTEWATER TREATMENT

ausgeführt zum Zwecke der Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der technischen Wissenschaft
eingereicht an der Technischen Universität Wien Fakultät für Bauingenieurwesen
von

Dipl.-Ing. Heidemarie Schaar
Matrikelnummer 9640334
Novaragasse 17/28
1020 Wien

Gutachter: Prof. Dipl.-Ing. Dr. Helmut Kroiss
TU Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und
Abfallwirtschaft
Karlsplatz 13
1040 Wien

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel
TU Berlin
Institut für Technischen Umweltschutz
Straße des 17. Juni 135
10623 Berlin

Ein Blinder wird in ein neues Dorf gebracht. Da geht er herum mit seinem weißen Stock, und nach einigen Tagen oder Wochen kennt er sich recht gut aus in dem Dorf und kann zuversichtlich spazierengehen. Die Frage ist nun, was hat er gelernt? Man würde sagen, jetzt kennt er das Dorf. Aber das Dorf kennt er nicht, er weiß nur, wo er gehen kann, ohne an Hindernisse anzustoßen.

Heinz von Foerster und Ernst von Glasersfeld,
Wie wir uns erfinden

Es ist die Wirklichkeit, welche die Möglichkeiten weckt, und nichts wäre so verkehrt, wie das zu leugnen. Trotzdem werden es in der Summe oder im Durchschnitt immer die gleichen Möglichkeiten bleiben, die sich wiederholen, so lange bis ein Mensch kommt, dem eine wirkliche Sache nicht mehr bedeutet als eine gedachte. Er ist es, der den neuen Möglichkeiten erst ihren Sinn und ihre Bestimmung gibt, und er erweckt sie. [...] Da seine Ideen, soweit sie nicht müßige Hirngespinnste bedeuten, nichts als noch nicht geborene Wirklichkeiten sind, hat natürlich auch er Wirklichkeitssinn; aber es ist ein Sinn für die mögliche Wirklichkeit und kommt viel langsamer ans Ziel als der den meisten Menschen eignende Sinn für ihre wirklichen Möglichkeiten.

Robert Musil,
Der Mann ohne Eigenschaften

Kurzfassung

Organische Spurenstoffe sind ubiquitär in der aquatischen Umwelt vorhanden. Da Kläranlagen für bestimmte Substanzgruppen, wie z. B. Arzneimittelwirkstoffe, einen relevanten Eintragspfad darstellen, wird die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung mittlerweile in Wissenschaft, Technik und Politik diskutiert. Die Ozonung von Kläranlagenablauf und Aktivkohleanwendung sind zwei Verfahren, die aufgrund ihres Potentials zur Spurenstoffentfernung im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung untersucht werden. Im Rahmen des Projektes KomOzon wurden Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung für nach dem Stand der Technik gereinigtes Abwasser (Nitrifikation/Denitrifikation) durchgeführt. Neben der Spurenstoffentfernung und der Inaktivierung von Bakterien, Viren und Protozoen wurde die Entstehung unerwünschter Transformations- bzw. Oxidationsnebenprodukte indirekt über Toxizitätstests untersucht und der Einfluss auf Abwasserparameter ermittelt. Dafür wurden Messkampagnen mit spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,6 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC durchgeführt. Ergebnisse der Spurenstoffelimination zeigen, dass die Substanzen in Abhängigkeit von ihren Geschwindigkeitskonstanten oxidiert werden. Während Ozon selektiv mit Verbindungen reagiert, die eine hohe Elektronendichte aufweisen, reagieren parallel dazu gebildete OH-Radikale unselektiv mit Wasserinhaltsstoffen, weshalb sie für die Elimination von ozonrefraktären Substanzen relevant sind. Carbamazepin und Diclofenac sind Indikatorsubstanzen für die Erfolgskontrolle einer Ozonung mit hoher Ozonreaktivität. Beide wurden bei allen Kampagnen bis über 99 % entfernt. Bezafibrat als Indikator für moderat reagierende Substanzen wurde zwischen 76 und 87 % eliminiert. Dies ist in überwiegendem Maß (Literaturwerte ≥ 75 %) auf OH-Radikalreaktionen zurückzuführen.

Mittels standardisierter aquatischer Ökotoxizitätstests mit Grünalgen, Daphnien und Fischeiern konnte in keiner der untersuchten Proben eine toxische Wirkung detektiert werden. Die endokrine Wirkung wurde In vitro und In vivo (21-Tage-Fish-Screening-Assay) untersucht. Eine spezifische Ozonzehrung von 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC resultierte in einem Rückgang der estrogenen Bindungsaktivität um ca. 97 %, während die androgene Wirkung weniger stark abnahm (51 ± 11 %). In vivo Tests konnten in exponierten Fischen weder vor noch nach der Ozonung eine hormonelle Wirkung bzw. eine induzierte Veränderung an Leber oder Gonaden nachweisen. In keiner Messkampagne wurde ein Anstieg der Gentoxizität durch die Ozonung detektiert. Viren waren am sensibelsten gegenüber Ozon (Reduktion um 5 Log-Stufen), gefolgt von *E. coli* (2,2 - 2,5 Log-Stufen) und Enterokokken (1,3 - 2,2 Log-Stufen). Durch die Reduktion der beiden Indikatororganismen der europäischen Badegewässerrichtlinie konnte die Einhaltung des ausgezeichneten Zustandes für Binnengewässer im Mittel eingehalten werden. Aerobe Sporen von *Bacillus subtilis* als Testsubstanz für Protozoen wurden nicht entfernt.

Der Umbau der organischen Abwassermatrix hatte keinen Einfluss auf den DOC, führte jedoch zu einer Erhöhung der biologischen Abbaubarkeit, gemessen als BSB₅. Im untersuchten Bereich (0,6 - 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC) stieg der BSB₅ linear an und bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC betrug der Anstieg 13 %. Die Oxidation der Huminstofffraktion, die im Abwasser für die UV-Absorption und die gelbliche Färbung verantwortlich ist, führte bei 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC zu einer mittleren Reduktion des SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ um 39 bzw. 58 %. Spezifische Betriebskosten wurden je nach Kläranlagengröße mit 1,7 bis 5,7 € pro EW und Jahr abgeschätzt, was einem Anteil von 10 - 17 % der Betriebskosten für die Abwasserreinigung entspricht. Der zusätzliche Energieverbrauch für Ozonerzeugung und -eintrag liegt bei 18 - 20 %, kann sich durch die Zulaufbeschickung jedoch verdoppeln.

Abstract

Trace organic compounds (TrOCs) can be found ubiquitously in the aquatic environment. Wastewater treatment plants represent the major pathway to the aquatic ecosystem for specific compounds, as for example pharmaceuticals. This is a widely discussed issue in science, technology and politics. Ozonation and activated carbon application are two processes that have been investigated due to their high potential for TrOCs removal. The research project KomOzon dealt with pilot-scale ozonation of effluent from a wastewater treatment plant operated with nitrification and denitrification. The pilot study investigated TrOC removal, inactivation of bacteria, viruses and protozoa, the generation of unwanted transformation and oxidation by-products by the application of toxicity tests, and the impact on wastewater parameters. Sampling campaigns with specific ozone consumptions ranging from 0.6 to 1.1 g O₃ g⁻¹ DOC were conducted.

Results on the TrOC removal revealed an elimination in accordance to the substance-specific rate constants. While ozone selectively reacts with compounds with a high electron density, OH-radicals are hardly selective towards their reaction partners, which makes them important for the oxidation of ozone refractory TrOCs. Carbamazepine and Diclofenac are indicator substances with a high reactivity, applied for the evaluation of effluent ozonation. Both were eliminated by more than 99 %. Bezafibrate is an indicator substance that moderately reacts with ozone. It was eliminated by 76 to 87 %, which can be attributed to the indirect reaction by ≥ 75 % (literature value).

Standardised ecotoxicity tests with green algae, daphnids and fish eggs revealed no toxic effects in the investigated samples. Endocrine activity was studied in vitro and in vivo (21-day fish screening assay). A specific ozone consumption of 0.6 - 0.7 g O₃ g⁻¹ DOC resulted in a decrease of estrogenic activity by approx. 97 % while androgenic activity decreased by 51 $\pm$ 11 %. Neither before nor after ozonation adverse effects on liver or gonads of fish were detected by in vivo testing. With regard to genotoxic activity no increase was observed after ozonation. Virus inactivation was most effective (5 log units), followed by *E. coli* (2.2 - 2.5 log units) and enterococci (1.3 - 2.2 log units). The reduction of the two bacteria indicator organisms of the European bathing water directive resulted in the compliance with the good quality for inland waters. Aerobic spores of *Bacillus subtilis* as surrogate parameter for protozoa, however, were not removed.

The transformation of the effluent organic matter had no impact on the DOC while it resulted in an increase of the biological degradability, measured as BOD₅. Between 0.6 and 1.1 g O₃ g⁻¹ DOC the BOD₅ increased linearly amounting to 13 % at 0.65 g O₃ g⁻¹ DOC. Humic substances are responsible for the UV-absorption and the yellowish colour of effluent. The oxidation of humic substances lead to a 39 % reduction of the SAC₂₅₄ and a 58 % reduction of the SAC₄₃₆ at 0.6 - 0.7 g O₃ g⁻¹ DOC.

Depending on the treatment plant size the yearly operating costs were estimated to be between 1.7 and 5.7 € per p. e. which is equivalent to an increase in the operating costs for conventional wastewater treatment (Austrian benchmarking data) by 10 - 17 %. The additional energy consumption for ozone generation and transfer amounted to 18 - 20 %. However, full-scale experiments demonstrated that the consumed energy can be doubled if energy is needed for influent pumping.

Danksagung

Ich danke meinen Lehrern. Namentlich möchte ich jene nennen, die meine Zeit an der TU Wien geprägt haben, nämlich Prof. Helmut Kroiss, Karl Svoldal und Norbert Kreuzinger.

Prof. Martin Jekel danke ich für die Möglichkeit des Aufenthalts am Fachgebiet Wasserreinigung der TU Berlin von Jänner bis März 2010. Uwe Hübner danke ich für die fachlichen Diskussionen währenddessen und danach.

Gedankt sei dem Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft für die Förderung des Projektes KomOzon (Projektnummer A601819).

Bei meiner Familie, vor allem meiner Mutter, und bei meinem Freund bedanke ich mich für die immerwährende Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	I
Abstract	II
Danksagung	III
Inhaltsverzeichnis	IV
Abkürzungsverzeichnis	VII
Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeiner Hintergrund	1
1.2 Weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung	1
1.3 Zielsetzung und Fragestellungen	5
1.4 Aufbau der Arbeit	5
2 Material und Methoden	6
2.1 Analytik der Abwasserparameter	6
2.1.1 Traditionelle Abwasserparameter	6
2.1.2 SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆	6
2.2 Bromid- und Bromatuntersuchung	7
2.3 Pilotanlage	7
2.3.1 Versuchsstandort und untersuchtes Abwasser	7
2.3.2 Versuchsaufbau	8
2.3.3 Messeinrichtungen	10
2.3.4 Untersuchung der Hydraulik in der Pilotanlage	11
2.4 Pilotversuche	11
2.4.1 Versuchseinstellungen	11
2.4.2 Probenahme	13
2.5 Ermittlung der Spurenstoffelimination	14
2.5.1 Analytierte Spurenstoffe und Auswahlkriterien	14
2.5.2 Berechnungskonvention für die Spurenstoffelimination	17
2.6 Gentoxizitätstests	17
2.6.1 Ames-Test	18
2.6.2 Mikrokerntest	19
2.6.3 Comet-Assay	19
2.7 Untersuchung der Ökotoxizität	20
2.7.1 Mikrobiotests	20
2.7.2 Enzymimmunoassays	21
2.7.3 21-Tage Fish-Screening-Assay	21
2.8 Mikrobielle Inaktivierung	22
2.8.1 Zudosierung von Testorganismen	22
2.8.2 Mikrobiologische Analysen	23
2.8.3 Ergänzende mikrobiologische Untersuchungen	23

3	Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf.....	24
3.1	Reaktionsmechanismen.....	24
3.1.1	Direkte Ozonreaktion.....	24
3.1.2	Indirekte Ozonreaktion über OH-Radikale	25
3.2	Ozonreaktive funktionelle Gruppen	26
3.2.1	Olefinische Kohlenstoffdoppelbindungen.....	27
3.2.2	Aktivierte aromatische Verbindungen	27
3.2.3	Amine	29
3.3	Einflussfaktoren für das Oxidationsverhalten	30
3.3.1	Temperatur.....	30
3.3.2	pH-Wert.....	31
3.3.3	Carbonathärte	32
3.3.4	Organische Abwassermatrix.....	33
3.3.5	Anorganische Abwasserparameter.....	35
3.3.6	Ozondosis	35
3.3.7	Advanced oxidation durch Zugabe von Wasserstoffperoxid.....	36
3.4	Charakterisierung des Oxidationsverhaltens	37
3.5	Transformations- und Oxidationsnebenprodukte.....	42
3.5.1	Bromat.....	44
3.5.2	NDMA.....	46
3.6	Synopsis – Bedeutung der theoretischen Grundlagen für den praktischen Einsatz	47
4	Ergebnisse und Diskussion	50
4.1	Tracerversuche	50
4.2	Spurenstoffentfernung.....	51
4.3	Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die Gentoxizität	58
4.3.1	Ergebnisse des Ames-Tests.....	58
4.3.2	Ergebnisse des Mikrokerntests.....	62
4.3.3	Ergebnisse des Comet-Assays.....	62
4.4	Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die aquatische Ökotoxizität	64
4.4.1	Ergebnisse der Mikrobiotests.....	64
4.4.2	Ergebnisse der Enzymimmunoassays	65
4.4.3	Ergebnisse des 21-Tage-Fish-Screening-Assays	66
4.5	Mikrobielle Inaktivierung.....	67
4.6	Einfluss auf Abwasserparameter.....	71
4.6.1	DOC und CSB	71
4.6.2	BSB ₅	71
4.6.3	SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆	72
4.7	Bromatbildung.....	73
4.8	Aspekte für eine betriebliche Umsetzung	74
4.8.1	Steuerung und Regelung der Ozonung	74
4.8.2	Nachbehandlung	76

5	Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung	78
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	82
7	Literatur	87
8	Anhang.....	99

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
Ab-R1	Ablauf Reaktor 1 (Ozoneintragsbehälter)
Ab-R2	Ablauf Reaktor 2, entspricht dem Ablauf der Pilotanlage
Abk	Abkürzung
Abs	Absorption
AOP	advanced oxidation process
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BG	Bestimmungsgrenze
BK	Betriebskosten
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
C _{DOC}	DOC-Konzentration im Abwasser
C _{O3,aq}	Ozonkonzentration im Ablauf des Reaktionsbehälters (Flüssigphase)
C _{O3,in}	Ozonkonzentration im Produktgas
C _{O3,off}	Ozonkonzentration im Abgas
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
EfOM	Organische Matrix im Kläranlagenablauf (effluent organic matter)
EW	Einwohnerwert
FI	flow indication (Durchflussmessung)
HKA	Hauptkläranlage Wien
HPC	Heterotrophic plate counts
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit
In	Zulauf der Pilotanlage
IWAG	Institut für Wassergüte der TU Wien
JD	Jahresdurchschnitt
JK	Jahreskosten
k	Reaktionskonstante (Geschwindigkeitskonstante)
KBE	koloniebildende Einheiten
LAH	level alarm high
LAL	level alarm low
LI	level indication (Füllstandsanzeige)
M	Motor (einer Pumpe)
MPN	most probable number
MW	Mittelwert
N _{ges}	Gesamt-Stickstoff
n.a.	nicht analysiert
n.d.	nicht detektiert
n.n.	nicht nachweisbar (unter der Nachweisgrenze)
NG	Nachweisgrenze

O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
In	Zulauf Pilotanlage (Ablauf Kläranlage)
OG	Oberflächengewässer
Out	Ablauf der Pilotanlage, entspricht Ab-R2
P	Probenahme
P _{ges}	Gesamt-Phosphor
PU	Polyurethan
Q _{Abw}	Abwasservolumenstrom
QIR	quality indication registration (Messsonde)
Q _{O3}	Gasvolumenstrom
Q-zu	Abwasservolumenstrom im Zulauf
QZV	Qualitätszielverordnung
P _{ges}	Gesamt-Phosphor
R1	Reaktor 1 der Pilotanlage
R2	Reaktor 2 der Pilotanlage
ROV	Restozonvernichter
S	Substanz
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SC	frequency control (Frequenzumrichter, FU)
SUVA	spezifische UV-Absorption
t	Zeit
TC	total coliforms, Gesamtcoliforme Bakterien
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
UQN	Umweltqualitätsnorm
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbare (engl. visible) Strahlung
VTG	Vitellogenin
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK	zulässige Höchstkonzentration
Z _{spez}	spezifische Ozonzehrung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Versuchsaufbau der Pilotanlage (modifiziert nach Schaar et al., 2011)	9
Abbildung 2	Reaktoreinheit: rechts Ozoneintragsbehälter (R1) mit außenliegendem Rohr für Füllstandsmessung, links Reaktionsbehälter (R2) mit oben liegendem Ablaufrohr (Schaar et al., 2011).....	10
Abbildung 3	Verlauf des SAK ₂₅₄ im Kläranlagenablauf während der Ozonung ab Inbetriebnahme des Ozongenerators (t = 0)	14
Abbildung 4	Kometenbildung geschädigter DNA beim Comet-Assay, verändert nach Schaar et al. (2011)	20
Abbildung 5	Mesomere Grenzstrukturen von Ozon (verändert, nach Trambarulo et al., 1953)	24
Abbildung 6	Reaktion von Olefinen mit Ozon, verändert nach von Gunten (2003a)	27
Abbildung 7	Lineare Korrelation von Ozon mit den Geschwindigkeitskonstanten von dissoziierten und undissoziierten Phenolen, verändert nach Lee und von Gunten (2012).....	29
Abbildung 8	Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die dritte Reaktionsphase in drei Kläranlagenabläufen (verändert nach Nöthe, 2009)	31
Abbildung 9	Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration im Kläranlagenablauf der HKA bei einem Z_{spez} von 0,78 (links) und 1,18 g O ₃ g ⁻¹ DOC (rechts)	38
Abbildung 10	Gemessene (Abs mess) und simulierte (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve bei 492,5 nm in R1 sowie simulierte Absorption in R2	50
Abbildung 11	Gegenüberstellung der gemessenen (Abs mess) und simulierten (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve von Uranin bei 492,5 nm (R2).....	50
Abbildung 12	Gemessene (Abs mess) und simulierte (Abs sim) Absorption in R1. Start der Uranin-Dosierung in die Zulaufleitung vor dem statischen Mischer bei t = 0	51
Abbildung 13	Arzneimittelwirkstoffe mit mittleren Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage $\geq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung)	52
Abbildung 14	Spurenstoffelimination für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe; einfarbige Balken kennzeichnen Mindestentfernungen	52
Abbildung 15	Mitoseindex MI (links) und Mikrokernbildung MN (rechts) der untersuchten Proben bei 0,65 g O ₃ g ⁻¹ DOC (As ₂ O ₃ = Positivkontrolle).....	62
Abbildung 16	Ergebnisse des Comet-Assays bei a) 0,65 und b) 0,81 g O ₃ g ⁻¹ DOC (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle).....	62
Abbildung 17	Ergebnisse des Comet-Assays bei 0,61 g O ₃ g ⁻¹ DOC in Abhängigkeit der Dosis (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle).....	63
Abbildung 18	Inaktivierung natürlich vorkommender E. coli und Enterokokken, sowie zudosierter Bakteriensporen und Viren (MS2) bei 0,63 und 0,87 g O ₃ g ⁻¹ DOC (n = 4)	68
Abbildung 19	Log-Reduktion von E. coli, heterotrophen und gesamtcoliformen Bakterien bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen (Z_{spez})	68
Abbildung 20	Mikroskopische Aufnahme der Life/Dead-Färbung eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage (Maßstab = 50 μm).....	69
Abbildung 21	Abnahme des CSB in Abhängigkeit von Z_{spez}	71
Abbildung 22	Veränderung des BSB ₅ in Abhängigkeit von Z_{spez}	72

Abbildung 23 Rückgang des SAK bei 254 und 436 nm in Abhängigkeit von Z_{spez} (links) und Vergleich der SAK_{254} -Reduktion von KomOzon mit Pilotox (rechts)	73
Abbildung 24 Absorptionsspektrum von Kläranlagenablauf vor (In) und nach (Out) Ozonung, mit ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) und ohne gelöstes Ozon, modifiziert nach Schaar et al. (2013)	75
Abbildung 25 Spezifische Jahreskosten unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung in Abhängigkeit der Kläranlagengröße	80
Abbildung 26 Spezifische Betriebskosten (BK) unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung im Vergleich zum Median der BK der gesamten Abwasserreinigung (BK ARA gesamt)	81
Abbildung 27 Mikrokernbildung (MN) der untersuchten Proben bei $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (As_2O_3 = Positivkontrolle; Control = Negativkontrolle; 1 = In; 2 = Ab-R1; 3 = Ab-R2; 4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).....	110
Abbildung 28 Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,65 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle); control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	110
Abbildung 29 Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle) ; control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	111

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Abgeschlossene Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung	4
Tabelle 2	Analysierte Parameter und Methodik	6
Tabelle 3	Bromid- und Bromatanalytik	7
Tabelle 4	Zu- und Ablaufwerte traditioneller Abwasserparameter (Daten 2009)	8
Tabelle 5	Abwasserparameter im Zulauf der Pilotanlage während den Messkampagnen	8
Tabelle 6	Spezifikationen des Sauerstoffs zur Ozonerzeugung	9
Tabelle 7	Messeinrichtungen der Pilotanlage	10
Tabelle 8	Messkampagnen bei unterschiedlichen Z_{spez} ($\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$)	12
Tabelle 9	Einfluss von Nitrit auf die spezifische Ozonzehrung	13
Tabelle 10	Analysierte Spurenstoffe	15
Tabelle 11	Bei einer Kampagne zusätzlich analysierte Spurenstoffe	16
Tabelle 12	Umweltqualitätsnormen der untersuchten, gemeinschaftsrechtlich und national (Österreich) geregelten Schadstoffe	16
Tabelle 13	Probenahmeplan für die Mutagenitätstests	18
Tabelle 14	Durchgeführte Ökotoxizitätstests	21
Tabelle 15	Untersuchungsprogramm für den EIA	21
Tabelle 16	Aktivierende und deaktivierende Substituenten (Beltrán, 2004)	28
Tabelle 17	Klassifizierung von Spurenstoffen anhand von k_{O_3} und k_{OH}	41
Tabelle 18	Literaturwerte zur Bromatbildung bei der Ozonung unterschiedlicher Kläranlagenabläufe	45
Tabelle 19	Spurenstoffklassifizierung gemäß Reaktivität in Anlehnung an Lee et al. (2013) und Hollender et al. (2009)	53
Tabelle 20	Prozentuelle Abnahme der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Z_{spez}	54
Tabelle 21	Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und saurer Elution ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$)	59
Tabelle 22	Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (- S9)	59
Tabelle 23	Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (+ S9)	60
Tabelle 24	Östrogen- und Testosteronbindungsaktivität vor und nach Ozonung	65
Tabelle 25	Vergleich der Ergebnisse ($\text{MW} \pm \text{SD}$) mit der EU- Badegewässerrichtlinie	69
Tabelle 26	Bromidkonzentrationen im In und Bromatkonzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren	74
Tabelle 27	Randbedingungen der Kostenstudien	79
Tabelle 28	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ozon und $\cdot\text{OH}$	99
Tabelle 29	Prozessparameter der Ozonung (Gasvolumenstrom: $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)	100
Tabelle 30	Teil 1 der Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter	101
Tabelle 31	Teil 2 der Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter	102
Tabelle 32	CAS-Nr., Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) der analysierten Spurenstoffe, gegliedert nach Stoffgruppen	103
Tabelle 33	Verfahrensbeschreibung zum Grünalgen-Vermehrungshemmtest	104
Tabelle 34	Verfahrensbeschreibung zum Daphnien-Immobilisationstest	105
Tabelle 35	Verfahrensbeschreibung zum Fischeitstest	106

Tabelle 36	Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage	107
Tabelle 37	Konzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren und erreichte Entfernung, gegliedert nach Stoffgruppen	108
Tabelle 38	Anzahl der revertanten Zellen ohne Aufkonzentrierung der Proben	109
Tabelle 39	Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und neutraler Elution ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$)	109
Tabelle 40	Ergebnisse des Ames-Tests mit Extrakt von Blue Rayon mit und ohne Aktivierung (S9)	110
Tabelle 41	Gegenüberstellung der Werte der EU-Badegewässerrichtlinie (2006/7/EG) mit den gemessenen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage	111
Tabelle 42	Rückgang des SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆ in Abhängigkeit von Z_{spez}	112

1 Einleitung

1 Einleitung

1.1 Allgemeiner Hintergrund

Gewässerschutz und Abwasserreinigung sind eng miteinander verknüpft (Schaar und Kreuzinger, 2012). Vor der flächendeckenden Einführung einer mechanisch-biologischen Abwasserreinigung führte die Einleitung von ungereinigten oder nur mechanisch gereinigten Abwässern zu einer Erhöhung der Saprobie und des Sauerstoffverbrauchs für den Abbau organischer Verbindungen (vorwiegend Kohlenstoff) in Gewässern. Diesem Defizit wurde ab den späten 1960ern in Österreich mit dem Bau von Kläranlagen Rechnung getragen und 1971 lag der Anschlussgrad an das öffentliche Kanalnetz und kommunale Kläranlagen bei knapp 50 % (Überreiter *et al.*, 2012). Die Kläranlagen waren gemäß dem damaligen Stand der Technik, §12a des Wasserrechtsgesetzes, WRG 1959 (aktuelle Fassung: BGBl. Nr. 54/2014) auf Kohlenstoffentfernung ausgelegt. Die Kohlenstoffentfernung verringerte zwar die saprobielle Gewässerbelastung, Nährstoffe wurden jedoch weiterhin emittiert und wirkten sich auf den trophischen Zustand der empfangenden Gewässer aus. In Folge wurde seitens des Gewässerschutzes eine sogenannte weitergehende, d. h. über den damals gültigen Stand der Technik hinausgehende Abwasserreinigung zur Nährstoffentfernung gefordert. Mit der WRG-Novelle 1990 (BGBl. Nr. 252/1990) wurde der Erlass von Verordnungen zur Emissionsbegrenzung von Abwasserreinigungsanlagen gesetzlich verankert und im Zuge der 1. Abwasseremissionsverordnung für kommunale Kläranlagen (BGBl. Nr. 210/1996) wurde der Stand der Technik auf Nährstoffentfernung angehoben (größenklassenabhängige Grenzwerte für Gesamtphosphor und Ammonium sowie Mindestentfernung für Gesamtstickstoff). Der noch heute geltende Stand der Technik mit Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorentfernung (BGBl. Nr. 210/1996) resultierte in einer deutlichen Verbesserung der Gewässergüte, was die Entwicklung der biologischen Gütebilder der Fließgewässer Österreichs zwischen 1962 und 1998 verdeutlicht (Kavka *et al.*, 2000).

1.2 Weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung

Nachdem Kohlenstoff- und Nährstoffemissionen aus Kläranlagen an Bedeutung verloren, traten ab Mitte der 1990er organische Substanzen im Konzentrationsbereich von wenigen $\mu\text{g L}^{-1}$ bis ng L^{-1} in den Fokus (Fent, 1996; Halling-Sørensen *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Hirsch *et al.*, 1999; Kümmerer, 2001; Heberer, 2002a; Kolpin *et al.*, 2002; Snyder, 2008). Aufgrund der geringen Konzentrationen und ihrer Herkunft werden diese Substanzen als anthropogene Spurenstoffe bezeichnet. Sie umfassen unterschiedliche Stoffgruppen, wie z. B. Arzneimittelwirkstoffe, Hormone, Inhaltsstoffe von Körperpflegemitteln, Haushalts- und Industriechemikalien, Pflanzenschutzmittel, Biozide, aber auch anorganische Substanzen, wie Schwermetalle (ÖWAV, 2013). Die vorliegende Arbeit beschränkt sich auf organische Spurenstoffe, für die in den weiteren Ausführungen der Terminus Spurenstoffe verwendet wird. Je nach Stoffgruppe sind unterschiedliche Quellen und Eintragspfade dominant, wobei eine grobe Einteilung in punktförmige und diffuse Eintragspfade erfolgen kann. Für Stoffgruppen, wie Arzneimittelwirkstoffe, Hormone, Körperpflegemittel, Haushalts- und Industriechemikalien stellt die Kläranlage einen relevanten punktförmigen Eintragspfad in Gewässer dar (Ternes, 1998; Heberer, 2002b; Kolpin *et al.*, 2002; Clara *et al.*, 2004; Benotti *et al.*, 2009), während für Pestizide eher diffuse Einträge ausschlaggebend sind (Braun *et al.*, 2015). Maßgebliche Untersuchungen zur Entfernung von Spurenstoffen in Kläranlagen begannen 2002 im Rahmen des EU-Forschungsprojektes Poseidon (2004). Für einige Spurenstoffe wurde eine Korrelation der Entfernung mit dem Stand der Technik von Kläranlagen (Kohlenstoffentfernung vs. Stickstoffentfernung) nachgewiesen. Natürliche und v. a. synthetische Estrogene unterliegen in Kläranlagen, in denen nur Kohlenstoff entfernt

1 Einleitung

wird, einer geringen Elimination und die daraus folgenden Auswirkungen im Gewässer sind in der wissenschaftlichen Literatur publiziert (Desbrow *et al.*, 1998; Jobling *et al.*, 1998; Routledge *et al.*, 1998; Johnson und Sumpter, 2001; Sumpter, 2008). In Anlagen, die auf einen höheren Stand der Technik (Stickstoffentfernung durch Nitrifikation und Denitrifikation; hohes Schlammalter) ausgelegt sind, wurde eine Elimination der natürlichen und synthetischen Estrogene von mehr als 90 % beobachtet (siehe u. a. Kreuzinger *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005). Im Gegensatz dazu gibt es auch Spurenstoffe, die unabhängig von der Reinigungsleistung keiner relevanten Entfernung unterliegen, wie z. B. Carbamazepin oder Diclofenac (Poseidon, 2004).

In den 1990er und frühen 2000er Jahren spielten Spurenstoffe nur für Wissenschaft und Forschung eine Rolle. Mögliche Auswirkungen auf das aquatische Ökosystem, wie z. B. endokrine Wirkung auf Fische durch Einleitung gereinigter Abwässer aus Kläranlagen mit geringer Reinigungsleistung (nur Kohlenstoffentfernung) und eine Intensivierung des urbanen Wasserkreislaufs durch indirekte Abwasserwiederverwendung rückten die Thematik in den letzten Jahren zunehmend in den Fokus von Öffentlichkeit und Politik. Während in der Schweiz durch eine Revision der Gewässerschutzverordnung, die mit Jänner 2016 in Kraft treten wird (Wunderlin *et al.*, 2015), in bestimmten Fällen eine Mindestentfernung ausgewählter Spurenstoffe auf Kläranlagen von 80 % vorgeschrieben wird, gibt es in der Europäischen Union bis dato keine gesetzlichen Regelungen für Spurenstoffemissionen aus Kläranlagen. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie, WRRL (Directive 2000/60/EC) und deren Umsetzung in nationales Recht (Wasserrechtsgesetz 1959) stellen den wasserrechtlichen Rahmen für die Regelung von Spurenstoffen dar. Anhang X der WRRL enthält die erste Liste mit prioritären Stoffen und zugehörigen Umweltqualitätsnormen (UQN) für Oberflächenwasserkörper, die gemäß Artikel 16, Absatz 4 der Richtlinie im 4-Jahreszyklus zu überprüfen und ggf. zu überarbeiten ist. Mit der EU-Richtlinie 2013/39/EU wurde das Intervall auf sechs Jahre verlängert. Die erste Überarbeitung erfolgte 2008 mit der Richtlinie 2008/104/EG (Directive 2008/105/EC, 2008) über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik. Gemäß Artikel 16 Absatz 4 der Richtlinie 2000/60/EG und Artikel 8 der Richtlinie 2008/105/EG 2013 wurde die bestehende Liste überprüft und die Richtlinien mit der EU-Richtlinie 2013/39/EU (Directive 2013/39/EU) im Bezug auf prioritäre Stoffe im Bereich der Wasserpolitik geändert. 12 neue Substanzen wurden in den sogenannten „Anhang X“ aufgenommen und einige UQN für die bestehenden 33 Stoffe überarbeitet bzw. z. T. Biota-UQN eingeführt. Zusätzlich wurde mit Artikel 8b der neuen Richtlinie eine sogenannte Beobachtungsliste eingeführt, um Daten für die Bestimmung geeigneter Maßnahmen zum Risikomanagement zu schaffen. Auf der Beobachtungsliste finden sich drei ursprünglich auf der Kandidatenliste stehende Arzneimittelwirkstoffe, die zwei Hormonpräparate 17 α -Ethinylestradiol (EE2) und 17 β -Estradiol (E2) und das Schmerzmittel Diclofenac. Der Durchführungsbeschluss der Kommission zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik wurde am 20.03.2015 verlautbart (Amtsblatt der Europäischen Union, 2015). Die Umsetzung begann am 20.09.2015 und ab diesem Stichtag müssen die Stoffe der Beobachtungsliste mindestens einmal alle 12 Monate gemessen werden, wobei die Anzahl der Messstellen von Fläche und Einwohnerzahl abhängt. Beide Spurenstoffe, sowohl Diclofenac als auch 17 α -Ethinylestradiol, stellen eine Herausforderung für die Abwasserreinigung dar. Diclofenac wird als Schmerzmittel in hohen Mengen eingesetzt und in Kläranlagen schlecht abgebaut (Kirchensteine *et al.*, 2011). Die für 17 α -Ethinylestradiol im „Substance Assessment“ (Musgrave *et al.*, 2011) vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm von 0,035 ng L⁻¹ unterschreitet die üblicherweise erreichbaren Ablaufwerte von nach dem derzeit

1 Einleitung

in Österreich gültigen Stand der Technik (Nitrifikation, Denitrifikation) betriebenen Kläranlagen deutlich. Verdünnungsverhältnis und Immissionssituation im empfangenden Gewässer sind ausschlaggebend für die Einhaltung der vorgeschlagenen UQN. Daher kann es bei Aufnahme abwasserrelevanter Spurenstoffe aus der Beobachtungsliste in den Anhang X in Zukunft erforderlich sein, Maßnahmen zur Reduktion des Eintrags aus Kläranlagen zu setzen. Humanarzneimittel betreffend können Handlungsstrategien lt. einer Studie des Instituts für sozial-ökologische Forschung (2008) in den drei Bereichen Arzneimittelentwicklung, Umgang mit Arzneimitteln (Kauf, Gebrauch, Entsorgung) und Emissionsmanagement in der Siedlungswasserwirtschaft gesetzt werden. Maßnahmen an der Quelle sind i. d. R. schwer umsetzbar, da im konkreten Fall sowohl Arzneimittel als auch die Chemie im Allgemeinen im täglichen Leben einen wichtigen Stellenwert einnehmen. Maßnahmen im Sinne von End-of-Pipe-Lösungen, wie die Implementierung zusätzlicher Verfahrensschritte zur weitergehenden Abwasserreinigung, sind einfacher umsetzbar (Umweltbundesamt, 2015). Zwei als praxisrelevant erachtete Verfahren der weitergehenden Abwasserreinigung zum Zweck der Spurenstoffentfernung sind die Ozonung von Kläranlagenablauf und der Einsatz von Aktivkohle (Joss *et al.*, 2008).

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Kläranlagenablaufozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung von kommunalem Abwasser und in Folge wird ein kurzer Überblick über den bisherigen Einsatz gegeben.

In der Trinkwasseraufbereitung, wo Ozon 1906 erstmals zur Desinfektion eingesetzt wurde (Langlais und Reckhow, 1991), entspricht die Anwendung von Ozon dem Stand der Technik und in den USA wird es seit den 1970-er Jahren zur Desinfektion von Kläranlagenablauf eingesetzt (Rice *et al.*, 1981; Paraskeva und Graham, 2002). In den 2000-er Jahren wurden Vorkommen von Spurenstoffen im Trink- und Abwasser und deren Elimination während der oxidativen Abwasser- bzw. Trinkwasserdesinfektion mittels Ozon in den USA verstärkt untersucht (Westerhoff *et al.*, 2005; Snyder *et al.*, 2006). Auch bei der Wasseraufbereitung zur Trinkwassergewinnung stellt die Ozonung einen möglichen Verfahrensschritt in der Aufbereitungskette dar, deren Potential zur Spurenstoffentfernung u. a. von Reungoat *et al.* (2010) erhoben wurde.

Während sich Forschungsgruppen um von Gunten, von Sonntag und Jekel mit den Grundlagen der Kläranlagenablaufozonung zur Spurenstoffentfernung beschäftigten (siehe Kap. 3), kam es parallel dazu ab den 2000-er Jahren in Deutschland, Österreich und der Schweiz zur Errichtung von Pilotanlagen im halb- und großtechnischen Maßstab. Tabelle 1 umfasst abgeschlossene Pilotversuche mit einer Behandlungskapazität von $\geq 2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$, die in Folge kurz umrissen werden. Die erzielten Ergebnisse einzelner Pilotstudien fließen in die Diskussion in Kap. 4 ein.

Erste umfassende Untersuchungen, sowohl im Labor- als auch im Pilotmaßstab erfolgten im Rahmen des EU-Forschungsprojektes Poseidon (Ternes *et al.*, 2003; Huber *et al.*, 2005). In Berlin Ruhleben wurden auf einer Pilotanlage mit zwei Blasensäulenreaktoren ($h = 6 \text{ m}$) maßgebliche Erkenntnisse zu Spurenstoffentfernung und Keimreduktion bei spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,2 und 1,4 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ gewonnen (Projekt Pilotox; Bahr *et al.*, 2007a). Zusätzlich dazu erfolgte eine toxikologische Bewertung hinsichtlich Ökotoxikologie und Gentoxizität.

1 Einleitung

Tabelle 1 Abgeschlossene Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung

Pilotversuche	Maßstab	Auslegung (m ³ h ⁻¹)	Versuchsbetrieb	Quelle
Berlin (Pilotox)	halbtechnisch	2	2004 - 2005	Bahr <i>et al.</i> (2007a)
Regensburg	großtechnisch (25 000EW)	900	2007 - 2008	Abegglen <i>et al.</i> (2009); Hollender <i>et al.</i> (2009)
Lausanne	halbtechnisch (13 000 EW)	360	2009 - 2010	Margot <i>et al.</i> (2011); Margot <i>et al.</i> (2013)
Bad Sassendorf	großtechnisch (12 000 EW)	300	2009 - 2013	ARGE (2014)
Schwerte (Teilstrom)*	großtechnisch (25 000 EW)	1 150	2010 - 2013	ARGE (2014)
Duisburg- Vierlinden	großtechnisch (30 000EW)	400	2011 - 2013	ARGE (2014)
Berlin (Askuris)	halbtechnisch	10	2012 - 2013	Stapf <i>et al.</i> (2014)
Wien (KomOzAk)	halbtechnisch	140	2013 - 2015	Kreuzinger <i>et al.</i> (2015)
Münchehofe (IST4R)	halbtechnisch	15	2013 - 2015	Miehe und Stapf (2015a)

* eine der zwei parallelen Straßen

In Regensburg in der Schweiz wurde im Rahmen des Projektes „Strategie Micropoll“ eine Pilotanlage im großtechnischen Maßstab betrieben. Neben der Spurenstoffelimination und hygienischen Parametern wurden die ökotoxikologischen Auswirkungen einer Ozonung (Nachbehandlung im bestehenden Sandfilter) mit einer umfassenden biologischen Testbatterie In vitro und In vivo untersucht. Die Erkenntnisse aus den Versuchen in Regensburg wurden bei Pilotversuchen in Lausanne umgesetzt.

In Nordrhein Westfalen wurden im Rahmen von Machbarkeitsstudien zur weitergehenden Abwasserreinigung mittels Ozon drei großtechnische Pilotanlagen in Schwerte, Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden errichtet. Spurenstoffentfernung, praktische Umsetzung und Verfahrenstechnik sowie hygienische Parameter wurden bei spezifischen Ozondosen zwischen 0,2 und 1,5 g O₃ g⁻¹ DOC untersucht (ARGE, 2014). Die Thematik der Metabolitenbildung wurde in einem eigenen Teilprojekt mittels biologischer Testsysteme (In vitro und In vivo) bearbeitet (Schmidt *et al.*, 2014). Die Versuche sind abgeschlossen (Tabelle 1), die Anlagen in Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden sind derzeit noch in Betrieb.

In Wien wurde neben der Pilotstudie KomOzon, die Inhalt der vorliegenden Arbeit ist, ein Folgeprojekt (KomOzAk) durchgeführt, dass sich v. a. mit verfahrenstechnischen Fragestellungen der praktischen Umsetzung befasste.

Im Rahmen der Projekte ASKURIS und IST4R (2011 - 2015) wurden weitere Pilotversuche zur Ozonung durchgeführt, wo neben Fragestellungen zur Verfahrensauswahl, Bewertung über Toxizitätstests und Risikomanagement auch verfahrenstechnische Aspekte, wie z. B. die Steuerung von Ozonanlagen Gegenstand der Forschung waren (Miehe und Stapf, 2015a).

1 Einleitung

Die erste großtechnische Ozonanlage zur Spurenstoffentfernung wurde auf der ARA Neugut in Zürich implementiert (Wittmer *et al.*, 2013) und ist seit dem Frühjahr 2014 in Betrieb. Die Ozonung wird bei einer spezifischen Ozondosis von $0,54 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ betrieben und die 80%ige Elimination der Indikatorsubstanzen, die seitens Gewässerschutzverordnung gefordert ist, wird durchgehend eingehalten (Joss, 2015; Mc Ardell *et al.*, 2015).

1.3 Zielsetzung und Fragestellungen

Das Ziel dieser Dissertation ist die Erarbeitung einer Wissensbasis für den praktischen Einsatz einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung. Die Aufgabe der weitergehenden Abwasserreinigung liegt derzeit in der Spurenstoffentfernung.

Folgende Fragestellungen wurden für die Zielerreichung bearbeitet:

- Theoretische Grundlagen für die Kläranlagenablaufzonung
- Elimination ausgewählter Spurenstoffe bei unterschiedlichen Ozondosen
- Einfluss einer Kläranlagenablaufzonung auf die Gentoxizität (Humantoxizität)
- Einfluss einer Kläranlagenablaufzonung auf die Ökotoxizität, im Besonderen auf die endokrine Wirkung
- Veränderung von Abwasserparametern durch die Ozonung

Zudem wurden über die genannten Fragestellungen hinausgehende Aspekte für die betriebliche Umsetzung diskutiert und Kosten für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung abgeschätzt.

1.4 Aufbau der Arbeit

Die Arbeit setzt sich aus einem theoretischen und einem praktischen Teil zusammen. Der erste Teil (Kap. 3) basiert auf einer Literaturstudie und widmet sich den theoretischen Grundlagen der Kläranlagenablaufzonung. Der zweite Teil beschreibt die praktische Arbeit an der Pilotanlage, die im Rahmen des Forschungsprojektes KomOzon im halbtechnischen Maßstab betrieben wurde. Die Pilotversuche mit Material und Methodik werden in Kap. 2 beschrieben und die Ergebnisse werden in Kap. 4 dargestellt und diskutiert. Eine Kostenabschätzung erfolgte basierend auf Literaturwerten und Herstellerangaben (Kap. 5). In Kap. 6 werden die Arbeit zusammengefasst und Schlussfolgerungen abgeleitet.

2 Material und Methoden

2 Material und Methoden

Um die in Kap. 1.3 aufgezeigten Fragestellungen zu beantworten, wurden Pilotversuche im halbertechnischen Maßstab durchgeführt. Material und Methodik dieser Versuche sind in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

2.1 Analytik der Abwasserparameter

2.1.1 Traditionelle Abwasserparameter

Bei den in Kap. 2.4.1 aufgelisteten Messkampagnen wurden im Zu- und Ablauf der Versuchsreaktoren die organischen Summenparameter TOC, DOC und BSB₅ sowie die gelösten Nährstoffe NH₄-N, NO₃-N und NO₂-N analysiert. Im Rahmen von zusätzlichen Untersuchungskampagnen wurde der CSB vor und nach der Ozonung analysiert. Die analysierten Parameter sind in Tabelle 2 aufgelistet.

TOC und DOC wurden durch thermisch-katalytischen Aufschluss mit Shimadzu TOC 500 analysiert. Die Proben für die DOC-Bestimmung wurden über Zellulosenitratmembranfilter (0,45 µm) filtriert. Der CSB wurde mit dem Küvettentest LCK 414 der Firma Dr. Lange analysiert. Die Bestimmung von Ammonium, Nitrit und Nitrat erfolgte mittels Flow-Injektions-Analysator. Der BSB₅ wurde nach DIN-Norm, ohne Verdünnung analysiert; zur Entfernung von überschüssigem Ozon wurde Eisendiammonsulfat zugegeben. Die Proben des ozonierten Kläranlagenablaufs wurden aufgrund der Sauerstoffübersättigung geschüttelt bzw. am Magnetrührer gerührt bis eine Konzentration von ca. 10 - 12 mg L⁻¹ O₂ erreicht war.

Tabelle 2 Analysierte Parameter und Methodik

Parameter	Abkürzung	Methode
Biochemischer Sauerstoffbedarf	BSB ₅	DIN EN 1899-2
Chemischer Sauerstoffbedarf	CSB	DIN ISO 15705
Gesamter organischer Kohlenstoff	TOC	DIN EN 1484
Gelöster organischer Kohlenstoff	DOC	DIN EN 1484
Ammonium, Nitrat, Nitrit	NH ₄ -N, NO ₃ -N, NO ₂ -N	DIN EN ISO 13395

2.1.2 SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆

Zur summarischen Bestimmung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe wurde der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm, SAK₂₅₄ (DIN 38404-3:2005) bestimmt.

Als Beurteilungsparameter für die üblicherweise gelblich-braune Färbung der Abläufe kommunaler Anlagen wurde der spektrale Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 436 nm, SAK₄₃₆ (DIN EN ISO 7887:2011) bestimmt.

Die spektralen Absorptionskoeffizienten SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ wurden mit dem scan spectro::lyser™ (Tabelle 7, Kap. 2.3.3) vor und nach der Ozonung gemessen. Da die spektrometrischen Messungen im UV/Vis-Bereich zwischen 200 bis 750 nm in 2,5 nm-Schritten erfolgten, wurden die spektralen Absorptionskoeffizienten anstatt bei 254 und 436 nm, bei den Wellenlängen 255 und 435 nm gemessen. Aufgrund des vernachlässigbaren Unterschiedes der Absorption bei 254 und 255 nm bzw. 436 und 435 nm können die beiden Bezeichnungen als synonym betrachtet werden, weshalb in weiterer Folge und im Ergebniskapitel (Kap. 4.6.3) SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ verwendet werden.

2 Material und Methoden

2.2 Bromid- und Bromatuntersuchung

Bromid und Bromat wurden bei drei Messkampagnen untersucht (siehe Tabelle 3). Bromid wurde nach DIN EN ISO 10304-1 bzw. DIN EN ISO 10304-2, Bromat nach DIN EN ISO 15061 analysiert.

Tabelle 3 Bromid- und Bromatanalytik

Datum	Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	Labor	BG Bromid µg L ⁻¹	BG Bromat µg L ⁻¹
24.02.2009	0,65	Umweltanalytisches Labor ZT-GmbH	1000	10
14.07.2009	0,81	IFUM – Labors für Umweltmedizin (MA 39)	10	5
14.12.2009	0,62		10	5

2.3 Pilotanlage

2.3.1 Versuchsstandort und untersuchtes Abwasser

Der Versuchsstandort befand sich auf der Kläranlage von Wien, genannt „Hauptkläranlage Wien“, in weiterer Folge mit HKA bezeichnet. Die Kläranlage hat eine Ausbaugröße von 4 Mio. EW und bietet aufgrund der guten Reinigungsleistung (vollständige Nitrifikation und Denitrifikation) optimale Voraussetzungen für die Untersuchung einer weitergehenden Reinigungsstufe. Wien weist im Vergleich zu anderen Versuchsstandorten eine relativ hohe Dichte an Spitälern auf, wobei der Industrieanteil gering ist, sodass der Kläranlagenzulauf als kommunal geprägt bezeichnet werden kann. Die HKA wird nach dem zweistufigen Belebungsverfahren betrieben (Wandl, 2008). In der ersten, hochbelasteten biologischen Stufe zweistufiger Kläranlagen wird normalerweise nur Kohlenstoff entfernt. Durch die auf der HKA angewendeten Schlammkreisläufe unterscheidet sich der Belebtschlamm der 1. Stufe von üblichen Hochlastschlamm. Der Überschussschlamm der zweiten, schwach belasteten biologischen Stufe wird in die 1. Stufe rückgeführt (Schlammkreislauf 2). Dort wird der gesamte Überschussschlamm der Kläranlage abgezogen. Dadurch erfolgt eine kontinuierliche Animpfung des Hochlastschlammes der 1. Stufe mit Nitrifikanten aus der 2. Stufe und folglich wird schon in der 1. Stufe ein Teil des Ammoniums oxidiert. In zweistufigen Belebungsanlagen stellt organischer Kohlenstoff i. d. R. den limitierenden Faktor für die Denitrifikation dar, da er in der Hochlaststufe gut entfernt wird. Auf der HKA wird daher entweder ein Teilstrom des vorgeklärten Abwassers als Zulauf-Bypass oder ein Teil des hochbelasteten Schlammes der 1. Stufe (Schlammkreislauf 1) als Denitrifikationssubstrat in die 2. Stufe geleitet. Um die Stickstoffentfernung in der Kläranlage weiter zu erhöhen, kann in Abhängigkeit der Nitratkonzentration im Ablauf der Kläranlage ein Teil des gereinigten Ablaufs in die anoxische Kaskade der 1. Stufe rückgeführt werden. Durch die Schlammkreisläufe und Rückführungen wurde im Untersuchungsjahr 2009 auf der HKA im Jahresmittel eine Stickstoffentfernung von > 80 % erreicht. Das Schlammalter in der zweiten Stufe betrug 2009 im Mittel knapp 14 Tage bei einer Temperatur von 16,6 °C im Kläranlagenzulauf. Der eingedickte Primär- und Überschussschlamm wird zur auf der gegenüberliegenden Straßenseite situierten Rohschlammverbrennungsanlage gepumpt, dort entwässert und im Wirbelschichtofen verbrannt. Für die zukünftige Schlammbehandlung befindet sich derzeit eine mesophile Schlammfäulung in Bau, der stabilisierte Klärschlamm wird weiterhin verbrannt.

2 Material und Methoden

Mittlere Zu- und Ablaufkonzentrationen der konventionellen Abwasserparameter und die zugehörige prozentuelle Entfernung im Hauptuntersuchungsjahr 2009 sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Tabelle 4 Zu- und Ablaufwerte traditioneller Abwasserparameter (Daten 2009)

Parameter	CSB	BSB ₅	TOC	N _{ges}	NH ₄ -N	P _{ges}
Zulaufkonzentration mg L ⁻¹	595	324	156	47,5	29,3	7,7
Ablaufkonzentration mg L ⁻¹	32	5	9	7,6	1,1	0,9
Entfernung %	94,7	98,5	94,4	84,0	-	88,7

In Tabelle 5 sind Analyseergebnisse der Abwasserparameter im Zulauf der Pilotanlage für die Untersuchungstage zusammengefasst.

Tabelle 5 Abwasserparameter im Zulauf der Pilotanlage während den Messkampagnen

Datum	TOC mg L ⁻¹	DOC mg L ⁻¹	SAK ₂₅₄ m ⁻¹	SAK ₄₃₆ m ⁻¹	NH ₄ -N mg L ⁻¹	NO ₂ -N mg L ⁻¹	NO ₃ -N mg L ⁻¹	Temperatur °C
25.09.2008	10,0	8,0	20,0	2,95	0,1	0,02	10,9	17,9
30.09.2008	8,0	7,0	n.a.	n.a.	0,1	0,01	12,4	19,0
24.02.2009	8,5	7,6	17,2	3,49	1,1	0,22	4,0	8,4
14.07.2009	6,8	5,8	16,3	2,25	1,4	0,07	3,3	k.A.
3.12.2009	9,7	8,0	19,5	2,38	1,0	0,1	3,4	15,3
7.12.2009	8,9	7,7	18,3	2,54	1,2	0,09	3,8	14,2
11.12.2009	8,8	7,0	18,9	3,25	0,9	0,29	6,1	12,7
14.12.2009	9,1	7,9	18,3	2,54	0,8	0,12	2,8	12,0
18.12.2009	10,4	8,3	n.a.	n.a.	0,7	0,16	5,3	10,7

2.3.2 Versuchsaufbau

Die Ozonanlage wurde als halbtechnische Versuchsanlage, bestehend aus Ozonerzeugungsanlage, Restozonvernichter und Reaktionsbehälter, ausgeführt. Ein Schema des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Ozonerzeugung erfolgte über einen Ozongenerator der Type SOM 7/EOZ 0127 (Xylem Services GmbH) mit einer Produktionskapazität von 1 000 g h⁻¹ O₃ (148 g O₃ Nm⁻³ bei 6,9 Nm³ h⁻¹ Gasdurchfluss). Der Ozongenerator war in einem 20 Fuß Container aufgestellt und für die Kühlung des Ozonerzeugungsprozesses wurde im Außenraum ein Kühlaggregat (Typ 30A-021 C9HBG, Carrier GmbH & Co KG) installiert.

2 Material und Methoden

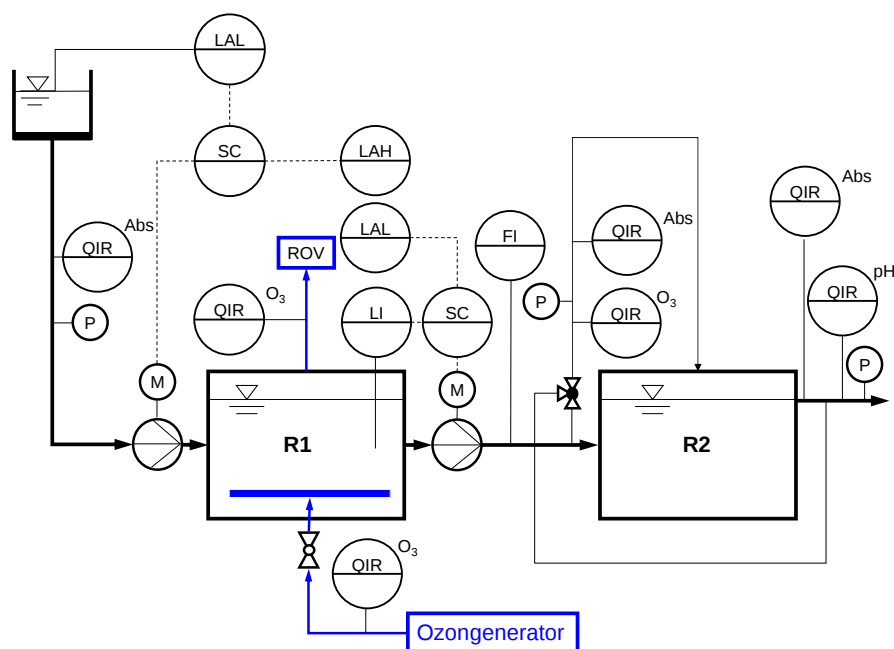


Abbildung 1 Versuchsaufbau der Pilotanlage (modifiziert nach Schaar et al., 2011)

Als Eingangsgas für die Ozonerzeugung fungierte partikelfreier Sauerstoff (siehe Tabelle 6). Die Sauerstoffanlage bestand aus einem vakuumisolierten Speicherbehälter der Type KV 33 mit einem Fassungsvermögen von ca. 2 670 m³ O₂ gasförmig und einem luftbeheizten Aluminiumrippenrohrverdampfer.

Tabelle 6 Spezifikationen des Sauerstoffs zur Ozonerzeugung

Parameter	Spezifikation
Sauerstoffgehalt	99,5 < O ₂ < 99,8 Vol. %
Wassergehalt	< 4 ppm (Taupunkt ca. -70°C)
Stickstoffgehalt	> 1 000 ppm
Kohlenwasserstoffgehalt	< 20 ppm

Die Reaktoreinheit bestand aus zwei zylindrischen, voll durchmischten Behältern aus Polypropylen mit den Abmessungen 2 x 2 m (d x h) und einem Arbeitsvolumen von 2 x 5 m³, bei einem Füllstand von 1,6 m. Die Behälter wurden drucklos betrieben und in Serie durchflossen. Der Zulauf der Pilotanlage wurde mittels trocken aufgestellter Kreislumpumpe aus dem Ablaufgerinne in den ersten Reaktionsbehälter (R1) gefördert, der im Gegenstromprinzip betrieben wurde. Aus hydraulischen Gründen wurde das Abwasser über eine Kreislumpumpe in den zweiten Behälter (R2) gepumpt. R2 war von unten nach oben durchströmt und der Ablauf der Pilotanlage wurde so in das Ablaufgerinne geleitet, dass der Zulauf der Pilotanlage durch den ozonierten Ablauf nicht beeinflusst wurde.

Der Ozoneintrag erfolgte über Membran-Plattenbelüfter im ersten Reaktionsbehälter (R1), dem sogenannten Ozoneintragsbehälter. Zur Überprüfung der Materialbeständigkeit gegenüber Ozon wurde das Gas über eine Silikonmembran und eine Polyurethanmembranplatte der Firma Aquaconsult Anlagenbau GmbH eingetragen. Der Füllstand von 1,6 m im Ozoneintragsbehälter wurde mittels potentiometrischer Niveaumessung geregelt, im 2. Behälter regulierte er sich über das oben liegende Ablaufrohr. Abbildung 2 zeigt ein Bild der Reaktoreinheit. Die vollständige Durchmischung in den Reaktoren wurde mit Tracerversuchen verifiziert (siehe Kap. 2.3.4).

2 Material und Methoden



Abbildung 2 Reaktoreinheit: rechts Ozoneintragsbehälter (R1) mit außenliegendem Rohr für Füllstandsmessung, links Reaktionsbehälter (R2) mit oben liegendem Ablaufrohr (Schaar et al., 2011)

Das Ozon im Offgas des Ozoneintragsbehälter R1 wurde in einem Restozonvernichter (Typ COD 28, Xylem Services GmbH) katalytisch in Sauerstoff umgewandelt. Für das Produktgas und das Offgas wurden PVC-Leitungen (DN 20) verwendet. Der zweite Reaktionsbehälter war nur teilweise abgedeckt, da bei den eingesetzten Ozondosen in diesem Behälter in der Regel kein Restozon mehr vorhanden war und daher keine relevante Menge an Ozon mehr ausgasen konnte.

2.3.3 Messeinrichtungen

Der stündliche Abwasserdurchsatz wurde mittels magnetisch-induktiver Durchflussmessung (MID) bestimmt. Zur Erstellung einer Ozonbilanz wurde Ozon in den Gasströmen (Produktgas und Offgas) und in der Flüssigphase, im Ablauf von R1 oder R2 gemessen. Die UV/Vis-Absorption im Zulauf und Ablauf erfolgte mittels Online-Messung, die pH-Wert-Messung mittels Handsonde (WTW Oxi 340i). Details zu den Messparametern können Tabelle 7 entnommen werden.

Tabelle 7 Messeinrichtungen der Pilotanlage

Parameter	Messmedium; Messpunkt	Messsonde/ Bezeichnung	Firma	Messprinzip
Ozon	Produktgas	Ozone Analyzer BMT 964: Cabinet-Version BMT 964 C	BMT Messtechnik GmbH	spektrometrisch, Zweistrahl-UV-Photometer (254 nm)
Ozon	Offgas (R1)*	Ozone Analyzer BMT 964: Ozone-in-Off-Gas-Analyser	BMT Messtechnik GmbH	spektrometrisch, Zweistrahl-UV-Photometer (254 nm)
Ozon	Ablauf R1/R2**	Orbisphere, Modell 31330.15	Hach Lange GmbH	elektrochemisch (amperometrisch)
UV/Vis-Absorption	Zulauf/Ablauf R1/R2 ***	spectro::lyser™ UV-Vis	scan Messtechnik GmbH	spektrometrisch (200 bis 750 nm)
pH-Wert	Ablauf R2	pH-Meter	WTW	elektrochemisch
Durchfluss	Ablauf R1	k.a.	k.a.	magnetisch induktiv

* das Offgas wurde über einen Messgastrockner (DH 5) geleitet

** Montage auf Messpanel, sodass über manuelle Umschaltung entweder der Ablauf von R1 oder R2 (=Standardeinstellung) gemessen werden konnte

*** i.d.R. wurde zu Versuchsbeginn der Zulauf der Pilotanlage und in weiterer Folge der Ablauf der Pilotanlage mit derselben Sonde gemessen

2 Material und Methoden

Die Messsonden waren entweder über serielle Schnittstellen (BMT, s::can) oder USB-Kabel (Orbisphere) an einen Windows-PC angeschlossen. Die automatische Datenspeicherung erfolgte entweder direkt am PC, über die jeweilige Betriebssoftware (BMT 964 Link, ana::pro 4), oder am Messgerät (Orbisphere, nachträgliches Auslesen und Abspeichern am PC über die Software Microsoft ActiveSync®). Beim pH-Meter wurden die Messwerte über einen Datenlogger von Endress+Hauser gespeichert und in regelmäßigen Abständen ausgelesen. Der MID hatte eine reine Anzeigefunktion und die Messwerte wurden abgelesen und protokolliert.

2.3.4 Untersuchung der Hydraulik in der Pilotanlage

Um die Hydraulik in den Versuchsreaktoren auf vollständige Durchmischung hin zu überprüfen, wurden Tracerversuche mit Uranin, dem wasserlöslichen Natriumsalz von Fluorescein (Sigma-Aldrich; CAS: 518-47-8) als Fluoreszenztracer durchgeführt.

Je 0,75 g Uranin wurden vor Ort in 1,5 L Kläranlagenablauf gelöst. Pro Versuch wurden zwei dieser Stammlösungen im Ozoneintragsbehälter vorgelegt und mit ca. 5 m³ Kläranlagenablauf aufgefüllt. Die Einmischung erfolgte durch die Beschickung und anschließende Belüftung mittels Seitenkanalverdichter. Die Anfangskonzentration betrug ca. 0,3 mg L⁻¹. Zur Untersuchung der Hydraulik im 2. Versuchsbehälter wurde das im Ozoneintragsbehälter hergestellte Uranin-Abwasser-Gemisch in den zweiten Behälter gepumpt und der 1. Behälter wieder mit Kläranlagenablauf aufgefüllt.

Die Durchmischung wurde getestet, indem der untersuchte Reaktor mit Kläranlagenablauf beschickt und mittels Absorptionsmessung bei 492,5 nm im 1-Minutenintervall die Ausschwemmkurve aufgezeichnet wurde. Die gemessenen Werte wurden mit simulierten (Matlab/SIMULINK) Werten verglichen und aus der Übereinstimmung der beiden Kurven wurden Rückschlüsse auf die Durchmischung bzw. das Vorhandensein von Totzonen geschlossen. Die Abwasserbeschickung wurde auf in der Pilotanlage übliche Durchflüsse (30-35 m³ h⁻¹) eingestellt, als Gasvolumenstrom im Ozoneintragsbehälter wurde 2,5 und 4,5 m³ h⁻¹ getestet um festzustellen, ob der gewählte Gasvolumenstrom von 2,5 m³ h⁻¹ eine ausreichende Durchmischung gewährleistet.

2.4 Pilotversuche

Die Pilotanlage wurde nicht im Dauerbetrieb, sondern nur im Präsenzbetrieb an den jeweiligen Untersuchungstagen betrieben. In diesem Kapitel werden Versuchseinstellungen und Probenahme beschrieben.

2.4.1 Versuchseinstellungen

Für die Bearbeitung der Fragestellungen wurden Messkampagnen bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen durchgeführt. Basierend auf der Ozonbilanz und der behandelten DOC-Fracht wurde die spezifische Ozonzehrung, Z_{spez} , nach Gleichung 1 berechnet und als Bezugsparameter für alle Messkampagnen bzw. Ergebnisse verwendet.

$$Z_{spez} = \frac{Q_{O_3} \times (c_{O_3,in} - c_{O_3,off}) - c_{O_3,ab} \times Q_{Abw}}{c_{DOC} \times Q_{Abw}} \quad (1)$$

Die Prozessparameter für die Erstellung der Ozonbilanz sind im Anhang (Tabelle 29) dargestellt. Die Pilotversuche wurden bei einem konstanten Gasvolumenstrom von 2,5 m³ h⁻¹ durchgeführt. Aufgrund der geringen Einblastiefe von 1,6 m schwankten die Verluste über das Offgas zwischen 20 und 38 %. Im Ablauf der Ozonanlage war mit Ausnahme der

2 Material und Methoden

Messkampagne für die Untersuchung der Keimzahl am 24.02.2009 kein Restozon nachweisbar.

Tabelle 8 gibt einen Überblick über die durchgeführten Messkampagnen in chronologischer Reihenfolge. Die spezifische Ozonzehrung, Z_{spez} , wurde zwischen 0,6 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC variiert. Der stündliche Abwasserdurchsatz betrug zwischen 30,5 und 36,2 m³ h⁻¹. Dies entspricht einer hydraulischen Aufenthaltszeit (HRT) von ca. 8 bis 10 min pro Reaktor. Unterschiede im Abwasserdurchsatz ergaben sich daraus, dass die Zulaufpumpe bei der maximalen Förderleistung betrieben wurde und diese durch den Wasserstand im Ablaufgerinne und - während den ersten drei Untersuchungskampagnen – zusätzlich durch den saugseitigen Einbau eines statischen Mischers beeinflusst wurde. Durchflussmenge und HRT bei den Messkampagnen können dem Anhang (Tabelle 29) entnommen werden. Bei den Hauptmesskampagnen am 30.09.2008, 24.02. und 14.07.2009 wurden Proben zur Bearbeitung mehrerer Fragestellungen gezogen (siehe Tabelle 8).

Tabelle 8 Messkampagnen bei unterschiedlichen Z_{spez} (g O₃ g⁻¹ DOC)

Datum	Z_{spez}	Spuren- stoffe	Gen- toxizität	Ökotoxizität (Mikrobio- tests)	Ökotoxizität (endokrine Wirkung)	Mikrobielle Inaktivierung
26.08.2008	0,63				x	
25.09.2008	0,87					x
30.09.2008*	1,08	x		x	x	x ^c
24.02.2009*	0,65/0,63 ^a	x	x		x	x
14.07.2009*	0,81	x	x	x	x	x ^c
03.12.2009	0,65 ^b				x ^b	
07.12.2009	0,67 ^b				x ^b	
11.12.2009	0,69 ^b				x ^b	
14.12.2009	0,62		x		x ^b	x ^c
18.12.2009	0,61		x		x ^b	x ^c

* Hauptmesskampagnen

a 0,63 g O₃ g⁻¹ DOC bei Probenahme für mikrobielle Inaktivierung, andere Fragestellungen bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC

b Probenahme für 21d-Tage Fishtest (siehe Kap. 2.7.3)

c ergänzende Untersuchungen am IWAG

Da Nitrit rasch von Ozon oxidiert wird (siehe Kap. 3.3.5) und gemeinsam mit dem DOC in Konkurrenz zur Spurenstoffentfernung steht, sind in Tabelle 9 die spezifischen Ozonzehrungen mit und ohne Nitritkompensation, sowie der prozentuelle Beitrag von Nitrit an Z_{spez} dargestellt. Da Nitrit und DOC im Kläranlagenablauf naturgemäß nicht korrelieren, steigt auch der prozentuelle Beitrag von Nitrit an der spezifischen Ozonzehrung nicht linear mit der Nitritkonzentration an. Die Abweichung der nitritkompensierten Ozonzehrung betrug mit Ausnahme von zwei Kampagnen weniger als 10 %. Für die Ergebnisse wurde die spezifische Ozonzehrung ohne Nitritkompensation verwendet, um den Vergleich mit der Literatur, wo i. d. R. keine Darstellung der nitritkompensierten Ozonzehrung erfolgt, zu gewährleisten.

2 Material und Methoden

Tabelle 9 Einfluss von Nitrit auf die spezifische Ozonzehrung

Datum	Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	Z _{spez} (NO ₂ - kompensiert)	NO ₂ -N mg L ⁻¹	Beitrag am Z _{spez} %
30.09.2008	1,08	1,08	0,01	0,0
25.09.2008	0,87	0,87	0,02	0,5
14.07.2009	0,81	0,77	0,07	4,4
07.12.2009	0,67	0,64	0,09	4,7
03.12.2009	0,65	0,62	0,1	5,2
14.12.2009	0,62	0,58	0,12	7,0
18.12.2009	0,61	0,55	0,16	9,5
24.02.2009	0,63/0,65	0,53/0,56	0,22	15,1/14,5
11.12.2009	0,69	0,55	0,29	19,3

2.4.2 Probenahme

Die Probenahme erfolgte im Zulauf der Pilotanlage und im Ablauf der beiden in Serie durchflossenen Versuchsreaktoren, R1 und R2. Spezifische Informationen zur Probenahme und -aufbereitung für die einzelnen Fragestellungen finden sich im jeweiligen Methodik-Kapitel.

Die Bezeichnung der Probenahmestellen lautet wie folgt:

- In: Zulauf Pilotanlage (Kläranlagenablauf)
- Ab-R1: Ablauf Ozoneintragsbehälter (Behälter 1)
- Ab-R2 = Out: Ablauf Behälter 2, entspricht dem Ablauf der Pilotanlage

Wurden nur Zu- und Ablauf der Pilotanlage beprobt, wurden meist nur die Bezeichnungen „In“ und „Out“ verwendet.

Es wurden keine Tagesmischproben, sondern Stichproben gezogen. Diese erwiesen sich in vergangenen Untersuchungen als hinreichend genau, da Konzentrationsspitzen, die im Kläranlagenzulauf auftreten, durch die lange hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers in der Kläranlage (ca. 20 h) ausgeglichen werden. Die Proben wurden unter Berücksichtigung der hydraulischen Aufenthaltszeit in den zwei Reaktoren zeitversetzt gezogen. Startzeitpunkt der Probenahme im Ablauf der Versuchsanlage war i. d. R. 2 bis 2,5 h nach Inbetriebnahme des Ozongenerators, da sich in dieser Zeitspanne in jedem Fall ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Dieser Abstand wurde basierend auf den Ergebnissen der Tracerversuche (siehe Kap. 4.1) gewählt, welche zeigten, dass in ca. 1,5 h der gesamte Inhalt ausgetauscht war. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde auch anhand des SAK₂₅₄-Verlaufs im Ablauf der Pilotanlage beobachtet (siehe Abbildung 3). Beginnend mit dem SAK₂₅₄ des unbehandelten Kläranlagenablaufs zu Versuchsstart geht die Absorption mit Inbetriebnahme der Ozonung (t = 0) durch die Oxidation von in diesem Wellenlängenbereich absorbierenden Substanzen zurück (siehe Kap. 4.6.3) und der SAK₂₅₄ pendelt sich nach 1,25 - 1,5 h bei einer Absorption von ca. 11 pro m ein.

2 Material und Methoden

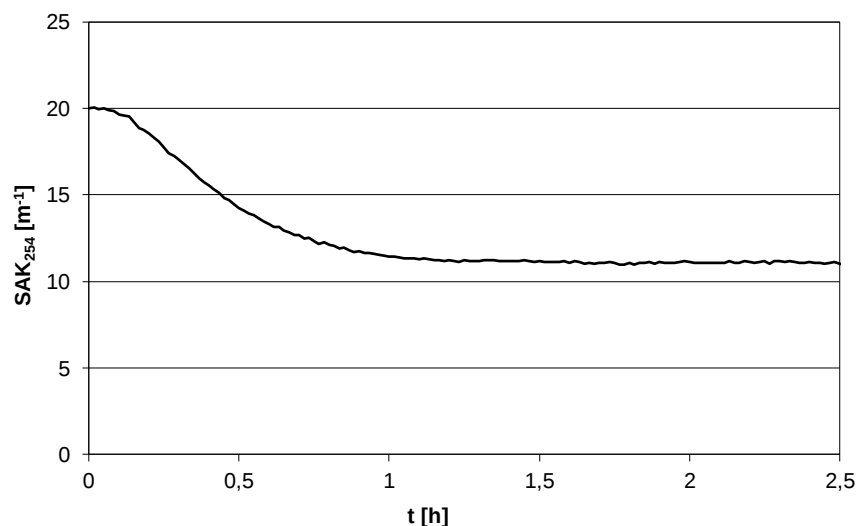


Abbildung 3 Verlauf des SAK₂₅₄ im Kläranlagenablauf während der Ozonung ab Inbetriebnahme des Ozongenerators ($t = 0$)

2.5 Ermittlung der Spurenstoffelimination

Dieses Kapitel umfasst die Darstellung der analysierten Spurenstoffe und Informationen zur Probenahme und Berechnungskonvention für die Ermittlung der Eliminationsleistung. Die Untersuchungen wurden bei drei spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,7 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC untersucht (siehe Tabelle 8). Die Proben wurden in 20 L Kanister aus PE abgefüllt. In die Kanister für die beiden Reaktorabläufe wurde Natriumthiosulfonat (0,1 mM L⁻¹) vorgelegt, um v. a. im Ablauf des Ozoneintragsbehälters vorhandenes Restozon zu quenchen und eine weitere Oxidation zu verhindern. Die unfiltrierten Proben wurden dem Umweltbundesamt Wien am Tag der Probenahme überbracht und dort prüfartenakkreditiert analysiert. Die EN ISO/IEC 17025 bildet die Basis des QS-Systems des Umweltbundesamtes. Informationen zur Analytik können dem Anhang entnommen werden.

2.5.1 Analytierte Spurenstoffe und Auswahlkriterien

Das Spurenstoff-Untersuchungsprogramm umfasste neben Arzneimittelwirkstoffen auch Haushalts- und Industriechemikalien sowie ein Pestizid. Die analysierten Substanzen sind, zugeordnet zu einer Stoffgruppe bzw. Kategorie, in Tabelle 10 und Tabelle 11 zusammengefasst. Obwohl bestimmte Hormone, wie z. B. 17 α -Ethinylestradiol zur Gruppe der Arzneimittel zählen, da sie als Hormonpräparat verabreicht werden, werden sie aufgrund ihrer Relevanz als separate Kategorie ausgewiesen.

Es wurden zum überwiegenden Teil Spurenstoffe analysiert für die Langzeitinformationen zum Vorkommen im Abwasser bzw. zur Entfernung am Versuchsstandort zur Verfügung standen. Trisphosphate, Naphthalinsulfonate, Benzotriazole, das Röntgenkontrastmittel Iopromid, die Moschusverbindungen und das Herbizid Diuron, wurden nur bei einer Kampagne untersucht.

2 Material und Methoden

Tabelle 10 Analysierte Spurenstoffe

Stoffgruppe	Kategorie/Indikation	Spurenstoffe	Abk.	CAS-Nr.
Arzneimittel- wirkstoffe	Analgetika	Diclofenac	DCF	15307-86-5
		Ibuprofen	IBP	15687-27-1
	Antibiotika	Erythromycin	ERY	114-07-8
		Roxithromycin	ROX	80214-83-1
		Sulfamethoxazol	SMZ	723-46-6
		Trimethoprim	TMP	738-70-5
	Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ	298-46-4
	Lipidsenker	Bezafibrat	BZF	41859-67-0
Hormone (Östrogene)	Neuroleptika/ Tranquilizer	Diazepam	DZP	439-14-5
	Natürliches	Estradiol	E2	50-28-2
	Östrogen	Estriol	E3	50-27-1
		Estron	E1	53-16-7
	Hormonpräparat	17 α -Ethinylestradiol	EE2	57-63-6
Industrie- chemikalien	Xenohormone (Östrogene)	Bisphenol A	BPA	80-05-7
		4-Nonylphenol techn.	NP	25154-52-3
		Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO	20427-84-3
		Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO	104-35-8
		Octylphenol	OP	1806-26-4
	Zinnorganika/ Xenohormone (Androgene)	Tetrabutylzinn	-	1461-25-2
		Tributylzinn-Kation	TBT	56573-85-4
		Triphenylzinn-Kation	TPT	668-34-8
	Zinnorganika	Dibutylzinn-Kation	DBT	1002-53-5
		Diphenylzinn-Kation	DPT	1135-99-5
	Komplexbildner	Diethylentriaminpentaacetat	DTPA	14047-41-7
		Ethylendiamintetraacetat	EDTA	60-00-4
		Nitriloessigsäure	NTA	139-13-9
		1,3-Propylendiamintetraacetat	1,3 PDTA	1939-36-2

In der Richtlinie 2013/39/EU sind gemäß den Zielen und Bestimmungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer geregelt, die den sogenannten guten chemischen Zustand festlegen. Zusätzlich zu den gemeinschaftsrechtlich geregelten Stoffen können auf nationaler Ebene Umweltqualitätsnormen festgelegt werden. Im Fall von Österreich geschieht dies in Anlage B der österreichischen Qualitätszielverordnung, QZV Chemie OG. Analysierte Spurenstoffe, für die als prioritär oder prioritär gefährlicher Stoff eine gemeinschaftsrechtliche (WRRL) oder für die als synthetischer bzw. nicht-synthetischer Schadstoff eine nationale Umweltqualitätsnorm (BGBl. II Nr. 461/2010) existiert, sind in Tabelle 12 aufgelistet.

2 Material und Methoden

Tabelle 11 Bei einer Kampagne zusätzlich analysierte Spurenstoffe

Stoffgruppe	Kategorie/Indikation	Spurenstoffe	Abk.	CAS-Nr.
Arzneimittel-wirkstoffe	Röntgenkontrast-mittel	Iopromid	IPM	73334-07-3
Haushalts-chemikalien	polyzyklische	Galaxolid	HHCB	1222-05-5
	Moschus-verbindungen	Tonalid	AHTN	1506-02-1
Pflanzen-schutzmittel	Herbizid	Diuron	DIU	330-54-1
Trisphosphate	Industrie-chemikalien (Flammschutzmittel)	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	78-51-3
		Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP	13674-87-8
		Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP	115-96-8
		Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP	13674-84-5
		Trikresylphosphat	TKP	1330-78-5
		Triethylphosphat	TEP	78-40-4
		Tri-n-butylphosphat	TBP	126-73-8
		Triphenylphosphat	TPP	115-86-6
Naphtalin-sulfonsäuren	Industrie-chemikalien (aromatische Sulfonate)	Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	78-42-2
		1,3,6-Naphtalintrisulfonat	1,3,6 NTS	-
		1,5-Naphtalindisulfonat	1,5 NDS	1655-29-4
		1,6-Naphtalindisulfonat	1,6 NDS	1655-43-2
		1-Naphtalinsulfonat	1 NS	85-47-2
		2,6-Naphtalindisulfonat	2,6 NDS	1655-45-4
Benzotriazole	Industriechemikalien (Korrosionsschutz-mittel)	2-Naphtalinsulfonat	2 NS	120-18-3
		1H-Benzotriazol	1H-BT	95-14-7
		4-Tolyltriazol	4-TT	29878-31-7
		5-Tolyltriazol	5-TT	136-85-6

Tabelle 12 Umweltqualitätsnormen der untersuchten, gemeinschaftsrechtlich und national (Österreich) geregelten Schadstoffe

Substanz	UQN $\mu\text{g L}^{-1}$		Einstufung gem. WRRL bzw. nationalem Recht
	EU (JD/ ZHK)*	Österreich (JD)	
Dibutylzinnverbindungen		0,01	Schadstoff
Tributylzinnverbindungen	0,0002/0,0015		prioritär gefährlich
Bisphenol-A		1,6	Schadstoff
Nonylphenol (4-Nonylphenol)	0,3/2,0		prioritär gefährlich
Octylphenol	0,1/-		prioritär
Diuron	0,2/1,8		prioritär
EDTA		50	Schadstoff
NTA		50	Schadstoff

* Jahresdurchschnitt (JD) bzw. zulässige Höchstkonzentration (ZHK) für Binnenoberflächengewässer

2 Material und Methoden

2.5.2 Berechnungskonvention für die Spurenstoffelimination

Für die Berechnung der Spurenstoffelimination wurden Einzelmessungen (Konzentrationen) verwendet. In der Richtlinie 2009/90/EG zur chemischen Analyse werden für die Mittelwertberechnung herangezogene Messwerte, die unter der Bestimmungsgrenze liegen, auf die Hälfte des Wertes der betreffenden Bestimmungsgrenze gesetzt. In dieser Arbeit wurde für den ozonbehandelten Ablauf ein konservativerer Ansatz gewählt und die jeweils unterschrittene analytische Grenze als Messwert angesetzt. Für Spurenstoffe, die nach der Ozonung, im Ablauf von Reaktor 1 oder 2, unter der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze vorlagen, konnte somit nur eine Mindestentfernung berechnet werden. Diese Berechnungskonvention stellt den schlechtesten anzunehmenden Fall (Worst Case) dar. Bei der Interpretation der Ergebnisse sollte daher die Differenz zwischen analytischer Grenze und Zulaufkonzentration betrachtet werden. Für Substanzen, deren Konzentration im unbehandelten Ablauf deutlich über der analytischen Grenze liegen, wie dies z. B. bei Carbamazepin oder Diclofenac der Fall ist, stellt diese Berechnungskonvention keine signifikante Abweichung von der Wirklichkeit dar. Im Gegensatz dazu kann eine berechnete Mindestentfernung von Substanzen, deren Konzentrationen im Zulauf zur Pilotanlage nahe der Bestimmungs- oder Nachweisgrenze liegen (z. B. E1 oder EE2) in Wirklichkeit deutlich höher sein. Bei der Auswahl von Spurenstoffen als Indikatoren zur Beurteilung der Eliminationsleistung muss dieser Aspekt berücksichtigt werden (Jekel *et al.*, 2015).

Substanzen, bei denen im gegenständlichen Projekt nur die Mindestentfernung berechnet werden konnte, wurden im Ergebniskapitel (Kap. 4.2) entsprechend gekennzeichnet.

2.6 Gentoxizitätstests

Die gentoxische Aktivität der Proben vor und nach der Ozonung wurde mittels biologischer Testbatterie untersucht. Am Institut für Krebsforschung an der medizinischen Universität Wien wurden standardisierte Gentoxizitätstests auf drei unterschiedlichen trophischen Niveaus durchgeführt. Dabei handelt es sich um folgende drei, für die Untersuchung von Wasser etablierte Gentoxizitätstests:

- Ames-Test: *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest (Bakterienzellen)
- Mikrokerntest mit *Allium cepa* (Pflanzenzellen)
- Comet-Assay: Einzelzellgelelektrophorese (Rattenleberzellen)

Die Untersuchungen zur gentoxischen Aktivität erfolgten bei einem Z_{spez} zwischen 0,6 und 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC (siehe Tabelle 13). Da der Ablauf des Ozoneintragsbehälters gelöstes Ozon enthielt, wurde die Probe 5 bis 10 min mit einem Aquarienbelüfterstein belüftet um das Ozon zu stripfen und so Nachreaktionen zu verhindern. Obwohl der Ablauf der Pilotanlage kein Ozon mehr enthielt, wurde die Probe gleich behandelt. Alternativ dazu wurde bei den ersten zwei Kampagnen Natriumthiosulfat zum Ablauf der Pilotanlage dosiert (0,1 mM L⁻¹). Die Ergebnisse mit Natriumthiosulfatzugabe wiesen im Vergleich zu den belüfteten Proben keine signifikante Veränderung auf, weshalb die Proben bei der letzten Kampagne belüftet wurden. Die testverfahrensspezifische Aufbereitung findet sich in den folgenden Unterkapiteln.

2 Material und Methoden

Tabelle 13 Probenahmeplan für die Mutagenitätstests

Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	Ames- Test	Mikrokern- test	Comet- Assay
0,61	X ^a		
0,62	x ^b		x
0,65	x	x	x
0,81	X ^c	x	x

a Ames-Test mit Blue Rayon-Extrakt vom Zulauf und Ablauf der Pilotanlage

b 6 666-fache Anreicherung

c 2 000-fache Anreicherung

2.6.1 Ames-Test

Der *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest, nach seinem Erfinder auch Ames-Test genannt (Eisenbrand *et al.*, 2005), ist ein auf die Wassermatrix adaptierter, standardisierter Mutagenitätstest (DIN 38415-4) bei dem Mutationen nachgewiesen werden (Grummt *et al.*, 2004). Es handelt sich um ein bakterielles Testsystem mit Stämmen von *Salmonella typhimurium*, die durch Mutation die Fähigkeit verloren haben, ohne die Aminosäure Histidin zu wachsen (his⁻). Gentoxische Einflüsse zeigen sich in der Bildung von revertanten Zellen, d. h. in der Rückmutationen zum his⁺-Phänotyp, dem ursprünglichen Wildtyp. Durch Zugabe eines Leberextraktes aus Rattenleber (Aktivierungsmix S9) kann die Aktivierung von indirekten Mutagenen im Metabolismus von Säugetieren nachgestellt werden (Grummt *et al.*, 2004).

Die Proben für den Ames-Test wurden innerhalb einer Stunde nach Probenanlieferung steril filtriert (0,22 µm). Bei der ersten Kampagne (Z_{spez} = 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC) wurden die Proben ohne Anreicherung getestet, bei den zwei weiteren Messkampagnen (Z_{spez} = 0,81 bzw. 0,62 g O₃ g⁻¹ DOC) erfolgte eine Aufkonzentration über Festphasenextraktion mit C₁₈-Kartuschen. Bei Kampagne 2 wurden 2,5 L pro Probe 2 000-fach angereichert, bei Kampagne 3 wurden 20 L Probe 6 666-fach aufkonzentriert. Bei der zweiten Messkampagne erfolgte eine Elution der Proben bei unterschiedlichen pH-Werten (neutral und sauer bei pH 2). Basierend auf den Ergebnissen wurden die Proben bei der dritten Messkampagne nur mehr bei pH 2 eluiert. Bei der dritten Kampagne wurden zusätzlich zum Dosisäquivalent von 200 mL ohne Anreicherung (analog zur 2. Messkampagne) 100 und 300 mL Probe getestet.

Eine weitere Methode zur Anreicherung der Proben mittels Blue Rayon wurde gemäß Protokoll von Sakamoto und Hayatsu (1990) bei der vierten Messkampagne getestet. Dabei wurden je acht Portionen à 0,5 g Blue Rayon als Adsorbens über ca. 24 Stunden dem Zu- und Ablauf der Pilotanlage exponiert. Danach wurde das Adsorbens mit deionisiertem Wasser gewaschen, extrahiert und anschließend im Ames-Test untersucht.

Der Ames-Test wurde als Platteninkorporationstest nach Maron und Ames (1984) durchgeführt. Hierfür wurden die untersuchten Bakterienstämme mit 2,5 mL Weichagar, mit bzw. ohne Aktivierungsmix (S9) und mit der Probe vermischt und auf die Petrischale mit selektivem, histidinarmem Nährboden gegossen. Die Platten wurden bei 37°C im Dunkeln 48 h lang inkubiert und danach wurden die revertanten Zellen manuell ausgezählt. Der Ansatz in Petrischalen erfolgte im Triplikat.

Proben der ersten zwei Kampagnen wurden mit den *Salmonella typhimurium* Stämmen TA98, TA100 und TA102 untersucht, während aufkonzentrierte Proben mit TA98 und TA100 (Kampagne 2) bzw. TA98, TA100, TA102 und TA1537 (Kampagne 3) und TA98 und YG1024

2 Material und Methoden

(Kampagne 4, Blue Rayon) getestet wurden. Mehr Details zur Methodik können Misik *et al.* (2011) entnommen werden.

Als Gebinde wurden Glasflaschen (erste Kampagne) bzw. für die größeren Probenvolumina bei den weiteren Kampagnen PE-Behälter verwendet.

Die Ergebnisse wurden nach der „Zweifach-Regel“ ausgewertet (Kirkland, 1990), d. h. eine Substanz wird als mutagen eingestuft, wenn die Anzahl der Revertanten im Vergleich zur Negativprobe doppelt so hoch oder höher ist.

2.6.2 Mikrokerntest

Der Mikrokern- oder Mikronukleustest wird häufig zur Untersuchung von kontaminierten Wässern angewendet. Es handelt sich um ein eukaryotisches Testsystem mit teilungsfähigen Zellen. Die Bestimmung eines gentoxischen Effektes basiert auf der vermehrten Bildung von sogenannten Mikrokernen. Mikrokerne sind chromatinhaltige Strukturen im Zytoplasma. Sie werden aufgrund von Chromosomenschädigung (Chromosomenbruch bzw. -verlust) durch die Einwirkung gentoxischer Agentien während der Zellteilung gebildet und nicht mehr in die Tochterzellen inkorporiert (Grummt *et al.*, 2004).

Der Test wurde mit Tochterzellen von primären Meristemzellen der *Allium cepa* (Küchenzwiebel) nach dem Standardprotokoll von Ma *et al.* (1995) durchgeführt. Die Proben wurden unmittelbar nach Anlieferung unverdünnt getestet. Für die primären Meristemzellen wurden junge Zwiebelknollen zuvor über 48 h im Dunkeln in 50 mL Gefäße mit Leitungswasser gelegt. Diese Wurzeln (1-2 cm Länge) wurden über 24 h den Proben exponiert, gefolgt von einer 24-stündigen Erholungsphase in Leitungswasser. Im Anschluss wurden die Wurzeln für 24 h fixiert (Ethanol : Essigsäure = 3 : 1) und danach in 70%igem Ethanol gelagert. Um die Auswirkung der untersuchten Proben auf die Zellteilung zu untersuchen, wurde zusätzlich der Mitose- oder Zellteilungsindex (Verhältnis der sich teilenden Zellen zur Gesamtzellzahl) bestimmt. Die Auswertung erfolgte nach dem Protokoll von Ma *et al.* (1995).

2.6.3 Comet-Assay

Der Comet-Assay, auch Einzelzellgelelektrophorese oder Single Cell Gel Electrophoresis (SCGE) genannt, wird häufig zur Bestimmung der Gentoxizität im aquatischen Milieu angewendet (Grummt *et al.*, 2004). Es handelt sich um einen Indikator-test, d. h. im Gegensatz zum Mutationstest werden nicht Mutationen sondern Schädigungen der molekularen DNA-Struktur, die in weiterer Folge zu Mutationen führen können, nachgewiesen.

Der Test wird mit eukaryotischen Zellen durchgeführt. Diese haben den Vorteil, dass sie aktive Phase I- und Phase II-Enzyme haben, die im Metabolismus von DNA-reaktiven Verbindungen involviert sind. Dadurch müssen keine zusätzlichen Enzyme zugesetzt werden. Die Technik basiert auf der Untersuchung der DNA-Migration im elektrischen Feld, wobei sich das Wanderverhalten von gesunder und geschädigter DNA voneinander unterscheidet. Während gesunde DNA kaum wandert und der runde Kernbereich größtenteils erhalten bleibt, wandert geschädigte DNA und wird dadurch kometenförmig in die Länge gezogen (siehe Abbildung 4), was dem Test seinen Namen gibt.

Die Experimente wurden gemäß den Comet-Assay-Leitlinien von Tice *et al.* (2000) durchgeführt. Als eukaryotische Zellen wurden primäre Rattenleberzellen verwendet. Nach 60-minütiger Inkubation der Zellen im Untersuchungsmedium bei 37 °C wurden sie auf

2 Material und Methoden

Objektträgern in Agarose platziert. Nach der Lyse (hoher Salzgehalt und alkalische Bedingungen) und Elektrophorese wurden die Platten mit Fluoreszenzfarbstoffen angefärbt und mittels bildgebender Software ausgewertet.



Abbildung 4 Kometenbildung geschädigter DNA beim Comet-Assay, verändert nach Schaar et al. (2011)

Da die Rattenleberzellen sensibel auf gentoxische Einflüsse reagieren, mussten die Proben nicht angereichert werden. Während der dritten Beprobung wurde die Dosis-Wirkungsbeziehung mit unterschiedlichen Verdünnungen (unverdünnt, 1:3 und 1:9) untersucht.

2.7 Untersuchung der Ökotoxizität

Hinsichtlich ökotoxikologischer Fragestellungen wurden Mikrobiotests und die endokrine Wirkung In vitro und In vivo untersucht. Die Untersuchungen fanden an der Veterinärmedizinischen Universität, am Department für Biomedizinische Wissenschaften, an der Abteilung für Aquatische Ökotoxikologie (Mikrobiotests und 21-Tage Fish-Screening Assay) und an der Abteilung für Medizinische Biochemie (Enzymimmunoassay) sowie am Department für Pathobiologie, Institut für Anatomie, Histologie und Embryologie (histologische und immunhistochemische Untersuchungen) statt.

2.7.1 Mikrobiotests

Es wurden drei standardisierte Mikrobiotests für unterschiedliche trophische Niveaus durchgeführt (siehe Tabelle 14). Der Grünalgen-Wachstumshemmtest ist ein Test auf chronische, subletale Toxizität für Süßwasserphytoplankton, beim Daphnien-Immobilisationstest wird die akute, letale Toxizität für Süßwasserzooplankton untersucht und beim Fischeitest handelt es sich um einen akut letalen Testtyp für Süßwasser-Fischembryonen. Weitere Informationen zu den einzelnen Testverfahren können dem Anhang (Tabelle 33 - Tabelle 35) sowie Altmann *et al.* (2012) entnommen werden.

Die Probenahmen erfolgten an zwei Messtagen bei einem Z_{spez} von 0,8 bzw. $1,1 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (siehe Tabelle 14). Bei der ersten Beprobung ($1,1 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) wurden die Proben in unterschiedlichen Verdünnungsstufen getestet, aufgrund der durchgehend negativen Resultate wurden die Proben bei der zweiten Untersuchung nicht mehr verdünnt. Ab-R1 und R2 wurden 5 bis 10 min mit einem Aquarienbelüfterstein belüftet um etwaig vorhandenes gelöstes Ozon zu stripfen.

2 Material und Methoden

Tabelle 14 Durchgeführte Ökotoxizitätstests

Test	Kurzbeschreibung	Testorganismus	Methode	Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC
Grünalgen-Wachstumshemmtest ¹	72 h-Wachstums-hemmung	Pseudokirchneriella subcapitata	DIN EN ISO 8 692:2004	1,08
Daphnien-Immobilisationstest ²	48 h-Immobilisation	Daphnia magna	DIN EN ISO 6341:1996	0,77 / 1,08
Fischartest ²	48 h-Mortalität	Danio rerio, Eier	DIN 38415-6:2003-08	0,77 / 1,08

¹ Verdünnungsstufen: 1,2,4

² Verdünnungsstufen bei 1,08 g O₃ g⁻¹ DOC: 1,2,4,8; keine Verdünnung bei 0,77 g O₃ g⁻¹ DOC

2.7.2 Enzymimmunoassays

Die Veränderung der Estrogen- und Testosteron-Bindungsaktivität durch die Ablaufzonung wurde In vitro mittels Enzymimmunoassay (EIA) untersucht. Die Bestimmung der Estrogen- und Testosteron-Bindungsaktivität erfolgte nach Palme und Möstl (1993) über kompetitive EIAs. EIAs basieren auf der Competition zwischen dem immunoreaktiven Steroid in der Probe und dem Steroid-Biotin-Streptavidin-Peroxidase-Komplex um Antikörper. Gemessen wurden immunoreaktive unkonjugierte Estrogene (E1, E2, E3 und EE2) mit Estron als Standard und immunoreaktive 17β-Hydroxyandrogene mit Testosteron als Standard. Die Ergebnisse wurden aufgrund der Gruppenspezifität und der verwendeten Standards als Estron- bzw. Testosteronäquivalente betrachtet. In Tabelle 15 sind die bei den jeweiligen spezifischen Ozonzehrungen untersuchten Proben aufgelistet. Zusätzlich dazu wurden im Rahmen des 21-Tage Fish-Screening-Assays Proben analysiert (siehe Altmann *et al.*, 2012).

Wenn die Proben nicht sofort analysiert werden konnten, wurden sie tiefgefroren, da in Vorversuchen kein Einfluss dieser Art der Probenaufbewahrung bzw. -konservierung auf die Ergebnisse festgestellt werden konnte. Die Proben wurden mittels Glasfaserfilter filtriert und die Steroide im Filtrat mittels Festphasenextraktion (Sep Pak RP-18, Merck) angereichert (Altmann *et al.*, 2012).

Tabelle 15 Untersuchungsprogramm für den EIA

Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	Analysierte Proben
0,63	In; Ab-R2
0,65	In; Ab-R1 und R2
0,65 ± 0,03*	In; Ab-R2
0,81	In; Ab-R1 und R2
1,08	In; Ab-R1 und R2

* MW ± SD (n = 5) für 21-d Fish-Screening-Assay (Kap. 2.7.3)

2.7.3 21-Tage Fish-Screening-Assay

Zusätzlich zu den In vitro Tests mittels EIA wurden estrogene und androgene Effekte In vivo mit dem 21-Tage Fish-Screening-Assay (OECD 230) getestet.

Als Testfische wurden sexuell reife, 5-6 Monate alte Fische des Wildtyp Medaka (*Oryzias latipes*) verwendet. Die Fische wurden dem Zu- und Ablauf der Pilotanlage sowie den Kontrollen (Leitungswasser als Negativkontrolle, 100 ng L⁻¹ Estradiol als Estrogen-Positivkontrolle und 100 ng L⁻¹ 17β-Trenbolon als Androgen-Positivkontrolle) in 20 L-Aquarien im Duplikat kontinuierlich exponiert (Altmann *et al.*, 2012). Frische Proben

2 Material und Methoden

($Z_{\text{spez}} = 0,65 \pm 0,03 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DO}$) wurden an den Versuchstagen 0, 4, 8, 11 und 15 geliefert, im Kühlraum bei $7,1 \pm 1,6 \text{ }^\circ\text{C}$ gelagert und vor der Verwendung temperiert und belüftet. Zweimal pro Tag wurden 50 % des Aquarieninhalts durch neues Testmedium ersetzt. Die tägliche Routine, wie Fütterung, Reinigung und Datenerhebung ist in Altmann *et al.* (2012) beschrieben.

Nach Testende wurden die Fische gemäß OECD 230 morphologisch (sekundäre Geschlechtsmerkmale) untersucht. Leber und Gonaden exponierter Fische wurden einer histologischen und immunhistochemischen (Vitellogenin) Untersuchung unterzogen (Altmann *et al.*, 2012).

2.8 Mikrobielle Inaktivierung

Die Untersuchungen zur Reduktion des Keimgehaltes und der Viren im ozonbehandelten Kläranlagenablauf wurden an der Abteilung für Wasserhygiene des Instituts für Hygiene und Angewandte Immunologie der Medizinischen Universität Wien durchgeführt.

Die Inaktivierung von im Kläranlagenablauf natürlich vorkommenden Fäkalbakterien (*Escherichia coli* und Enterokokken) und Pathogenen (Viren und Protozoen) wurde bei einem Z_{spez} von 0,63 und 0,87 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ untersucht. Da Versuche mit Krankheitserregern aufwendig und nur unter entsprechenden Sicherheitsvorkehrungen durchführbar sind und da die natürlichen Konzentrationen im untersuchten Kläranlagenablauf zu niedrig waren um repräsentative Aussagen zu machen, wurden mikrobiologische Surrogate für Viren und Protozoen eingesetzt (Kap. 2.8.1). Die Untersuchung der Inaktivierung wurde in Anlehnung an das Prüfverfahren für UV-Anlagen zur Desinfektion von Trinkwasser durchgeführt (ÖNORM M 5873-1; ÖNORM M 5873-2; Sommer *et al.*, 2008).

An allen drei Probenahmestellen (In, Ab-R1 und Ab-R2) wurden jeweils vier Proben gezogen, eine vor Zudosierung der Testorganismen und drei während der kontinuierlichen Zudosierung, nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes. Die Probenahme erfolgte in sterile 1 L-Glasflaschen, über einen mit offener Flamme abgeflämmten Probenahmehahn (Zulauf und Ablauf Ozoneintragsbehälter) bzw. als Schöpfprobe (Ab-R2). Für die ozonbehandelten Ablaufproben wurde Natriumthiosulfonat ($0,06 \text{ mM L}^{-1}$) vorgelegt. Die Proben wurden im Dreifachansatz bestimmt.

2.8.1 Zudosierung von Testorganismen

Bakteriensporen wurden als Surrogat für Dauerformen von Protozoen und der Bakteriophage MS2 als Vertreter für Viren in den Zulauf der Pilotanlage dosiert. Der Bakteriophage MS2 aus der Familie der *Leviviridae* eignet sich gut als Virus-Surrogat, da er in Form und Aufbau humanpathogenen Viren, z. B. dem Poliovirus, ähnelt (Anonymous, 1991). Sporen von *Bacillus subtilis* ($1,5 \text{ }\mu\text{m}$ lange und $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ breite Endosporen; ATCC 6633) zeichnen sich durch hohe Stabilität gegenüber Umweltfaktoren und technischen Aufbereitungsmaßnahmen aus und werden daher als geeignete Surrogate für Dauerformen von Protozoen, wie z. B. Zysten von *Giardia lamblia* oder *Cryptosporidium parvum* Oozysten, betrachtet (Facile *et al.*, 2000). Die Herstellung der Surrogatsuspensionen erfolgte gemäß der in Sommer und Cabaj (1993) beschriebenen Methodik.

Die Zudosierung der Surrogatsuspensionen in den Zulauf der Pilotanlage erfolgte kontinuierlich mittels Peristaltikpumpe über einen Zeitraum von drei Stunden (5 Lh^{-1}). Die Dosiermenge wurde so eingestellt, dass eine Bakteriophagenkonzentration von ca. 10^6 pro mL und eine *Bacillus subtilis* Sporenkonzentration von ca. 10^6 pro 100 mL erreicht wurde. Für die Einmischung wurde ein statischer Mischer eingebaut, dessen Effizienz zuvor mittels

2 Material und Methoden

Tracerversuchen mit Uranin überprüft wurde. Dafür wurde eine konzentrierte Uraninstammlösung (4,6 - 4,7 g pro 10 L) mit einer Schlauchquetschpumpe (ca. 5 L h⁻¹) vor dem Mischer in die Zulaufleitung dosiert. Im Ablauf der Versuchsanlage wurde die Absorption bei 492,5 nm vor und während Uraninzugabe kontinuierlich im 1-Minutenintervall gemessen. Die gemessenen Werte wurden mit den simulierten Werten verglichen und die Effizienz des Mixers konnte bestätigt werden.

2.8.2 Mikrobiologische Analysen

Die Ermittlung der Konzentration an *E. coli* erfolgte in einem 96-fach-MPN-Ansatz in Mikrotiterplatten gemäß DIN EN ISO 9308-3 (1999), die Bestimmung der Enterokokken in einem 96-fach-MPN-Ansatz in Mikrotiterplatten gemäß DIN EN ISO 7899-2 (2000), den in der Badegewässerrichtlinie (RICHTLINIE 2006/7/EG) angegebenen Referenzmethoden.

Die Konzentration an MS2 wurde über Plaque bildende Einheiten (PFU) gemäß ISO 10705-1 (2002) bestimmt, wobei *E. coli* NCTC 12486 als Wirtstamm verwendet wurde. Für die Bestimmung der Bakteriensporenkonzentration wurden die Proben pasteurisiert, um die vegetativen Bakterien zu inaktivieren. Die Bakteriensporen wurden mittels Plattenguss- und Membranfiltrationsverfahren auf Plate Count Agar kultiviert und die koloniebildenden Einheiten (KBE) wurden nach einer Inkubationszeit von 44 ± 4 h bei 36 ± 2 °C bestimmt.

2.8.3 Ergänzende mikrobiologische Untersuchungen

Am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien wurden ergänzende Untersuchungen zum Vorkommen von heterotrophen Bakterien im Zu- und Ablauf der Pilotanlage sowie eine Life/Dead-Färbung durchgeführt. Die Proben wurden in sterilen 500 mL-Glasflaschen entnommen.

Die quantitative Bestimmung der heterotrophen Bakterien (HPC, heterotrophic plate counts) erfolgte mittels Plattengussverfahren gemäß DIN EN ISO 6222:1999. Die Ansätze erfolgten im Triplikat und die koloniebildenden Einheiten (KBE) wurden nach einer Inkubationszeit von 44 ± 4 h bei 36 ± 2 °C ausgezählt.

Die Life/Dead-Färbung wurde mit dem LIVE/DEAD® BacLight™ Bacterial Viability Kit von Molecular Probes® durchgeführt. Der Test Kit beinhaltet zwei Fluoreszenzfarbstoffe um zwischen lebenden Bakterien mit intakter Plasmamembran und toten Bakterien mit defekter Membran zu unterscheiden. SYTO® 9 färbt lebende Bakterien mit einem grünen Fluoreszenzfarbstoff während Propidiumiodid beschädigte Membranen durchdringt und die Zellen rot fluoreszieren.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Ozon (Trisauerstoff) ist eine allotrope Form von Sauerstoff (O_2) mit der Summenformel O_3 . Friedrich Schönbein (1799-1868) gilt als der Entdecker von Ozon und benannte die chemische Verbindung nach ihrem stechenden Geruch, hergeleitet vom griechischen Wort *ozein*, zu deutsch „riechen“ (von Sonntag und von Gunten, 2012). Mit einem Oxidationspotential von + 2,07 V (Gutmann und Hengge, 1988) ist Ozon ein starkes Oxidationsmittel.

Die Bindungsverhältnisse des Ozonmoleküls werden durch die mesomeren Grenzformeln in Abbildung 5 dargestellt. Aufgrund seiner Resonanzstrukturen kann Ozon als Dipol, elektrophiles oder nukleophiles Agens agieren (Bailey, 1972). Die hohe Reaktivität von Ozon ist auf die Elektronenkonfiguration in den Resonanzhybridstrukturen zurückzuführen (Beltrán, 2004).



Abbildung 5 Mesomere Grenzstrukturen von Ozon (verändert, nach Trambarulo et al., 1953)

3.1 Reaktionsmechanismen

In wässriger Lösung folgt die Reaktion von Ozon mit organischen Substanzen zwei Reaktionsmechanismen, der sogenannten direkten und der indirekten Ozonreaktion (Hoigné und Bader, 1976). Bei der direkten Reaktion wirkt Ozon selbst als Oxidans, während bei der indirekten Reaktion im Zuge von Ozonreaktionen generierte OH-Radikale ($\cdot OH$) als Oxidationsmittel fungieren. Die beiden Reaktionsmechanismen laufen parallel zueinander ab, wobei je nach Reaktionskinetik und Milieubedingungen eine der beiden die dominante Rolle spielt.

3.1.1 Direkte Ozonreaktion

Die direkte Reaktion von Ozon zeichnet sich durch eine hohe Selektivität gegenüber Reaktionspartnern (siehe Kap. 3.2) aus (Hoigné und Bader, 1976; 1983a).

Die Reaktion von organischen Stoffen mit Ozon folgt einer Reaktionskinetik zweiter Ordnung nach Gleichung 2 (Hoigné und Bader, 1983a). Gleichung 3 zeigt den natürlichen Logarithmus der relativen Restkonzentration der Substanz S als Funktion der Geschwindigkeitskonstante und der Ozonexposition.

$$\frac{dS}{dt} = -k_{O_3}[O_3][S] \quad (2)$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{O_3} \int [O_3] dt \quad (3)$$

Für die direkte Ozonreaktion sind vier Reaktionspfade bekannt: Additionsreaktionen, Elektronentransferreaktionen, Wasserstoffabstraktion und Hydrid-Transfer (von Sonntag und von Gunten, 2012). Additionsreaktionen stellen den dominanten Reaktionspfad dar und stehen mit Elektronentransferreaktionen in Konkurrenz. Wasserstoffabstraktion und Hydrid-Transfer sind zwei langsamere Reaktionsmechanismen, die bei der Reaktion von Ozon mit C-H-Bindungen vorherrschen.

In seinem Review zur Oxidationskinetik der Trinkwasserozonung gibt von Gunten (2003a) den Sauerstoffatomtransfer, Elektronentransfer, Bildung eines Oxyradikals, Ozoninsertion und Cycloaddition als mögliche Reaktionen eines durch elektrophile Addition gebildeten

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Ozonaddukts (Zwischenprodukt) an. Je nach ozonreaktiver Gruppe kann ein Reaktionsmechanismus vorherrschen (siehe Kap. 3.2).

3.1.2 Indirekte Ozonreaktion über OH-Radikale

Bei der indirekten Ozonreaktion erfolgt die oxidative Wirkung über bei Ozonreaktionen generierte OH-Radikale (Staehelin und Hoigne, 1985). Im Gegensatz zur sehr selektiven und langsamen direkten Ozonreaktion handelt es sich bei OH-Radikalreaktionen um eine kaum selektive und meist raschere Oxidation (Hoigné und Bader, 1977). Der indirekte Reaktionspfad ist daher für die Oxidation von ozonresistenten Spurenstoffen von Bedeutung. Im Gegensatz zur direkten Reaktion mit Ozon, wo Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten bis zu zehn Größenordnungen variieren können, schwanken jene für ozonresistente, abwasserrelevante Spurenstoffe nur etwa um eine Größenordnung (von Sonntag und von Gunten, 2012). Trotzdem spielt die Selektivität auch bei der indirekten Ozonreaktion eine Rolle (siehe Tabelle 17, Kap. 3.4). Mit aromatischen Kohlenwasserstoffen und ungesättigten Verbindungen ist die Reaktion oft durch die Diffusion limitiert (Hoigné und Bader, 1976), d. h. der Stofftransport stellt den limitierenden Faktor dar.

Die Reaktion mit Spurenstoffen steht, wie bei Ozon (siehe Kap. 3.3.4), in Konkurrenz zur Reaktion mit der organischen Hintergrundmatrix des Kläranlagenablaufs (von Gunten, 2003a; von Sonntag und von Gunten, 2012). Während die Konkurrenz bei der selektiven Ozonreaktion mit dem Rückgang an elektronenreichen Verbindungen in der Abwassermatrix im Verlauf des Oxidationsprozesses abnimmt, bleibt sie bei OH-Radikalreaktionen aufgrund der geringen Selektivität aufrecht. Daher ist die Entfernung von organischen Spurenstoffen durch $\cdot\text{OH}$ weniger effizient als durch Ozon (Lee und von Gunten, 2010).

Als Hauptquelle für die OH-Radikalbildung im Kläranlagenablauf gibt Nöthe (2009) elektronenreiche organische Verbindungen an. Im Modell von Hoigné und Bader (1976), das für Trinkwasser erstellt wurde, fungieren Hydroxidionen als Initiatoren einer autokatalytischen Radikalkettenreaktion. Aufgrund der geringen Geschwindigkeitskonstante mit Ozon ($k_{\text{O}_3} = 70 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) sind sie im Vergleich zu elektronenreichen organischen Verbindungen im Kläranlagenablauf jedoch vernachlässigbar (Buffle *et al.*, 2006a). Hydroxidionen spielen nur bei hohen pH-Werten, wie sie im kommunalen Kläranlagenablauf nicht auftreten, eine Rolle und bei pH 8 liegt ihre Halbwertszeit bei 2,8 h (von Sonntag und von Gunten, 2012). Auch Wasserstoffperoxid (H_2O_2) schließt Nöthe (2009) als relevante OH-Radikalquelle aus. Elektronenreiche Verbindungen der organischen Abwassermatrix mit OH-Radikal-bildenden Positionen, wie z. B. Phenole oder Amine, spielen hingegen eine bedeutende Rolle für die OH-Radikalbildung (Buffle und von Gunten, 2006; Nöthe, 2009). Beispielhaft sind die Reaktionen von sekundären Aminen (R_2NH) und Phenol als Phenolat (PhO^-) in Gleichung 4 und 5 dargestellt.



Die bei der Reaktion von sekundären Aminen gebildeten Superoxidanionen-Radikale reagieren mit einem weiteren Ozonmolekül zu einem Ozonidradikal (Staehelin und Hoigné, 1982), Gleichung 6. Die Bildung von OH-Radikalen aus dem Ozonidradikal ist in Gleichung 7 und 8 dargestellt (Mvula und von Sonntag, 2003; Merényi *et al.*, 2010).



3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf



Da die Konzentration derartiger Verbindungen im Kläranlagenablauf nicht ausreichen würde, um den ermittelten OH-Radikalertrag zu erklären, stellten Nöthe *et al.* (2009) die Hypothese auf, dass es bei der Oxidation von elektronenreichen Verbindungen zu einer Art Kettenreaktion kommt. Demnach endet die OH-Radikalbildung nicht, wenn die elektronenreichen Verbindungen mit Ozon reagiert haben, da im Zuge der direkten Ozonreaktionen neue OH-Radikal-bildende Positionen geschaffen werden. Unter der Annahme, dass Subeinheiten der organischen Hintergrundmatrix des gereinigten Kläranlagenablaufs (effluent organic matter, EfOM) aus zehn Kohlenstoffatomen bestehen, ergibt sich für einen DOC von z. B. 12 mg L⁻¹ eine Konzentration von 100 µM (Nöthe *et al.*, 2009). Bei einem molaren Verhältnis von Ozon zu DOC in Subeinheiten von ca. eins (5 mg L⁻¹ O₃ ≈ 100 µM) reagiert somit jedes Mol Ozon mit jedem Mol der EfOM-Subeinheit einmal (Lee *et al.*, 2013). Dass selbst bei steigender spezifischer Ozondosis und somit einem höheren molaren Verhältnis noch immer ein Anstieg der OH-Radikalexposition zu verzeichnen ist, wird als Indiz für die kontinuierliche Neubildung von ozonreaktiven Positionen mit OH-Radikalbildungspotential gesehen (Nöthe *et al.*, 2009). Beispielgebend hierfür ist die Bildung von Phenolen durch die Hydroxylierung von Aromaten (Nöthe *et al.*, 2009; von Sonntag und von Gunten, 2012).

Die Kinetik der OH-Radikalreaktion mit organischen Stoffen entspricht analog der direkten Ozonreaktion einer Reaktionen 2. Ordnung und die Entfernung hängt von der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} und der OH-Radikalexposition ab (von Gunten, 2003a). Für OH-Radikalreaktionen geben von Sonntag und von Gunten (2012) die drei Reaktionstypen Additionsreaktionen, Wasserstoffabstraktion und Elektronentransfer an. Additionsreaktionen treten am häufigsten auf und sind meistens diffusionslimitiert (von Sonntag und von Gunten, 2012). Mit ungesättigten organischen Verbindungen, wie z.B. Benzol oder Tetrachlorethen, reagieren [•]OH vorwiegend über Radikalanlagerung und bei der Reaktion mit gesättigten Verbindungen über Wasserstoffabstraktion (Hoigné und Bader, 1977). Reaktionen über Wasserstoffabstraktion sind in der Regel langsamer als Additionsreaktionen (Pocostales *et al.*, 2010; von Sonntag und von Gunten, 2012). Elektronentransferreaktionen sind am seltensten.

3.2 Ozonreaktive funktionelle Gruppen

Die Reaktivität von Ozon mit einer Verbindung ist zum einen abhängig von der Molekülstruktur und zum anderen von der Speziierung des Reaktionspartners (Hoigné und Bader, 1983a; b).

In Folge sind jene ozonaffinen funktionellen Gruppen organischer Verbindungen aufgelistet, die für die Spurenstoffentfernung aus Kläranlagenablauf relevant sind (von Sonntag und von Gunten, 2012):

- olefinische Kohlenstoffdoppelbindungen
- aktivierte aromatische Verbindungen (Aromate)
- stickstoffhaltige Verbindungen, wie z.B. Amine
- reduzierte Schwefelverbindungen, wie z. B. Sulfide

Gottschalk *et al.* (2010) gibt als allgemeinen Anhaltspunkt an, dass ungesättigte aliphatische Verbindungen eine höhere Ozonaffinität haben als aromatische und letztere wiederum eine höhere als gesättigte aliphatische Verbindungen.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Die folgenden Ausführungen beschränken sich auf Olefine, aktivierte Aromate und Amine. Diese umfassen im Wesentlichen jene ozonreaktiven Gruppen, die in den analysierten Spurenstoffen der gegenständlichen Arbeit vorkommen und die für eine weitergehende Abwasserreinigung nach derzeitigem Wissensstand relevant sind. Auf weitere ozonreaktive Gruppen, wie z. B. schwefelhaltige Verbindungen wird hier nicht eingegangen, auch wenn bei einer Messkampagne ausgewählte Naphthalinsulfonate analysiert wurden. Die Ozon-Angriffspunkte an den untersuchten Spurenstoffen sind, sofern bekannt, gemeinsam mit den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ozon und OH-Radikale in Tabelle 28 im Anhang aufgelistet.

3.2.1 Olefinische Kohlenstoffdoppelbindungen

In wässriger Lösung reagieren Olefine in erster Linie über den Criegee-Mechanismus (Criegee, 1987), auch Ozonolyse genannt, mit Ozon. Der Criegee-Mechanismus wurde von Geletneky und Berger (1998) mittels ^{17}O -NMR-Spektroskopie bestätigt. Ozon spaltet die Kohlenstoffdoppelbindung auf und es wird i. d. R. direkt über eine Cycloaddition (Abbildung 6), in seltenen Fällen auch über das 1. Zwitterion, als Zwischenprodukt ein Primärozonid gebildet (von Sonntag und von Gunten, 2012). Das instabile Primärozonid zerfällt und reagiert weiter, wobei als zwei primäre Produkte α -Hydroxyalkylhydroperoxid und eine Carbonylverbindung entstehen (Abbildung 6). Diese können noch hoch reaktiv sein und weiter zerfallen bzw. zu den Endprodukten reagieren. Im Gegensatz dazu bleibt die Kohlenstoffdoppelbindung bei der sogenannten partiellen Oxidation als Einfachbindung erhalten (von Sonntag und von Gunten, 2012). Für Details zur Ozonolyse wird auf Criegee (1987) bzw. von Sonntag und von Gunten (2012) verwiesen.

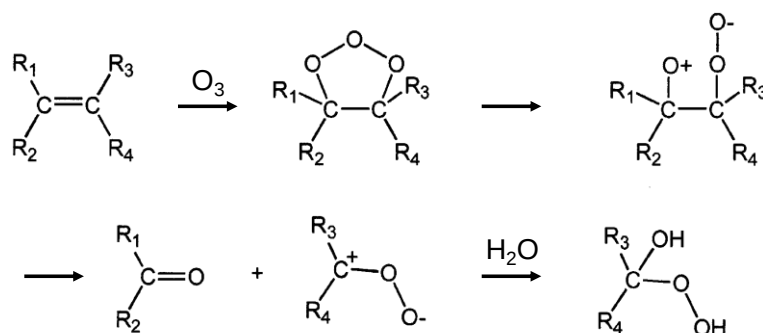


Abbildung 6 Reaktion von Olefinen mit Ozon, verändert nach von Gunten (2003a)

Geschwindigkeitskonstanten von Olefinen schwanken in Abhängigkeit der Substituenten an der Kohlenstoffdoppelbindung über acht Größenordnungen (von Gunten, 2003a), wobei elektronenspendende Substituenten die Ozonaffinität steigern, während elektronenziehende Substituenten diese senken (Gottschalk *et al.*, 2010), siehe auch Tabelle 16 im folgenden Kap. 3.2.2.

3.2.2 Aktivierte aromatische Verbindungen

Reagiert Ozon mit einer aromatischen Verbindung, ist der erste Reaktionsschritt zumeist eine Additionsreaktion (von Sonntag und von Gunten, 2012). Das Ozonaddukt kann in unterschiedlicher Weise weiter reagieren. Häufig kommt es zur Bildung eines Ozonids und zu dessen Abbau analog zur Reaktion von Olefinen. Bei elektronenreichen aromatischen Verbindungen, wie z. B. Phenolen, kommt es hingegen zum direkten Elektronentransfer (Bailey, 1972; Nöthe *et al.*, 2009; Pocostales *et al.*, 2010). Bei den diversen Reaktionspfaden

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

(Dissoziation oder Zerfall des Ozonaddukts, Elektronentransfer etc.) gebildete Ozonid- oder Superoxidanionen-Radikale sind Vorläufersubstanzen für OH-Radikale (Kap. 3.1.2).

Die Geschwindigkeitskonstanten von aromatischen Verbindungen können in Abhängigkeit von den Substituenten über zehn Größenordnungen schwanken (von Sonntag und von Gunten, 2012). Für Phenolverbindungen geben Hoigné und Bader (1983b) eine Schwankungsbreite von $10^3 - 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ an. Phenole spielen bei der Ozonung von Kläranlagenablauf eine bedeutende Rolle, da sie in zahlreichen Spurenstoffen, z. B. in Östrogenen, aber auch in EfOM vorkommen.

Viele Spurenstoffe enthalten Benzolringe (von Sonntag und von Gunten, 2012) und Benzol selbst hat nur eine sehr geringe Reaktionsrate mit Ozon (Hoigné und Bader, 1983a). Der Reaktionsmechanismus und die Reaktivität von Aromaten mit Ozon hängen stark von den Substituenten ab (Bailey, 1972; Hoigné und Bader, 1979), siehe Tabelle 16. Im Gegensatz zu elektronenspendenden (aktivierenden) Gruppen bewirken elektronenziehende Substituenten einen Rückgang der Reaktivität (von Gunten, 2003a). Während aktivierende Gruppen die Substitution der H-Atome an der ortho- bzw. para-Position fördern, ist es bei deaktivierenden Gruppen die meta-Position (Beltrán, 2004).

Tabelle 16 Aktivierende und deaktivierende Substituenten (Beltrán, 2004)

Art und Stärke der Aktivierung	Substituenten
Stark aktivierend	-OH ⁻ , -O ⁻ , -NH ₂ , -NHR, -NR ₂
Mittel/moderat aktivierend	-OR, -NHCOR
Schwach aktivierend	-C ₆ H ₅ , -Alkyl
Schwach deaktivierend	-F, -Cl, -Br, -I
Moderat deaktivierend	-C≡N, -CHO, -COOH
Stark deaktivierend	-NO ₂ , -NR ₃ ⁺

R organischer Rest/Organylgruppe

Die Hammett- bzw. Hammett-Brown-Beziehung stellt einen quantitativen Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur einer Substanz und deren Reaktivität her und ermöglicht es, über strukturelle Ähnlichkeiten Reaktionsraten abzuschätzen (Nöthe, 2009; Lee und von Gunten, 2012; von Sonntag und von Gunten, 2012). Hoigné und Bader (1983a) bewiesen mit dem Stock-Brown-Diagramm, dass eine Abschätzung der Reaktionskonstanten substituierter Benzole über die Linearisierte-Freie-Energie-Beziehung möglich ist; der Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{O_3} korreliert linear mit dem σ_p^+ -Wert der Substituenten. Der reaktionstypabhängige Proportionalitätsfaktor ρ (Steigung der Geraden des Stock-Brown-Diagramms) von - 3,1 bestätigt die elektrophile Natur der Ozonreaktion und die hohe Selektivität der direkten Ozonreaktionen mit Aromaten, in Abhängigkeit ihrer Substituenten. Basierend auf der Extrapolation der linearen Freie-Energie-Beziehung in Richtung niedrige σ_p^+ -Werte stellten Hoigné und Bader (1983a) die Hypothese auf, dass aromatische Verbindungen mit einer stärkeren Delokalisierung der Elektronen eine höhere Reaktivität mit Ozon aufweisen. Dies ist wesentlich für die Oxidation kondensierter Aromate, die oft in Verdacht stehen, kanzerogen zu sein. Sie liefern dadurch auch eine Erklärung für die hohen Geschwindigkeitskonstanten von Phenol und substituierten phenolischen Verbindungen, die sehr niedrige (negative) σ_p^+ -Werte aufweisen. In Abbildung 7 ist die Korrelation von k_{O_3} der dissoziierten und undissoziierten Phenole mit den aufsummierten Substituentenkonstanten für die ortho-, meta- und para-Positionen ($\Sigma\sigma_{o,m,p}^+$) nach Lee und

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

von Gunten (2012) dargestellt, wobei nur einige Verbindungen beschriftet sind. Lee und von Gunten (2012) zeigen damit den Einfluss der Spezierung von aromatischen Verbindungen auf die Ozonreaktivität. Obwohl Ozon mit Phenol nur mäßig schnell reagiert, weisen Spurenstoffe, die Phenole enthalten, eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon auf (von Sonntag und von Gunten, 2012). Die hohe Reaktivität der phenolhaltigen Spurenstoffe ist darauf zurückzuführen, dass Phenol mit seinen Anionen, der geschwindigkeitsbestimmenden Spezies, im Gleichgewicht steht (Hoigné und Bader, 1983b). Die Reaktion substituierter Phenolat-Ionen kann beinahe diffusionslimitiert sein (Hoigné und Bader, 1983b).

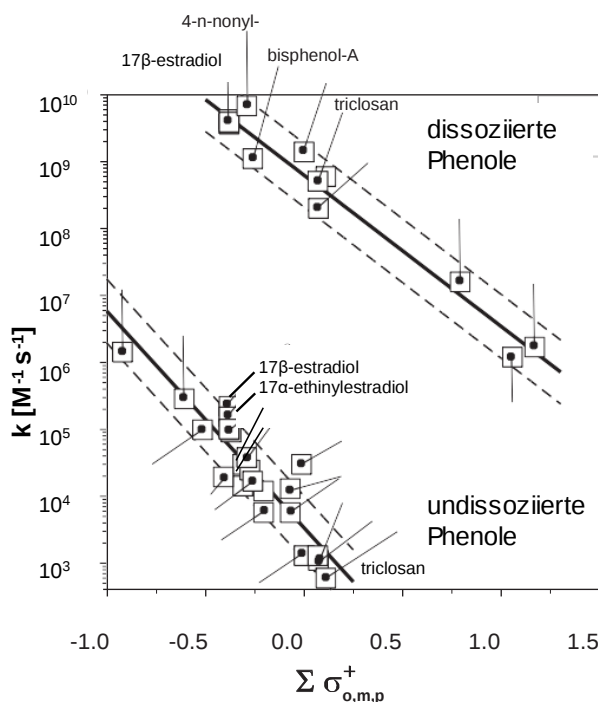


Abbildung 7 Lineare Korrelation von Ozon mit den Geschwindigkeitskonstanten von dissoziierten und undissoziierten Phenolen, verändert nach Lee und von Gunten (2012)

Ein weiterer Parameter, der sich auf die Reaktivität von Aromaten auswirkt, ist die Anzahl der Ringe (von Gunten, 2003a). Die Ozonaffinität nimmt mit steigender Anzahl zu.

3.2.3 Amine

Amine sind organische Ammoniak-Derivate, in denen Wasserstoffatome durch ein oder mehrere Alkylgruppen substituiert sind (Streitwieser und Heathcock, 1980). Während Ozon mit Ammoniak nur langsam reagiert, führen die aktivierenden Alkylgruppen am Amin-N zu einer Erhöhung der Elektronendichte und somit zu einer Steigerung der Reaktivität (Hoigné und Bader, 1985). Dies ermöglicht sowohl die Addition von Ozon an das freie Elektronenpaar von Stickstoff als auch einen direkten Elektronentransfer ohne Adduktbildung (von Sonntag und von Gunten, 2012). Bei der Additionsreaktion kann es zum Sauerstoffatomtransfer und zur Freisetzung von (singulärem) Sauerstoff sowie im Fall von tertiären Aminen zur Bildung von Amin-Oxiden kommen (Bailey, 1972; von Gunten, 2003a). Beide Reaktionen (Addition und Elektronentransfer) können Ozonidradikale und in weiterer Folge OH-Radikale generieren. Beim Hauptreaktionsmechanismus von sekundären Aminen hingegen werden Superoxidanionenradikale generiert, die ebenso zur Bildung von OH-Radikalen beitragen (Gleichung 4, Kap. 3.1.2). Tertiäre Amine haben eine höhere Affinität zu Ozon als primäre Amine, d.h. die Reaktivität steigt mit der Anzahl der Alkylsubstituenten. Bei aromatischen Aminen stellt der aromatische Ring aufgrund der starken Aktivierung (Tabelle 16) einen

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

weiteren Angriffspunkt für Ozon dar (von Sonntag und von Gunten, 2012). Die Addition an Stickstoff ist zwar möglich, im Vergleich zur Addition an den aromatischen Ring jedoch von untergeordneter Bedeutung.

Aufgrund der Molekülstruktur und der Spezifizierung schwanken Reaktionskonstanten für die Reaktion organischer Spurenstoffe mit Ozon über einen Bereich von ungefähr neun Größenordnungen. Amine reagieren nur in freier, deprotonierter Form mit Ozon (Hoigné und Bader, 1979). Wenn das freie Elektronenpaar im Fall einer Protonierung oder Komplexbildung, wie z. B. bei Fe(III)-EDTA nicht zugänglich ist, sinkt die Reaktivität um mehrere Größenordnungen (Gilbert und Hoffmann-Glewe, 1990; von Sonntag und von Gunten, 2012). Die Geschwindigkeitskonstante von EDTA sinkt z. B. um drei Größenordnungen, wenn eine der zwei Aminogruppen protoniert ist (Munoz und von Sonntag, 2000). Hohe Reaktionsraten mit deprotonierten Aminogruppen und Aminosäuren, die Thiogruppen enthalten, können für die Viabilität bzw. Sensitivität von lebendigen Systemen von Bedeutung sein (Hoigné und Bader, 1983b). Amine spielen bei der Ozonung von Kläranlagenablauf analog zu Phenolen eine wichtige Rolle, da Aminogruppen sowohl in Huminstoffen als auch in vielen Arzneimitteln vorhanden sind.

3.3 Einflussfaktoren für das Oxidationsverhalten

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu behandelnden Wässer haben einen Einfluss auf das Oxidationsverhalten. Für natürliche Wässer (Grund- und Oberflächenwässer) wurden Einflussfaktoren aufgrund der langjährigen Anwendung in der Wasseraufbereitung eingehend untersucht (Staehelin und Hoigne, 1983; Hoigné, 1994; Elovitz *et al.*, 2000). Art und Konzentration der organischen Substanz, sowie Temperatur, Alkalinität und pH-Wert wurden als die wesentlichen Einflussgrößen für die Ozonung bestimmt (Staehelin und Hoigne, 1983). Der Unterschied in der organischen Hintergrundmatrix zwischen natürlichen Wässern und Kläranlagenablauf, v. a. hinsichtlich Quantität, wirkt sich deutlich auf die Oxidationswirkung aus. Maßgebliche Untersuchungen mit der Matrix Kläranlagenablauf wurden von Schumacher *et al.* (2004), Buffle *et al.* (2006b) und Nöthe (2009) durchgeführt. Die einzelnen Parameter werden im Folgenden hinsichtlich ihrer Relevanz für die Ablaufozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung erläutert.

3.3.1 Temperatur

Sowohl die Löslichkeit von Gasen als auch Reaktionsraten sind temperaturabhängig (Hoigné, 1994). Der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten kann über die Aktivierungsenergie nach Arrhenius berechnet werden (siehe Gleichung 9). Detailliert gemessen wurde dies jedoch nur für wenige Substanzen, vgl. von Sonntag und von Gunten (2012). Hoigné und Bader (1983a) bestimmten für ozonaffine Substanzen Werte zwischen 35 und 50 kJ mol⁻¹. Für indirekte Ozonreaktionen über OH-Radikale wurden Aktivierungsenergien von 5 - 10 kJ mol⁻¹ bestimmt, ein Hinweis dafür, dass OH-Radikalreaktionen weniger temperatursensitiv sind (Gottschalk *et al.*, 2010).

Nöthe (2009) untersuchte den Temperatureinfluss auf die Ozonreaktion in Kläranlagenablauf mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung bei 8 °C, 17,3 °C und 26,5 °C.

$$k = k_0^{-E_A/R \times T} \quad (9)$$

Trägt man ln(k) grafisch über den Kehrwert der Temperatur auf, ergibt dies den negativen Quotienten aus der Aktivierungsenergie E_A und der universellen Gaskonstante R.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

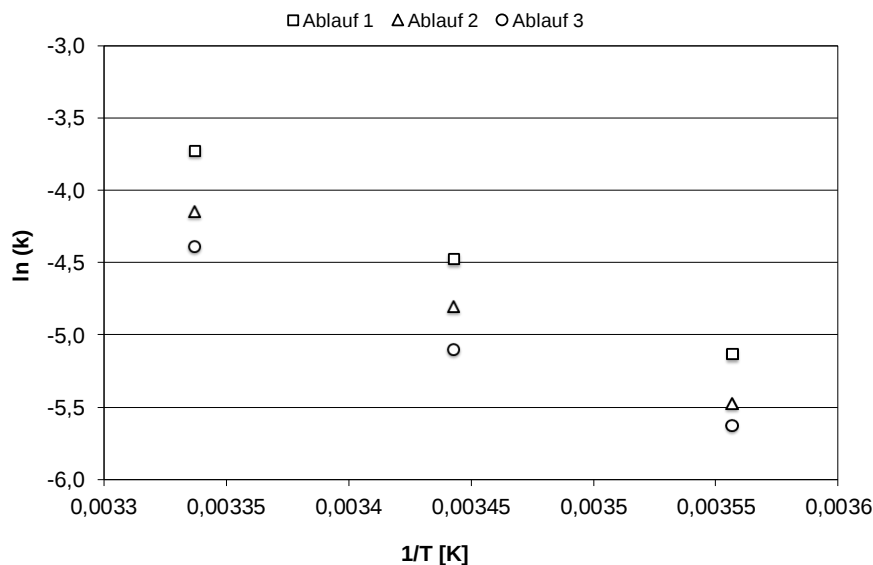


Abbildung 8 Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die dritte Reaktionsphase in drei Kläranlagenabläufen (verändert nach Nöthe, 2009)

Nöthe (2009) ermittelte die Aktivierungsenergien für die während der Ozonreaktion aufeinanderfolgenden, unterschiedlich raschen Reaktionsphasen (siehe Kap. 3.4). Am Anfang der Reaktion lag die Aktivierungsenergien bei 4 kJ mol^{-1} , was auf eine Dominanz der OH-Radikalbildung zu Beginn der Reaktion hindeutet. Laut Schumacher (2006) zerfällt in den ersten 10 s der Ozonreaktion viel Ozon und OH-Radikale werden gebildet. Für die langsame Reaktionsphase ermittelte Nöthe (2009) grafisch, über Abbildung 8, für drei Kläranlagenabläufe ähnliche Aktivierungsenergien zwischen 52 und 56 kJ mol^{-1} . Demnach ist der Temperatureinfluss zu Beginn der Reaktion geringer als in der dritten Reaktionsphase, wo es zu einer Verdoppelung des Ozonzerfalls bei einer Temperaturerhöhung von 10 °C kommt. Folglich kann als Vereinfachung für dieses Phase die van't-Hoff'sche Regel angewendet werden (Gottschalk *et al.*, 2010). Im Vergleich zum Einfluss der Organik spielen Temperatureffekte eine untergeordnete Rolle (Hoigné und Bader, 1983a).

3.3.2 pH-Wert

Der pH-Wert wirkt sich in mehrfacher Hinsicht auf die Oxidationsleistung aus. Er beeinflusst die Reaktivität von Substanzen, die in Abhängigkeit des pH-Wertes dissoziiert oder undissoziiert vorliegen können. Bei schwachen Säuren, Phenolen und Aminen steigt der Grad der Deprotonierung mit Anhebung des pH-Wertes (Hoigné, 1994), wobei die Deprotonierung zu einer Erhöhung der Elektronendichte und folglich auch der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten führt (Hoigné und Bader, 1983b). Wie stark sich dies auf die Reaktivität auswirkt, ist von den Substanzgruppen abhängig (von Sonntag und von Gunten, 2012). Aromatische Verbindungen reagieren weniger stark pH-abhängig (Nöthe, 2009). Während bei protonierten Aminen keine nennenswerte Reaktion mit Ozon stattfindet (siehe Kap. 3.2.3), reagieren Phenole aufgrund der Aktivierung des aromatischen Rings durch die OH-Gruppe auch in undissoziierter Form mit Ozon, wenn auch viel langsamer als Phenolat-Ionen. Der Dissoziationsgrad α kann aus der Dissoziationskonstante K und aus dem pH-Wert nach Gleichung 10 berechnet werden (Hoigné und Bader, 1983b).

$$\alpha = \frac{1}{1 + \frac{K}{[H^+]}} \quad (10)$$

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Trotz des pK_S -Wertes von Phenol von ca. 10 dominiert die Reaktion von Ozon mit der neutralen Spezies Phenol erst ab einem pH-Wert von < 4 , weshalb von Sonntag und von Gunten (2012) in diesem Zusammenhang den Begriff des „Reaktivitäts- pK_S “ verwenden. Im Kläranlagenablauf (pH 7 bis 8) reagiert Ozon somit vorwiegend mit dem Phenolat-Ion, das eine deutlich höhere Geschwindigkeitskonstante aufweist (von Sonntag und von Gunten, 2012). Lee *et al.* (2014) greifen den Einfluss des pH-Wertes auf die Reaktivität auf (siehe Tabelle 17, Kap. 3.4). Sie ordnen Spurenstoffe mit sekundären oder tertiären aliphatischen Aminen mit einem $pK_S > 9$ unterschiedlichen Reaktivitätsklassen zu, da die Reaktionskonstanten bei einer pH-Wertanhebung von 7 auf 8,5 i. d. R. von $k_{O_3} < 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ auf $k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ansteigen. Dies entspricht einem Faktor 10 pro pH-Einheit.

Mit dem Einfluss des pH-Wertes auf die Spezifizierung bestimmter funktioneller organischer Gruppen wird nicht nur die Reaktivität von Substanzen sondern auch der Ozonzerfall beeinflusst. Bei einer Anhebung des pH-Wertes von pH 7 auf 8 ermittelten Schumacher *et al.* (2004) einen Anstieg des Ozonzerfalls, wobei eine weitere Anhebung um eine halbe pH-Einheit keine deutliche Veränderung mehr bewirkte. Auch Buffle *et al.* (2006a) beobachteten einen starken Anstieg des Ozonzerfalls bei einer Anhebung des pH-Wertes im Kläranlagenablauf von ca. 2 über 4 und 7 auf pH 8. Nöthe (2009) stellte eine relative Zunahme des Ozonzerfalls mit steigendem pH-Wert fest, wobei der Effekt bei der dritten Phase (Verdoppelung pro pH-Einheit zwischen pH 6 und 8) am stärksten war.

Bei einer pH-Anhebung von 6 auf 8 beobachtete Nöthe (2009) einen Einfluss auf die OH-Radikalbildung. Schränkt man die Veränderung auf pH 7 bis 8 ein, ermittelte Buffle *et al.* (2006a) kaum mehr eine Steigerung, bei Schumacher *et al.* (2004) blieb die OH-Radikalexposition weitgehend konstant. Während bei pH 6 ein linearer Zusammenhang zwischen Ozonzehrung und OH-Radikalausbeute besteht, steigt die OH-Radikalausbeute in Abhängigkeit der Ozonzehrung bei einem pH-Wert von 8 überproportional an (Nöthe, 2009).

Nöthe (2009) stellt fest, dass der pH-Wert bei kommunalem Kläranlagenablauf mit einem pH-Wert im Bereich von pH 7 - 8 keine entscheidende Rolle zu spielen scheint. Dies wird durch Untersuchungen von Lee *et al.* (2013) mit zehn Kläranlagenabläufen untermauert, wo bei einer Schwankungsbreite des pH-Wertes über 0,7 pH-Einheiten (pH 6,9 - 7,6 / 7,2 $\pm$ 0,2) kein Einfluss auf die Spurenstoffentfernung beobachtet wird.

3.3.3 Carbonathärte

Hoigné und Bader (1977) untersuchten den Einfluss der OH-Radikalfänger (Scavenger) Carbonat und Bicarbonat auf die Oxidationsleistung von Ozon, da im Trinkwasser sowohl die Ozonstabilität als auch die Oxidation von Substanzen über den indirekten Reaktionspfad beeinflusst werden. Sie stellten fest, dass die ozonstabilisierende Wirkung von Bicarbonat durch seine Funktion als OH-Radikalfänger in natürlichen Wässern mehr Einfluss auf den Ozonzerfall hat als eine Anhebung des pH-Wertes von pH 7 auf 8. Im Gegensatz dazu zeigten Untersuchungen mit Kläranlagenablauf von Schumacher *et al.* (2004), dass mit zunehmender Konzentration an Scavengern zwar die OH-Radikalexposition abnahm, die Ozonexposition jedoch gleich blieb. Dies wurde von Buffle *et al.* (2006a) bestätigt. Aus diesen Versuchen zur Ozonung von Kläranlagenablauf kann somit nicht auf die schützende Wirkung von (Bi-)Carbonat auf Ozon geschlossen werden. Dieser Unterschied zwischen Trinkwasser und gereinigtem Abwasser ist auf die unterschiedlichen Mechanismen der OH-Radikalbildung durch die vergleichsweise hohe organische Belastung im Kläranlagenablauf zurückzuführen.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Durch seine Eigenschaft als Scavenger konkurriert die Alkalinität mit der Elimination von Spurenstoffen durch OH-Radikale. Viele organische Spurenstoffe weisen zwar höhere Reaktionskonstanten mit OH-Radikalen auf als Carbonat bzw. Bicarbonat, liegen aber in einem deutlich geringeren Konzentrationsbereich vor. Carbonat besitzt zwar eine signifikant stärkere Abbruchwirkung als Bicarbonat, wird aufgrund des chemischen Gleichgewichtes jedoch erst bei pH-Werten über pH 8,5-9 relevant (Hoigné und Bader, 1977; Hoigné, 1994) und spielt somit für die Kläranlagenablaufozonung keine Rolle. Nöthe (2009) schätzte den Beitrag von Bicarbonat am OH-Radikalfängerkapazität bei 3,4 mM HCO_3^- mit ca. 11 % ab, d. h. die organische Hintergrundmatrix des Abwassers dominiert das $\cdot\text{OH}$ -Scavenging. Berechnungen von Schumacher (2006) zufolge ist das Scavenging durch den DOC ca. sechsmal höher als durch Bicarbonat, weshalb auch Bicarbonat im Kläranlagenablauf nicht von maßgeblicher Bedeutung ist. Untersuchungen von Lee *et al.* (2013) ergaben im Mittel einen Beitrag von ca. 80 % durch EfOM und die restlichen 20 % wurden durch Bicarbonat konsumiert. Diese Unterschiede können auf die Bicarbonatkonzentration, aber auch auf die DOC-Konzentration zurückgeführt werden. Der prozentuelle Beitrag am Scavenging durch Bicarbonat kann somit bei sinkender DOC-Konzentration steigen, vgl. Lee *et al.* (2013; 2014).

3.3.4 Organische Abwassermatrix

Die Ozonstabilität in unterschiedlichen Wässern wird wesentlich von deren Matrix beeinflusst (von Sonntag und von Gunten, 2012). Sowohl Quantität als auch Qualität der Organik haben einen maßgeblichen Einfluss auf die Ozonzehrung (Staehelin und Hoigne, 1983; Schumacher *et al.*, 2004; Buffle *et al.*, 2006a). Die organische Hintergrundmatrix im Kläranlagenablauf (EfOM) wirkt durch das Vorhandensein ozonreaktiver funktioneller Gruppen, wie sie in Kap. 3.2 beschrieben sind, stark ozonzehrend und steht als Reaktionspartner für Ozon in Konkurrenz zu den Spurenstoffen (Nöthe, 2009; von Sonntag und von Gunten, 2012). Laut Kinetik ist die Entfernung von Spurenstoffen von den Reaktionskonstanten und der Oxidationsexposition abhängig (siehe Gleichung 15, Kap. 3.4). Aufgrund der geringen Konzentration an Spurenstoffen im Vergleich zur EfOM werden Ozon- und OH-Radikalexposition nur von EfOM beeinflusst. Um dies zu überprüfen, machten Lee *et al.* (2013) Versuche mit Carbamazepin und Ibuprofen bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen (200 vs. 2 $\mu\text{g L}^{-1}$). Bei denselben spezifischen Ozondosen ergeben sich in den untersuchten Abläufen für beide Konzentrationen vergleichbare Entfernungen.

Zur Quantifizierung der organischen Matrix hat sich der Summenparameter des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC) bewährt. Länderspezifisch bzw. regional bedingt, kommt es abhängig von Trinkwasserverbrauch, geologisch bedingtem Hintergrund-DOC und Entwässerungssystem zu deutlichen Unterschieden beim DOC-Gehalt des Abwassers und in Folge auch des Kläranlagenablaufs. Die auftretende Schwankungsbreite zeigt sich anhand der Unterschiede an Pilotstandorten wie z. B. Regensdorf: ca. 5 mg L^{-1} DOC (Abegglen *et al.*, 2009), Wien: ca. 8 mg L^{-1} DOC (Schaar *et al.*, 2011) und Berlin: ca. 11 mg L^{-1} DOC (Bahr *et al.*, 2007a) bzw. 9,5 - 14,4 mg L^{-1} DOC (Altmann *et al.*, 2014). Aufgrund der maßgeblichen Rolle des DOC im Hinblick auf die Ozonzehrung wird auf die Sinnhaftigkeit verwiesen, den DOC als Bezugsparameter für die Ozondosis zu verwenden. Daraus ergibt sich eine spezifische Ozondosis (zudosierte Menge, Ozonaustrag über Offgas und Ablauf nicht berücksichtigt) bzw. spezifische Ozonzehrung Z_{spez} (Ozoneintrag abzüglich gelöstem Ozon im Ablauf), die einen Vergleich unterschiedlicher Studien und Abwässer ermöglichen soll (Buffle *et al.*, 2006a; Lee *et al.*, 2013; Altmann *et al.*, 2014).

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Hinsichtlich Einfluss der Quantität (DOC-Konzentration) ermittelten Schumacher *et al.* (2004) mit Kläranlagenablauf zumindest eine Verdoppelung des Ozonzerfalls bei einer Anhebung von 6,7 auf 10,8 DOC mg L⁻¹. Schumacher (2006) untersuchte den Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration in Kläranlagenabläufen mit unterschiedlichen DOC-Gehalten (4 - 11 mg DOC L⁻¹) von 1 bis 3 g O₃ g⁻¹ DOC. Während der Rückgang von pCBA einen relativ ähnlichen Verlauf hatte, unterschieden sich die Kurven für die Ozonkonzentration maßgeblich von einander. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Ozonzerfall bei hohen DOC-Konzentrationen in den ersten zehn Sekunden sehr hoch ist, wobei viele OH-Radikale generiert werden. Auch der Vergleich zweier Kläranlagenabläufe mit unterschiedlichem DOC (4,5 bzw. 8,5 mg DOC L⁻¹) durch Buffle *et al.* (2006a) zeigte deutlich höhere Ozonzerfallsraten im höher konzentrierten Ablauf. Dabei ist v. a. die Ozonabnahme während der Initialphase ausgeprägter. Der in Grund- und Oberflächenwasser trotz ähnlicher DOC-Konzentrationen auftretende Unterschied im Ozonzerfall konnte in Kläranlagenablauf (Angleichung der DOC-Konzentrationen durch Verdünnung des höher konzentrierten Ablaufs) nicht beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass die Zusammensetzung des DOC in gereinigtem, kommunalem Abwasser bei ähnlicher Reinigungsleistung der Kläranlagen homogener ist als in natürlichen Wässern (Buffle *et al.*, 2006a). Die OH-Radikalexposition war im verdünnten Abwasser aufgrund der geringeren Alkalinität höher, hatte aber keinen Einfluss auf den Ozonzerfall. Dies bestätigt, dass im kommunalen Kläranlagenablauf nicht die Radikalkettenreaktion nach dem Modell von Hoigné und Bader (1976) verantwortlich für den Ozonzerfall ist, sondern direkte Ozonreaktionen mit reaktiven funktionellen Gruppen der Organik (vgl. Nöthe, 2009; von Sonntag und von Gunten, 2012). Versuche mit und ohne Zugabe eines Scavengers zu den beiden untersuchten Abläufen konnten diese Hypothese bestätigen (Buffle *et al.*, 2006a).

Lee *et al.* (2013) ermittelten in ihrer Untersuchung von zehn Kläranlagenabläufen für einige Anlagen eine geringere Entfernung ozonaffiner Spurenstoffe bei 0,25 g O₃ g⁻¹ DOC und führten dies v. a. auf eine andere Zusammensetzung von EfOM, d. h. einen höheren Anteil an Verbindungen mit hoher Elektronendichte in den betroffenen Anlagen zurück. Die genaue Zusammensetzung von EfOM im Hinblick auf chemische Verbindungen mit hoher Elektronendichte und deren Quantifizierung ist nicht möglich (Lee *et al.*, 2013). Eine Charakterisierung der EfOM über LC-OCD (Fraktionierung des organischen Kohlenstoffs mittels Größenausschlusschromatographie) wurde zwar durchgeführt, es konnte aber kein Zusammenhang zwischen wechselnden Anteilen der unterschiedlichen Fraktionen und den Entfernungen hergestellt werden. Auch Wert *et al.* (2009a) ermittelten signifikante Unterschiede in der Ozonzehrung von Kläranlagenabläufen mit einem TOC in derselben Größenordnung (keine Informationen über DOC-Konzentrationen). Eine Bestimmung der Huminstofffraktionen in den untersuchten Abläufen mittels SEC-UV lieferte den Hinweis, dass ein höherer Anteil an Komponenten mit höherem Molekulargewicht im Kläranlagenablauf v. a. in der anfänglichen, raschen Reaktionsphase zu einer größeren Ozonzehrung führt. Diese anfängliche, rasche Reaktionsphase wird oft als Ozonschluck bezeichnet. Gonzales *et al.* (2012) untersuchten den Einfluss von vier mittels SEC (size exclusion chromatography) fraktionierten Kläranlagenablauf-Komponenten mit unterschiedlichem Molekulargewicht (von < 1 bis < 10 kDa) auf die Ozonreaktivität. Im Vergleich zum nicht fraktionierten Kläranlagenablauf weist die Fraktion 10 > kDa > 5 für drei untersuchte Kläranlagen sowohl absolut als auch bezogen auf den DOC eine höhere Reaktivität gegenüber Ozon auf. Dies wurde der höheren Aromatizität bzw. dem höheren Anteil an Huminstoffen zugeschrieben. Zugleich wurden für die Fraktionen mit rascherem

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Ozonzerfall höhere OH-Radikalausbeuten ermittelt, was auf die direkte Ozonreaktion mit reaktiven organischen Gruppen mit OH-Radikalbildungspotential zurückgeführt wird.

Bei einer Gegenüberstellung von vier Kläranlagenabläufen (6,5-8,5 mg L⁻¹ DOC) erhielt Nöthe (2009) vergleichbare Ergebnisse für die Geschwindigkeitskonstanten 2. Ordnung. Im Mittel ergaben sich $k_1(\text{O}_3)$ von 2279 M⁻¹ s⁻¹, $k_2(\text{O}_3)$ von 394 M⁻¹ s⁻¹ und $k_3(\text{O}_3)$ von 98 M⁻¹ s⁻¹. Ein Vergleich mit Ergebnissen von Schumacher (2006) zeigte, dass sich für die Reaktionsphase ab 20 s eine relativ gute Übereinstimmung ergab, während sich die Geschwindigkeitskonstanten für die schnelle Reaktionsphase (< 20 s) deutlich unterschieden. Nöthe (2009) führte dies auf den Abbau von leicht verfügbarem DOC durch die Vorbehandlung des Kläranlagenablaufs von Schumacher (2006) in Bodensäulen zurück.

3.3.5 Anorganische Abwasserparameter

Ammonium reagiert sehr langsam (20 M⁻¹ s⁻¹) und nur in deprotonierter Form (NH₃) mit Ozon (siehe Kap. 3.2.3). Aus der scheinbaren Reaktionsrate für NH₄⁺/NH₃ (Hoigné und Bader, 1985) bei einem pH-Wert von 8 (1 M⁻¹ s⁻¹) lässt sich schließen, dass es in Kläranlagenablauf zu keiner nennenswerten Oxidation von Ammonium kommt.

Nitrit ist ein Zwischenprodukt bei der Nitrifikation. Bei üblichen Abwassertemperaturen (< 25 °C) ist die Oxidation von Ammonium zu Nitrit der geschwindigkeitslimitierende Teilprozess der Nitrifikation. Trotzdem kann es prozessbedingt immer wieder zum Auftreten von Nitrit kommen, wobei Konzentrationen von 0,3 – 0,5 mg L⁻¹ im Sinne einer stabilen Nitrifikation als normal erachtet werden können. Nitrit reagiert im Gegensatz zu Ammonium rasch mit Ozon (ca. 4 x 10⁵ M⁻¹ s⁻¹) und wird zu Nitrat oxidiert (Hoigné und Bader, 1985; Naumov *et al.*, 2010). Die spezifische Ozonzehrung von Nitrit, welches stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 oxidiert wird, liegt bei 3,43 g O₃ g⁻¹ NO₂-N (Wittmer *et al.*, 2013). Lee *et al.* (2013) stellten bei Kläranlagenablauf mit 0,3 mg NO₂-N L⁻¹ bei einer spezifischen Ozondosis von 0,25 g O₃ g⁻¹ DOC (nitritinduzierte spezifische Ozondosis: 0,16 g O₃ g⁻¹ DOC) eine geringere Spurenstoffelimination fest. Für einen Kläranlagenablauf mit 5 mg L⁻¹ DOC und 0,3 mg L⁻¹ NO₂-N ergibt sich eine spezifische Ozonzehrung alleine durch Nitrit von 0,21 g O₃ g⁻¹ DOC (Lee *et al.*, 2013). Bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC beträgt der Anteil der nitritinduzierten Ozonzehrung ca. zwei Drittel; der Anteil fällt bei einer niedrigen bis mittleren spezifischen Ozondosis und bei einem geringeren DOC-Gehalt stärker ins Gewicht als bei > 1 g O₃ g⁻¹ DOC. Daher sollte Nitrit im Falle einer Ablaufozonung routinemäßig analysiert werden. Bei regelmäßigem Auftreten von Nitrit empfiehlt sich die Anwendung einer nitritkompensierten spezifischen Ozondosis bzw. -zehrung. Dies betont die Wichtigkeit einer Abwasserreinigung nach dem Stand der Technik (BGBl. Nr. 210/1996, 1996) als Voraussetzung für eine weitergehende Abwasserreinigung.

3.3.6 Ozondosis

Buffle *et al.* (2006a) zeigten, dass eine Anhebung der Ozondosis von 1,5 über 2 auf 2,5 mg O₃ L⁻¹ (ca. 0,3 bis 0,6 g O₃ g⁻¹ DOC) zwar zu einer Anhebung des Ozonschlucks führte, in der zweiten Phase der Reaktion jedoch eine geringere Zerfallsrate beobachtet wurde. Auch Nöthe (2009) stellte bei Untersuchungen mit relativ hohen spezifischen Ozondosen zwischen 1,4 und 1,9 g O₃ g⁻¹ DOC einen Rückgang der Zerfallsrate mit zunehmender Ozondosis fest. Es ergab sich jedoch in etwa die gleiche absolut verbrauchte Ozonmenge, woraus geschlossen wird, dass die Reaktion von Ozon mit EfOM nicht beeinflusst wird.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Mit steigender Ozondosis steigt auch die OH-Radikalexposition (Nöthe *et al.*, 2009; Hübner *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2014; Hübner *et al.*, 2015b), wobei bei niedrigen spezifischen Ozondosen keine OH-Radikalexposition erfolgt. Die Grenze bis zu der von Lee *et al.* (2013) keine OH-Radikalbildung ermittelt wurde, variierte in den untersuchten zehn Abläufen zwischen 0,06 und 0,24 g O₃ g⁻¹ DOC. Diese Lag-Phase der OH-Radikalbildung wird auf den raschen Ozonverbrauch durch Nitrit und olefinische Verbindungen im EfOM zurückgeführt, da bei Reaktionen mit Olefinen keine, bei Reaktionen mit Nitrit nur wenige OH-Radikale gebildet werden (Naumov *et al.*, 2010; von Sonntag und von Gunten, 2012).

3.3.7 Advanced oxidation durch Zugabe von Wasserstoffperoxid

Prozesse, bei denen die Bildung von OH-Radikalen, z. B. durch eine Kombination von Ozon mit Wasserstoffperoxid oder UV bzw. auch ohne Ozon (z. B. UV/H₂O₂), gefördert wird, werden advanced oxidation processes (AOP) genannt (Glaze *et al.*, 1987). Diese kommen in der Aufbereitung von Trinkwasser und Industrieabwasser vermehrt für ozonrefraktäre Spurenstoffe zum Einsatz (von Sonntag, 2007). Bei der Ablaufozonung mit einer spezifischen Ozonzehrung von ca. 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC stellte Schumacher (2006) in der schnellen Reaktionsphase keine Beschleunigung der Reaktion durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid fest, da in dieser Phase organische Verbindungen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten schneller mit Ozon reagieren als H₂O₂. Bei einer Steigerung von Z_{spez} auf über 1,5 g O₃ g⁻¹ DOC stellte er zwar eine Beschleunigung aber insgesamt keine Zunahme der OH-Radikalbildung fest. Auch Wert *et al.* (2009) ermittelten mit unterschiedlichen Abwässern weniger als 10 % Zunahme der OH-Radikalbildung durch H₂O₂-Dosierung. In Versuchen mit ozonrefraktären Spurenstoffen (TCPP, TnBP) stellten Pocostales *et al.* (2010) eine geringe Verbesserung der Elimination bei einem molaren O₃/H₂O₂-Verhältnis von 2 fest. Dies hängt damit zusammen, dass einige Trisphosphate auch mit [•]OH nur langsam ($k_{\text{OH}} < 1 \times 10^9$) reagieren. Bei H₂O₂-Zugabe im molaren Verhältnis von 1 bzw. 2 (O₃/H₂O₂) beobachteten Lee *et al.* (2013) bei Spurenstoffen mit moderater Ozonreaktivität einen geringfügigen (< 10 %) Rückgang der Spurenstoffelimination, da durch den induzierten Ozonzerfall die Ozonexposition sinkt, was sich auf langsamer mit Ozon reagierende Spurenstoffe auswirkt. Bei ozonrefraktären Verbindungen resultierte die Zugabe in einer geringfügigen (< 10 %) Verbesserung der Elimination durch die vermehrte OH-Radikalbildung. Hübner *et al.* (2015b) ermittelten zwar eine zusätzliche OH-Radikalbildung von 30 – 40 % (O₃/H₂O₂ = 2), dies bewirkte jedoch keine deutlich verbesserte Entfernung ozonrefraktärer Verbindungen. Der pH-Wert spielt für den Peroxon-Prozess insofern eine Rolle, dass die beobachtete Geschwindigkeitskonstante der reaktiven Spezies von H₂O₂ (HO₂[•]) bei pH 7 im Gegensatz zu pH 8 um den Faktor 10 niedriger ist (Pocostales *et al.*, 2010). Lee *et al.* (2014) beobachten durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei pH 7 einen leicht positiven, bei pH 8,5 jedoch einen negativen Einfluss auf die Spurenstoffelimination in einem untersuchten Krankenhausabwasser.

Die Ozonung von Kläranlagenablauf ist aufgrund des hohen OH-Radikalbildungspotentials der elektronenreichen organischen Verbindungen vergleichbar mit konventionellen AOP-Prozessen und je nach organischer Belastung können auch höhere OH-Radikalexpositionen erreicht werden (Buffle *et al.*, 2006b; von Sonntag und von Gunten, 2012). Für Kläranlagenablaufozonung ergeben sich somit keine wesentlichen Vorteile durch H₂O₂-Zugabe. Bei Abwasser mit einem hohen Bromidgehalt kann durch H₂O₂-Zugabe jedoch die Bromatbildung verringert werden (von Gunten und Pinkernell, 2000). Hinsichtlich Inaktivierung von Mikroorganismen, die eine höhere Ozonexposition erfordern, wie z. B.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Protozoen, ist die Zugabe aufgrund der Beschleunigung des Ozonzerfalls von Nachteil (von Sonntag und von Gunten, 2012).

3.4 Charakterisierung des Oxidationsverhaltens

Die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens ist wesentlich, um Aussagen über die Spurenstoffelimination in einem bestimmten Kläranlagenablauf treffen zu können. Dies umfasst sowohl die direkte Oxidation über Ozon als auch die indirekte über OH-Radikale. Während die Ozonkonzentration direkt, z. B. mittels Indigomethode nach Bader und Hoigne (1981) gemessen werden kann, ist die Messung der OH-Radikalkonzentration nicht möglich (Zimmermann, 2011). Die Bestimmung erfolgt indirekt über eine Tracersubstanz, deren Reaktionsrate mit OH-Radikalen bekannt und mit Ozon vernachlässigbar gering ist (Elovitz und von Gunten, 1999).

Elovitz und von Gunten (1999) entwickelten das R_{ct} -Konzept um Desinfektion, Oxidation und die Bildung von Oxidationsnebenprodukten bei der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung aus natürlichen Wässern vorherzusagen. Der R_{ct} -Wert ist das Verhältnis von OH-Radikal- zu Ozonexposition (siehe Gleichung 11). Die OH-Radikalexposition wird dabei über den Rückgang von p-Chlorbenzoesäure (pCBA) als Tracersubstanz bestimmt.

$$R_{ct} = \frac{\int [\cdot OH] dt}{\int [O_3] dt} \quad (11)$$

In natürlichen Wässern ist der R_{ct} -Wert während der langsameren Reaktionsphase, d. h. nach dem Ozonschluck, konstant. Diese konstante Phase entspricht bei natürlichen Wässern dem Großteil der Reaktionszeit, da der Ozonschluck im Vergleich zu Kläranlagenablauf vernachlässigbar gering ist (Buffle *et al.*, 2006b). Wenn diese zeitliche Konstanz gewährleistet ist, kann mit Hilfe des R_{ct} -Wertes die Entfernung des Spurenstoffes S über den direkten und den indirekten Reaktionsmechanismus modelliert werden (Elovitz und von Gunten, 1999).

Der Rückgang eines Spurenstoffes S folgt einer Reaktion zweiter Ordnung (von Gunten, 2003a):

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[O_3][S] + k_{\cdot OH}[\cdot OH][S] \quad (12)$$

Mit Hilfe des R_{ct} -Wertes ergeben sich Gleichung 13 (Elovitz und von Gunten, 1999) und Gleichung 14, die angewendet wurden um die Entfernung von Spurenstoffen vorauszusagen (Huber *et al.*, 2003; Zimmermann *et al.*, 2011).

$$\frac{d[S]}{dt} = k_{O_3}[O_3][S] + k_{\cdot OH} R_{ct}[O_3][S] \quad (13)$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -(\int [O_3] dt) (k_{\cdot OH} R_{ct} + k_{O_3}) \quad (14)$$

Schumacher *et al.* (2004) untersuchten die Anwendbarkeit des R_{ct} -Konzeptes für die Matrix Kläranlagenablauf sowie den Verlauf von Ozon und der Tracersubstanz pCBA ab einer Reaktionszeit von 10 s in Batchversuchen (Batch-Quench-Methode). Ein Großteil des Ozons zerfiel innerhalb der ersten zwanzig Sekunden. Ein detaillierter Verlauf des Ozonschlucks durch eine höhere zeitliche Auflösung dieser anfänglichen, raschen Reaktionsphase ist mit der Batch-Quench-Methode nicht messbar.

Exemplarisch sind in Abbildung 9 die Ergebnisse der Batch-Quench-Methode für Kläranlagenablauf mit einem DOC von 6,3 bzw. 6,8 (nach Verdünnung mit

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Ozonstammlösung) bei zwei spezifischen Ozondosen dargestellt. Beim für Kläranlagenablauf charakteristischen, raschen initialen Rückgang von Ozon - in diesem Fall die Zehrung in den ersten 10 bzw. 12 s – ist der absolute Verbrauch mit 4,5 und 4,6 mg O₃ L⁻¹ für 0,78 und 1,18 g O₃ g⁻¹ DOC quasi gleich groß, vgl. Nöthe (2009).

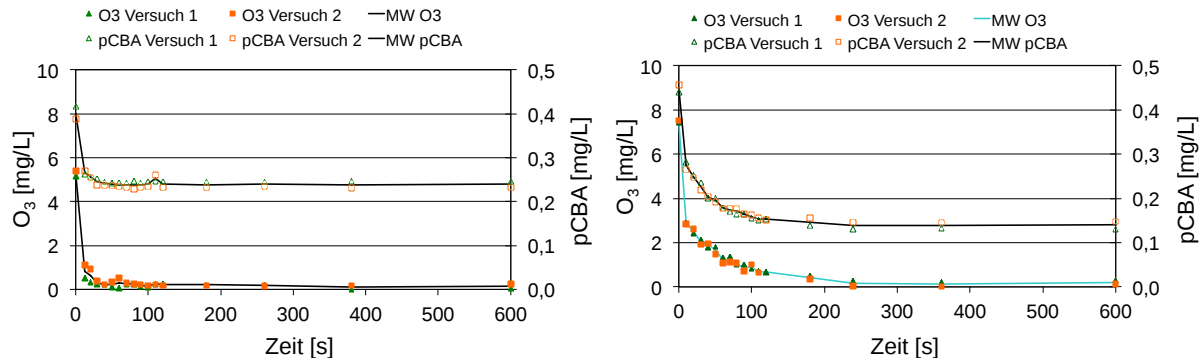


Abbildung 9 Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration im Kläranlagenablauf der HKA bei einem Z_{spez} von 0,78 (links) und 1,18 g O₃ g⁻¹ DOC (rechts)

Basierend auf dem zeitlichen Verlauf der Veränderung der Ozonkonzentration unterteilten Schumacher *et al.* (2004) die Reaktion in zwei Reaktionsphasen, eine erste, schnelle Reaktionsphase bis 20 s und eine zweite, langsamere Phase von 20 - 120 s. Das R_{ct}-Konzept schien bei ausreichend hohen spezifischen Ozonzehrungen (1,1 - 1,8 g O₃ g⁻¹ DOC) zwar als geeignet für die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens, bei besserer zeitlicher Auflösung ab 350 ms mit dem kontinuierlichen Quench-Flow-System (Buffle *et al.*, 2006b) stellte Schumacher (2006) jedoch fest, dass der R_{ct}-Wert in der zweiten Reaktionsphase nicht konstant ist, sondern ansteigt. Ein konstanter Wert, als Voraussetzung der Anwendung des R_{ct}-Konzeptes, stellte sich erst nach ca. 60 s ein. Im Falle des Berliner Abwassers mit einem vergleichsweise hohen DOC-Gehalt von im Mittel 12 mg L⁻¹ DOC sind dann bereits über 50 % der Ozondosis und fast 90 % der *p*-Chlorbenzoesäure verbraucht und die OH-Radikalreaktion der Anfangsphase kann auf Basis dieses konstanten R_{ct}-Wertes nicht mehr repräsentativ beschrieben werden.

Buffle *et al.* (2006a) stellten fest, dass bei der Ozonung von natürlichen Wässern, für die das R_{ct}-Konzept entwickelt wurde, und Kläranlagenablauf grundsätzlich dieselben Reaktionsmechanismen mit Ozon auftreten. Der Unterschied liegt in der wesentlich geringeren spezifischen Ozondosis (g O₃ g⁻¹ DOC) bei der Ablaufozonung, weshalb hier nur die Phase analog zur Anfangsphase in natürlichen Wässern (bis ca. 20 s) beobachtet wird. Untersuchungen von Buffle *et al.* (2006b) zum Oxidationsverhalten von Ozon in Kläranlagenabläufen und natürlichen Wässern ab 350 ms bestätigten die von Schumacher *et al.* (2004) beobachtete rasche Abnahme der Ozonkonzentration innerhalb der initialen Reaktionsphase. Die Ozonabnahme von ca. 50 % konnte von der mittels Batch-Quench-Methode festgestellten Zeitspanne der ersten zehn Sekunden (Schumacher *et al.*, 2004) auf die ersten 350 ms eingeschränkt werden. Für die Anfangsphase ermittelten Buffle *et al.* (2006b) sowohl in Abwasser als auch in Oberflächenwasser einen zwei- bis dreifach höheren R_{ct}-Wert als in der zweiten Phase. Somit erweist sich das R_{ct}-Konzept für Kläranlagenablauf mit im Vergleich zum untersuchten schweizerischen Abwasser (ca. 4 mg L⁻¹ DOC) höherem DOC-Gehalt nur als bedingt geeignet (Buffle *et al.*, 2006b; Schumacher, 2006).

Aufgrund der begrenzten Anwendbarkeit des R_{ct}-Konzeptes für Kläranlagenablauf untersuchte Schumacher (2006) die Transformationseffizienz, d. h. die Transformation von Ozon in OH-Radikale, indem die OH-Radikalexposition in einem bestimmten Zeitraum ins

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Verhältnis zur Ozonzehrung gesetzt wird. Dies beschreibt zwar nicht die Kinetik, ermöglicht aber zumindest einen Vergleich von Kläranlagenabläufen. Hübner *et al.* (2015b) wendete den Parameter der Transformationseffizienz z. B. an, um die zusätzliche OH-Radikalbildung durch die Zugabe von H_2O_2 zu ermitteln.

Nöthe (2009) entwickelte einen Ansatz für die Bestimmung des OH-Radikalertrags in Mol $\cdot\text{OH}$ pro Mol konsumiertem Ozon mittels Kompetitionskinetik. Dabei wurde *tert*-Butanol, welches rasch mit $\cdot\text{OH}$, aber vernachlässigbar mit Ozon reagiert, im Vergleich zu EfOM im 100-fachen Überschuss zugegeben. *Tert*-Butanol reagiert zu Formaldehyd und über die Formaldehydausbeute wird der OH-Radikalertrag berechnet ($f \approx 0,5$). Bei einer Ozondosis von 5 mg L^{-1} und pH 8 wurde im gereinigten Abwasser der Kläranlage Neuss eine OH-Radikalausbeute von 10 % der gezehrten Ozondosis bestimmt. Bei einer Verdoppelung der Ozondosis auf 10 mg L^{-1} ergab die OH-Radikalausbeute 13 %. Auch Lee *et al.* (2013) bestimmten den OH-Radikalertrag in zehn Kläranlagenabläufen nach der Methodik von Nöthe *et al.* (2009). Der Ertrag nimmt mit steigender Ozondosis zu, da die Reaktion mit Nitrit und Olefinen immer weniger Beitrag leistet. Der über alle Abläufe gemittelte $\cdot\text{OH}$ -Ertrag, von $16 \pm 3 \%$ bei Z_{spez} von $0,5 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$, liegt im Bereich der von Nöthe *et al.* (2009) ermittelten OH-Radikalausbeute.

Die detaillierte messtechnische Erfassung der Ozonkonzentration mit Hilfe eines Stopped-Flow-Systems ab 40 ms ermöglichte es Nöthe (2009), die von Buffle (2005) und Schumacher (2006) ausgewiesene erste Reaktionsphase bis 10 s in die initiale, sehr schnelle Reaktionsphase von 0,04 bis 0,2 s und eine zweite, schnelle Reaktionsphase von 0,2 bis 10 s zu unterteilen. Im Anschluss daran folgt, analog zu Buffle (2005) und Schumacher (2006), die langsame, in diesem Fall dritte Reaktionsphase. Durch die hohe zeitliche Auflösung des Verlaufs der Ozonkonzentration erhielt Nöthe (2009) drei virtuelle Reaktionsraten für die Ozonabnahme im Kläranlagenablauf, die einer Kinetik der 1. Ordnung folgen. Innerhalb der ersten beiden raschen Reaktionsphasen wird bei einem DOC-Gehalt von $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ DOC bereits 70 % des Ozons gezehrt. Unter Annahme eines organischen Kohlenstoffgehaltes von 70 Gew.% und einer mittleren molaren Masse für aromatische Verbindungen von 300 g mol^{-1} berechnete Nöthe (2009) für eine organische Abwassermatrix mit $7,2 \text{ mg L}^{-1}$ DOC eine molare Gesamtorganik-Konzentration von $34 \times 10^{-6} \text{ M}$. Die drei im Labor experimentell ermittelten, virtuellen Reaktionsraten wurden auf Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung umgerechnet ($k_{\text{ini}} = 2330 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 365 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ und $k_3 = 64 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Aus dem Vergleich mehrerer Kläranlagenabläufe mit DOC-Ablaufwerten zwischen 6,5 und $8,5 \text{ mg L}^{-1}$ DOC erhielt Nöthe (2009) eine relativ gute Übereinstimmung für die drei Reaktionsphasen. Die Mittelwerte der Reaktionskonstanten für die drei aufeinanderfolgenden Phasen liegen bei 2279, 394 und $98 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Diese Konstanten vergleicht er mit jenen von Spurenstoffen, da die hohen Reaktionsraten der Abwassermatrix, v. a. in den ersten beiden Reaktionsphasen, in direkter Konkurrenz zu den Spurenstoffen stehen (Nöthe, 2009; von Sonntag und von Gunten, 2012).

Zimmermann *et al.* (2011) koppelten das R_{ct} -Konzept mit der Hydraulik des Ozonreaktors und modellierten so die Elimination von Spurenstoffen in einer Pilotanlage zur Ablaufozonung in Regensdorf, Schweiz ($< 5 \text{ mg L}^{-1} \text{ DOC}$). Die Ozon- und OH-Radikalexposition bzw. der R_{ct} -Wert für die jeweilige Kampagne wurden bei der entsprechenden spezifischen Ozondosis im Labor bestimmt. Die simulierten und gemessenen Werte stimmten gut überein, wobei für Substanzen, die gut mit Ozon reagieren, eine bessere Übereinstimmung erzielt wurde als für Substanzen, die vorwiegend über $\cdot\text{OH}$ oxidiert werden. Im gegebenen Fall wurde dies auf eine Kurzschlussströmung im

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

kaskadierten Reaktor zurückgeführt. Die Anwendbarkeit des R_{ct} -Konzeptes scheint in diesem Fall aufgrund des verhältnismäßig geringen DOC im behandelten Abwasser gegeben.

Für Kläranlagenablauf mit einem DOC-Gehalt über 5 mg L^{-1} DOC, wie z. B. in Berlin (Bahr *et al.*, 2007a), betrachten Hübner *et al.* (2013) das R_{ct} -Konzept kritisch, da der Ozonzerfall in der initialen Phase ($< 20 \text{ s}$) z. T. in der Größenordnung der dosierten Ozonmenge liegt. Als Alternative untersuchten sie die Bestimmung der Oxidationsexposition mittels unabhängiger Tracersubstanzen mit bekannten Geschwindigkeitskonstanten. Die OH-Radikalexposition kann über eine ozonresistente Substanz im Labor mit bekannter Reaktionskinetik mit $\cdot\text{OH}$ analog zu *p*CBA bestimmt werden. Die Ozonexposition kann mit einer Substanz, die vor und nach der Ozonung messbar ist, bestimmt werden. Hübner *et al.* (2013) betonen die Rolle der Abwasserqualität für das Oxidationsverhalten, da wechselnde Abwasserqualitäten selbst im Ablauf einer Kläranlage einen deutlichen Einfluss auf die OH-Radikalexposition und somit auf die Entfernung ozonresistenter Substanzen haben. Ergebnisse zeigten, dass der gewählte Ansatz, mit einer Tracersubstanz die Exposition der jeweiligen Oxidantien (O_3 , $\cdot\text{OH}$) zu bestimmen, für ozonresistente Substanzen funktioniert, nicht aber für ozonreaktive. Die Berechnung der OH-Radikalexposition erfolgte mit Iopromid als Tracersubstanz. Das Modell für ozonresistente Stoffe konnte die im Pilotox-Projekt (Bahr *et al.*, 2007a) ermittelten Eliminationen für Ketoprofen gut und für Ibuprofen zufriedenstellend abbilden. Bei der Vorhersage für Clofibrinsäure ($k_{\text{O}_3} = 20 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) kam es aufgrund des, wenn auch geringen, Beitrages des direkten Reaktionsmechanismus zu wesentlichen Abweichungen zwischen Modell und Messwert (Unterschätzung v. a. bei steigender Ozondosis). Für ozonaffine Substanzen wurden bei Ozondosen $\leq 0,3 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ trotz Unterschieden der k_{O_3} von zwei Größenordnungen ähnliche Ergebnissen erzielt, was die Autoren auf eine Limitierung des Stofftransfers bzw. der Homogenisierung zurückführen. Dieses Phänomen trat sowohl in den Laborversuchen als auch im Pilotversuch (Pilotox) auf. Die OH-Radikalbildung schien davon nicht beeinflusst zu sein. Hübner *et al.* (2013) stellen zusammenfassend fest, dass Substanzen mit $k_{\text{O}_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ohnehin rasch transformiert werden, weshalb die Vorhersage von moderat bis gar nicht mit Ozon reagierenden Spurenstoffen relevanter ist. Die Berechnung für Substanzen mit einer mittleren Reaktivität gegenüber Ozon, wie z. B. Bezafibrat oder Benzotriazol erweist sich jedoch als schwierig. Um die minimale Ozondosis für eine effiziente Entfernung zu eruieren, wird auch die Untersuchung einer rasch reagierenden Substanz empfohlen.

Lee *et al.* (2013) resümieren, dass eine Kombination von Reaktionskinetik (k_{O_3} und $k_{\cdot\text{OH}}$) und abwasserspezifischer Informationen, wie der spezifischen Ozondosis ($\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) und der Ozon- und OH-Radikalexposition, eine Vorhersage der Elimination eines breiten Spektrums an Spurenstoffen mit unterschiedlichen chemischen Strukturen mit Hilfe von Gleichung 15 ermöglicht.

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -k_{\text{O}_3} \int [\text{O}_3] dt - k_{\cdot\text{OH}} \int [\cdot\text{OH}] dt \quad (15)$$

Sie belegen dies mit einer Untersuchung von zehn Kläranlagenabläufen aus der Schweiz, den USA und Australien mit DOC-Werten zwischen $4,7$ und $7,1 \text{ mg L}^{-1}$ (acht Anlagen), einer Anlage mit $15,0 \text{ mg L}^{-1}$ DOC und einer Tropfkörperanlage ($26,4 \text{ mg L}^{-1}$ DOC). Wie bereits andere Autoren vor ihnen, teilten sie die Spurenstoffe gemäß ihrer Reaktivität mit Ozon ein. So stellten z. B. Langlais und Reckhow (1991) fest, dass bei der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung nur Substanzen mit $k_{\text{O}_3} > 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ deutlich verringert werden. Zusätzlich berücksichtigten Lee *et al.* (2013) die Reaktivität mit $\cdot\text{OH}$ und nahmen eine relativ

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

detaillierte Einteilung in fünf Gruppen vor. Die Klassifizierung nach Lee *et al.* (2013) ist gemeinsam mit zwei weiteren in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17 Klassifizierung von Spurenstoffen anhand von k_{O_3} und k_{OH}

Gruppe	Reaktivität*	Hollender <i>et al.</i> (2009) **	Lee <i>et al.</i> (2013) **	Lee <i>et al.</i> (2014)
1	$\uparrow O_3$	$k_{O_3} > 10^4$	$k_{O_3} \geq 10^5$	1a: $k_{O_3, pH7} \& k_{O_3, pH8,5} \geq 10^4$ 1b: $k_{O_3, pH7} < 10^4 \& k_{O_3, pH8,5} \geq 10^4$
2	$\rightleftharpoons O_3$	$10^2 \leq k_{O_3} < 10^4$	$10 \leq k_{O_3} < 1 \times 10^5$	$k_{O_3, pH7} \geq 50$; $k_{O_3, pH8,5} < 10^4$
3	$\downarrow O_3 \uparrow \cdot OH$	$k_{O_3} < 10^2$	$k_{O_3} < 10$ $k_{OH} \geq 5 \times 10^9$	$k_{O_3, pH7} \& k_{O_3, pH8,5} < 50$ $k_{OH} \geq 5 \times 10^9$
4	$\downarrow\downarrow O_3 \downarrow \cdot OH$	-	$10^9 \leq k_{OH} < 5 \times 10^9$	$k_{O_3, pH7} \& k_{O_3, pH8,5} < 1$ $10^9 \leq k_{OH} < 5 \times 10^9$
5	$\downarrow\downarrow O_3 \downarrow \cdot OH$	-	$k_{OH} < 1 \times 10^9$	$k_{OH} < 1 \times 10^9$

* hoch ($\uparrow$), moderat ($\rightleftharpoons$), niedrig ($\downarrow$), vernachlässigbar ($\downarrow\downarrow$)

** k_{O_3} bei pH 7

Hinsichtlich Ozonreaktivität sind die Klassifizierungen von Hollender *et al.* (2009) und Lee *et al.* (2013) dahingehend ähnlich, dass eine Gruppierung in gut, moderat und schlecht mit Ozon reagierende Substanzen erfolgt. Vertreter von Gruppe 1 sind Substanzen, die aufgrund funktioneller Gruppen, wie z. B. Olefinen, deprotonierten Phenolen und tertiären Aminen, eine hohe Affinität zu Ozon aufweisen. Die Systematisierung von Hollender *et al.* (2009) basiert jedoch auf dem rein mechanistischen Konzept der Reaktionsmechanismen. Demzufolge werden Spurenstoffe mit $k_{O_3} > 10^4$ (Gruppe 1) v. a. über die direkte Reaktion mit Ozon eliminiert, während Substanzen mit $k_{O_3} < 10^2$ (Gruppe 3) vorwiegend über den indirekten Reaktionspfad oxidiert werden. Bei Vertretern von Gruppe 2 ($10^2 \leq k_{O_3} < 10^4$) erfolgt die Entfernung über beide Reaktionsmechanismen und ist im Gegensatz zu Gruppe 1, die ab 0,47 g O_3 g⁻¹ DOC bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden, abhängig von der Ozondosis. Die Schwankung der Ozonexposition um den Faktor 4 bei den zehn von Lee *et al.* (2013) untersuchten Abwässern spiegelte sich nicht in der Spurenstoffelimination wider. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die direkte Ozonreaktion nur bei Substanzen dominant ist, die rasch mit Ozon reagieren und daher trotz der Streuung der jeweiligen k_{O_3} über zwei Größenordnungen ähnlich gut entfernt werden. Gemittelt über die untersuchten Abläufe ergibt sich für Vertreter der Gruppe 1 ein Beitrag der direkten Reaktion von $82 \pm 9\%$. Die Untersuchung der Elimination von Spurenstoffen aus Krankenhausabwasser bei pH 7 und pH 8,5 (Lee *et al.*, 2014) führte zu einer Anpassung der von Lee *et al.* (2013) vorgenommenen Einteilung in Gruppe 1 durch Berücksichtigung des pK_S . Spurenstoffe mit sekundären oder tertiären aliphatischen Aminen mit einem $pK_S > 9$ weisen im Gegensatz zu ozonaffinen Spurenstoffen mit einem $pK_S < 9$ eine deutliche Abhängigkeit der Reaktivität vom pH-Wert auf (siehe Kap. 3.3.2) und werden Gruppe 1b zugeordnet (Tabelle 17).

Im Gegensatz zur mechanistischen Klassifizierung von Hollender *et al.* (2009) in drei Gruppen nehmen Lee *et al.* (2013) und Lee *et al.* (2014) noch eine Unterteilung der ozonrefraktären Substanzen gemäß der Reaktivität mit OH-Radikalen (Gruppe 3 bis 5) vor. Der Beitrag der direkten Ozonreaktion zur Oxidation von Substanzen der Gruppe 3 liegt bei $12 \pm 10\%$ (Lee *et al.*, 2013). Aufgrund der ähnlichen k_{OH} ergeben sich auch ähnliche Entfernungen. Bei den Spurenstoffen, die den Gruppen 4 und 5 zugeordnet werden, erfolgt kein Beitrag der direkten Oxidation über Ozon und die Eliminationsgrade sind abhängig von k_{OH} . Die OH-Radikalexposition in den untersuchten Abläufen schwankte durchschnittlich um den Faktor 2 im Gegensatz zum Faktor 4 bei der Ozonexposition. Daraus resultierte eine

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

ähnliche Elimination der Spurenstoffe, die hauptsächlich über den indirekten Ozon-Reaktionsmechanismus oxidiert werden (Lee *et al.*, 2013). Dies gilt neben Vertretern der Gruppen 3 - 5 auch für Gruppe 2, wenn $k_{O_3} < 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Eine Gegenüberstellung der über die OH-Radikalexposition berechneten und der gemessenen Entfernung für Substanzen der Gruppen 3 und 4 ergab eine gute Übereinstimmung.

Vertreter der einzelnen Gruppen können den jeweiligen Publikationen bzw. dem Ergebniskapitel der Spurenstoffentfernung entnommen werden. Für die Interpretation der Ergebnisse wurde eine modifizierte Klassifizierung nach Lee *et al.* (2013) durchgeführt, wobei für die Einteilung der Reaktivität mit Ozon die Werte von Hollender *et al.* (2009) übernommen wurden (vgl. Tabelle 19 in Kap. 4.2).

Basierend auf ihren Untersuchungen empfehlen Lee *et al.* (2013) und Lee *et al.* (2014) für die Planungsphase einer Kläranlagenablaufozonung die Messung der OH-Radikalexposition als Funktion von Z_{spez} in Batchversuchen, um die Elimination von ozonrefraktären Verbindungen zu berechnen. Dies deckt sich mit der Schlussfolgerung von Hübner *et al.* (2013). Basierend auf den Ergebnissen von Lee *et al.* (2013) empfehlen Schindler Wildhaber *et al.* (2015) ein modular aufgebautes Testsystem, um die Anwendbarkeit der Ozonung für Kläranlagenabläufe zu untersuchen. Ein Teil davon umfasst die Bestimmung der Ozon- und OH-Radikalexposition und der Spurenstoffentfernung von Substanzen, die vorrangig mit OH reagieren, bei drei spezifischen Ozondosen (0,5; 1 und 1,5 g $\text{O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$). Bei deutlichen Abweichungen von den Referenzwerten aus Lee *et al.* (2013) ist entweder die Anwendbarkeit einer Ozonung nicht gegeben oder es bedarf weiterer Untersuchungen.

3.5 Transformations- und Oxidationsnebenprodukte

Die bei der weitergehenden Abwasserreinigung eingesetzten Ozondosen führen zu keiner Mineralisierung sondern zu einem Umbau der Ausgangsprodukte. Dadurch kann es zur Bildung unerwünschter, toxikologisch relevanter Produkte kommen. Aus der organischen Abwassermatrix entstehen sogenannte Oxidationsnebenprodukte, wie z. B. Aldehyde, Ketone und Carbonsäuren (Richardson *et al.*, 1999; von Gunten, 2003b).

Transformationsprodukte hingegen stellen Umwandlungsprodukte von Spurenstoffen dar (Wert *et al.*, 2007; Benner und Ternes, 2009; Radjenović *et al.*, 2009; Zimmermann, 2011; DWA, 2014; Hübner *et al.*, 2015a). Basierend auf einem Review zur Persistenz von Transformationsprodukten evaluierten Hübner *et al.* (2015a) mit dem BIOWIN Software-Programm und einem Vorhersageprogramm für Transformationspfade bzw. -produkte (UM-PSS) deren biologische Abbaubarkeit. Transformationsprodukte von Olefinen sind z. B. besser abbaubar als ihre Ausgangsprodukte. Dies trifft auch für zwei von drei Transformationsprodukten von Carbamazepin zu, die bei der Ozonung entstehen. Diese reagieren in weiterer Folge nicht mehr mit Ozon sondern nur mehr mit OH-Radikalen (McDowell *et al.*, 2005; Hübner *et al.*, 2015a). Im Gegensatz dazu sind Transformationsprodukte von Aminen schlechter biologisch abbaubar als ihre Muttersubstanzen. Bei aromatischen Verbindungen hängt die biologische Abbaubarkeit vom Reaktionspfad ab. Das Aufbrechen der Ringstruktur z. B. erhöht die Abbaubarkeit, während der Effekt der Hydroxylierung mittels BIOWIN nicht abgeschätzt werden kann. Für die Verbesserung der Abbaubarkeit ist in diesem Fall eine weitere Reaktion mit Ozon notwendig. Hydroxylierte aromatische Verbindungen weisen aufgrund der Aktivierung durch die OH-Gruppe eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit auf als ihre Ausgangsprodukte (Hübner *et al.*, 2015a).

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Auf Basis von chemischer Analytik bzw. dem Wissen über entstandene Transformationsprodukte alleine können jedoch keine finalen Aussagen über deren Relevanz getroffen werden. Daher ist parallel zur Identifikation von Transformationsprodukten deren toxikologische Bewertung notwendig.

In der Umweltrisikobewertung von Einzelsubstanzen wird oft nach dem PEC/PNEC-Ansatz vorgegangen. Dabei wird die *Predicted Environmental Concentration* (PEC), d. h. die vorhergesagte Konzentration des untersuchten Stoffes in der Umwelt, zur *Predicted No-Effect Concentration* (PNEC), der vorhergesagten Konzentration, bis zu der kein Effekt für den Umweltorganismus zu erwarten ist, ins Verhältnis gesetzt. Für den PNEC wird der empfindlichste Testorganismus herangezogen und zusätzlich ein Sicherheitsfaktor einbezogen, der die Unsicherheit aufgrund der Datenlage berücksichtigt. Ist der Risikoquotient $PEC/PNEC \geq 1$, wird von einem Risiko ausgegangen, was Maßnahmen zur Risikominimierung erfordert. Der Ansatz wird z. B. auch von der European Medicines Agency in ihren Richtlinien für die Bewertung des Umweltrisikos von Medizinprodukten für den menschlichen Gebrauch vorgeschlagen (EMA, 2006). Die Anwendung des PEC/PNEC-Konzeptes ist für Transformationsprodukte in zweifacher Hinsicht ein Thema. Zum einen sind zumeist weder Daten zu deren Toxizität vorhanden, noch stehen die Substanzen in ausreichender Menge zur Verfügung, um solche zu erheben und zum anderen sind viele Transformationsprodukte noch nicht identifiziert (DWA, 2014). Es erfolgt nur die Bewertung von Einzelsubstanzen und es können keine Aussagen über Substanzgemische und eventuell daraus resultierende Mischtoxizitäten gemacht werden (Grillitsch, 2009; Schmidt *et al.*, 2014).

Für die Bewertung der Toxizität eines komplexen Stoffgemisches, wie z. B. gereinigtes Abwasser, wurde von der OSPAR-Kommission das sogenannte „Whole Effluent Assessment“ vorgeschlagen (OSPAR, 2005; 2007). Dies beinhaltet die Bestimmung der PBT-Kriterien Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität mit Hilfe von standardisierten Biotests. Parallel zur Identifikation von Transformationsprodukten wurde auch für die Untersuchung von Verfahren zur weitergehenden Abwasserreinigung die effektbasierte Bewertung etabliert (Escher *et al.*, 2009; Macova *et al.*, 2010). Diese erfolgt mittels bioanalytischer Verfahren und hat den Vorteil, dass Mischtoxizitäten erfasst werden können. Eine biologische Testbatterie zur Beurteilung von (öko-)toxikologischen Effekten sollte auf die Fragestellungen (Trinkwassernutzung, Umwelt, Bewässerung) abgestimmt sein und unterschiedliche Wirkmechanismen bzw. toxikologische Endpunkte, wie z. B. endokrine Wirkung, Gentoxizität und Zytotoxizität, berücksichtigen. Zellbasierte Biotests zur Bewertung der Wasserqualität von Abwasser, aufbereitetem Abwasser und Trinkwasser wurden von Escher *et al.* (2014) und Leusch *et al.* (2014) evaluiert.

Die Thematik Transformations- und Oxidationsnebenprodukte stellt einen der Beweggründe für die Empfehlung des Testverfahrens zur Anwendbarkeit einer Ozonung für die weitergehende Abwasserreinigung von Schindler Wildhaber *et al.* (2015) dar. Das Verfahren ist modular aufgebaut und besteht aus fünf Säulen, wobei die ersten vier im Labor untersucht werden können. Die erste Stufe umfasst die Untersuchung der Matrixeffekte auf die Ozonstabilität bzw. die Oxidationsexposition, gefolgt von der Evaluierung der Spurenstoffentfernung (Stufe zwei). Im dritten Modul werden Oxidationsnebenprodukte analysiert, wobei sich Schindler Wildhaber *et al.* (2015) aufgrund der toxikologischen Relevanz und der gesetzlichen Regelung im Trinkwasser auf Bromat und NDMA beschränken. Die folgenden Unterkapitel (Kap. 3.5.1 und 3.5.2) geben einen kurzen Überblick zum Vorkommen von Bromat und NDMA in der weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozon. Der Einsatz von fünf Biotests bildet die vierte Säule des

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Testverfahrens. Die untersuchten Wirkmechanismen in angereicherten (Anreicherungsfaktor ≤ 100) Proben umfassen Gentoxizität (Ames-Test), estrogene und androgene Wirkung (YES- und YAS-Test) und Algentoxizität. In nicht angereicherten Proben werden zusätzlich Daphnientests und Fischeitests durchgeführt. Der letzte Schritt umfasst Tests mit einem mobilen System vor Ort. Bei allen fünf Stufen erfolgt ein Vergleich mit Referenzdaten und signifikante Abweichungen resultieren in der Durchführung weiterer Untersuchungen. Das beschriebene Testverfahren wird in der Schweiz vom Bundesamt für Umwelt empfohlen.

3.5.1 Bromat

Bromat ist ein Transformationsprodukt der Ozonung, welches bei der Oxidation von Bromid entsteht (Haag und Hoigné, 1983; von Gunten, 2003b) und aufgrund seines kanzerogenen Potentials für Trinkwasser gesetzlich geregelt ist. Der Trinkwasser-Grenzwert beträgt $10 \mu\text{g L}^{-1}$ (BGBl. II Nr. 304/2001; WHO, 2011). Nach neueren experimentellen Befunden weist Bromat jedoch kein relevantes gentoxisches Potenzial für den Menschen auf (DWA, 2014). Aufgrund der neuen Erkenntnisse zur Toxikologie und der Verdünnung im empfangenden Gewässer schlägt das Ökozentrum der EAWAG eine Umweltqualitätsnorm von $50 \mu\text{g L}^{-1}$ vor (von Gunten *et al.*, 2015).

Für die Anwendung von Ozon zur Trinkwasserdesinfektion nennt von Gunten (2003b) bereits Bromidkonzentrationen zwischen 50 und $100 \mu\text{g L}^{-1}$ als potentiell problematisch im Hinblick auf Bromatbildung. Neben der Bromidkonzentration selbst haben pH-Wert, Organik und die Ozon- und OH-Radikalexposition einen Einfluss auf das Bromatbildungspotential (von Gunten und Hoigne, 1994; Pinkernell und von Gunten, 2001). Die Beteiligung von sowohl Ozon als auch OH-Radikalen an der Bromatbildung zeigt sich am Bildungsmechanismus gemäß von Gunten (2003b). Der Hauptreaktionspfad beginnt mit der Oxidation von Bromid (Br^-) zu Hypobromit (OBr^-) durch Ozon. Hypobromit ist im Gleichgewicht mit seiner korrespondierenden Säure (HOBr), die durch OH-Radikale zu $\text{BrO}^\bullet$ oxidiert wird. $\text{BrO}^\bullet$ disproportioniert in Hypobromit und Bromit und Bromat wird bei der Reaktion von Bromit mit Ozon gebildet. Es handelt sich dabei um einen langsamen Prozess, die Bromatbildung korreliert mit der spezifischen Ozondosis.

Tabelle 18 zeigt eine Zusammenstellung der Bromatbildung aus Literaturdaten. Bei niedrigen Ozondosen erfolgt aufgrund einer Kompetition mit ozonaffinen Substanzen noch keine Bromatbildung.

Schumacher (2006) führte Laborversuche mit Kläranlagenablauf und Bromidaufstockung ($100 - 350 \mu\text{g L}^{-1}$) bei $0,7$ und $1,4 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ und pH 8 durch. Er ermittelt eine lineare Zunahme von Bromat mit der Bromidkonzentration, mit einem Bromatertrag von ca. 5 % bei $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$. Im Vergleich zu anderen Studien erscheint dies gering, wobei die Streuung mit Werten zwischen 2 und 32 % Bromidumsatz in Bromat auch bei Schindler Wildhaber (2015) relativ hoch ist. Schumacher (2006) führt den im Vergleich zur Literatur geringen Bromatertrag auf den hohen DOC-Gehalt im untersuchten Abwasser und eine entsprechend geringe Ozon- und OH-Exposition zurück. Die Ergebnisse mit $1,4 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ belegen diese Hypothese, da durch die entsprechend hohe Dosierung der Ozonstammlösung für $1,4 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ eine Verdünnung des Abwasser-DOC erfolgte. Dabei erhöhte sich der Bromatertrag auf im Mittel 21 %. Obwohl der DOC nicht die einzige Einflussgröße für die Bromatbildung ist, demonstriert Nöthe (2009) mit Literaturwerten und eigenen Ergebnissen einen linearen Zusammenhang zwischen DOC und der Ozondosis, bei der $10 \mu\text{g L}^{-1}$ Bromat erreicht werden.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

Tabelle 18 Literaturwerte zur Bromatbildung bei der Ozonung unterschiedlicher Kläranlagenabläufe

O ₃ -Dosis/Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	DOC mg L ⁻¹	pH	Bromid µg L ⁻¹	Bromat µg L ⁻¹	Quelle
0,5	10	7,4	110-120	7	Bahr <i>et al.</i> (2007a)
0,8	10	7,4	110-120	11	
1,0	9,8-11	7,5	110-230	10	Nöthe (2009)
0,81	4,7	7,0	16 - 31	2	Zimmermann <i>et al.</i> (2011)
1,24	4,1	7,2	16 - 31	7,5	
0,87	9-12	7,2-7,4	k.A.	10,2	Hübner <i>et al.</i> (2015b)
0,25	5,1	7 / 8,5	31 / 33	< 1	Lee <i>et al.</i> (2014)
0,5	5,1	7,0	33	1,7	
0,5	5,1	8,5	35	< 1	
1,0	5,1	7,0	29-32	6,2 (5,7/5,6)*	
1,0	5,1	8,5	29-34	2,3 (2,3/2,8)*	
1,5	5,1	7,0	26	12,2	
1,5	5,1	8,5	32	6,3	Chon <i>et al.</i> (2015)
0,5	5,3-7,3	8,0	39-86	1,7	
1,0	5,3-7,3	8,0	39-86	6,4	
1,4	5,3-7,3	8,0	39-86	10,2	Schindler Wildhaber <i>et al.</i> (2015)
0,5	7,6	8,0	199	25	
0,5/1,0	5,4	8,1	34	< 2	
1,5	5,4	8,1	34	9,8	
0,5	5,1	8,0	288	16	

* H₂O₂-Dosierung mit molarem O₃/H₂O₂-Verhältnis von 4 bzw. 2

Die Absenkung des pH-Wertes gilt im Trinkwasser als Minimierungsstrategie für die Bromatbildung (von Gunten und Hoigne, 1994; Pinkernell und von Gunten, 2001), die bei der Ozonung von Kläranlagenablauf auch von Schumacher (2006) bestätigt wurde. Im Gegensatz dazu beobachteten Lee *et al.* (2014) eine geringere Bromatbildung bei pH 8,5 im Vergleich zu pH 7 (siehe Tabelle 18).

Dies war im untersuchten Abwasser konsistent mit der geringeren Ozon- und OH-Radikalexposition bei steigendem pH-Wert. Eine Anpassung des pH-Werte ist im kommunalen Kläranlagenablauf nicht praktikabel und ist als Minimierungsstrategie auszuschließen. Als weitere Strategie zur Minimierung der Bromatbildung wird die Ammoniumdosierung vorgeschlagen. Ammoniak reagiert mit hypobromiger Säure, wodurch der zweite Schritt des Hauptreaktionspfades der Bromatbildung, die Oxidation von HBrO zu BrO[•], beeinflusst wird. Auch diese Strategie ist für die weitergehende Abwasserreinigung mit Ozon nicht praktikabel. Als dritte Minimierungsstrategie für die Bromatbildung in der Trinkwasserozonung geben Pinkernell und von Gunten (2001) eine H₂O₂-Dosierung an. Zu hohe Dosiermengen können jedoch kontraproduktiv sein, wenn dadurch der Bildungsweg von Bromat aus der hypobromigen Säure über OH-Radikale gefördert wird. Bahr *et al.* (2007a) stellte keine wesentliche Verbesserung durch die Dosierung von Wasserstoffperoxid fest. Dasselbe berichteten Lee *et al.* (2014) für die Untersuchungen bei pH 8,5, während bei pH 7 eine Verbesserung erzielt wurde (Tabelle 18). Hübner *et al.* (2015b) stellten bei einer

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

H₂O₂-Dosierung (O₃/H₂O₂-Verhältnis von 2) eine Verringerung der Bromatbildung um 15 % fest, die sie auf die Verringerung der Ozonexposition und die Reaktion von Wasserstoffperoxid mit der hypobromigen Säure zurückführten.

Bei den Pilotversuchen von IST4R lag die Bromatbildung bei 0,6 g O₃ g⁻¹ DOC bei < 1 µg L⁻¹ und stieg bei spezifischen Ozondosen im Bereich von 1 g O₃ g⁻¹ DOC auf 6 - 7 µg L⁻¹ (Miehe und Stapf, 2015b). Auch bei den Pilotversuchen von ASKURIS wurde der Trinkwassergrenzwert von 10 µg L⁻¹ bis zu 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC nicht erreicht (Miehe und Stapf, 2015b). Der DOC-Wert lag bei beiden Studien > 10 mg L⁻¹.

Schindler Wildhaber (2015) untersuchten die Bromatbildung in sieben Kläranlagenabläufen mit mehr oder weniger starkem Industrieabwassereinfluss und Bromidkonzentration zwischen 34 µg L⁻¹ und 48 mg L⁻¹ bei 0,5 bis 1,5 g O₃ g⁻¹ DOC. In Tabelle 18 sind jedoch nur die Ergebnisse jener Anlagen dargestellt, die vorwiegend kommunal geprägt sind.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die DOC- und die Bromidkonzentration zwar Hinweise zum Bromatbildungspotential liefern, für gesicherte Aussagen empfehlen Schindler Wildhaber (2015) jedoch das Testverfahren. Von den drei Minimierungsstrategien scheint die Zugabe von Wasserstoffperoxid im Kläranlagenablauf der einzig praktikable Ansatz um die Bromatbildung zu verringern.

3.5.2 NDMA

NDMA (*N*-Nitrosodimethylamin) gilt als weiteres problematisches Transformationsprodukt der Ozonung (Schindler Wildhaber *et al.*, 2015). Die WHO schreibt einen Trinkwassergrenzwert von 100 ng L⁻¹ vor (WHO, 2011), in Deutschland gilt aufgrund der Kanzerogenität und Gentoxizität ein gesundheitlicher Orientierungswert von 10 ng L⁻¹ (DWA, 2014).

Zimmermann *et al.* (2011) analysierte eine NDMA-Bildung von bis zu 14 ng L⁻¹ durch die Ozonung, wobei die Bildung nicht mit der Ozondosis korrelierte. Als Grund dafür vermuten Zimmermann *et al.* (2011), dass wechselnde Konzentrationen an Vorläufersubstanzen im Kläranlagenablauf die NDMA-Bildung dominieren. Dasselbe wurde von Schindler Wildhaber (2015) festgestellt. In zwei der sieben untersuchten Anlagen betrug die NDMA-Konzentration schon vor der Ozonung > 10 ng L⁻¹. Im Gegensatz zu Bromat kann NDMA in einer biologischen Nachreinigung reduziert werden, wie auch von Hollender *et al.* (2009) beobachtet. Die NDMA-Bildung wird aufgrund der Verdünnung im Gewässer zwar nicht als problematisch angesehen, die NDMA-Analyse wird im von Schindler Wildhaber (2015) publizierten Testsystem jedoch empfohlen. Großtechnische Versuche zur Ozonung in Nordrhein Westfalen (NRW) ergaben auf drei Kläranlagen während eines 2,5 Jahre langen Untersuchungszeitraum und in Summe 81 Untersuchungen nur einen Positivbefund von NDMA (Schmidt *et al.*, 2014). Dieser lag mit 0,005 µg L⁻¹ über der Bestimmungsgrenze und wurde auf eine Ozonüberdosierung während der Inbetriebnahme der Pilotanlage zurückgeführt. Die Ergebnisse von drei Kampagnen (Juli 2013), die im Rahmen der Abschlussveranstaltung von ASKURIS und IST4R vorgestellt wurden (Miehe und Stapf, 2015b), zeigen einen Anstieg von NDMA durch die Ozonung von ca. 7 - 15 (Zulauf Ozonung) auf ca. 18 - 29 ng L⁻¹ (Ablauf Ozonung) und eine anschließende Abnahme im Zweischichtfilter bzw. im Ablauf des biologisch aktivierten Aktivkohlefilters auf ≤ 5 ng L⁻¹.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

3.6 Synopsis – Bedeutung der theoretischen Grundlagen für den praktischen Einsatz

Dieses Kapitel stellt eine Zusammenfassung der Literaturstudie im Hinblick auf die Bedeutung der dargestellten theoretischen Grundlagen für den praktischen Einsatz einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung dar.

- Reaktionsmechanismus:
Sowohl der direkte als auch der indirekte Reaktionsmechanismus ist für die Entfernung von Spurenstoffen aus Kläranlagenablauf relevant. Im Gegensatz zur direkten Reaktion über Ozon, die selektiv Verbindungen mit hoher Elektronendichte (Olefine, aktivierte Aromate und neutrale Amine) oxidiert, reagieren OH-Radikale unspezifisch mit einem weiten Spektrum von Wasserinhaltsstoffen und sind daher relevant für die Entfernung ozonrefraktärer Spurenstoffe.
- Ozonaffine funktionelle Gruppen:
Für die Ozonung von Kläranlagenablauf sind ozonaffine funktionelle Gruppen in mehrfacher Hinsicht von Bedeutung. Sie finden sich sowohl in Spurenstoffen als auch in der organischen Hintergrundmatrix des gereinigten Kläranlagenablaufs (effluent organic matter, EfOM). Zum einen ergibt sich dadurch eine Konkurrenz zwischen Oxidation von EfOM und Spurenstoffen. Zum anderen werden bei der Oxidation bestimmter elektronenreicher Verbindungen, wie z. B. Phenole und Amine, OH-Radikale gebildet. In einer Art Kettenreaktion erfolgt eine kontinuierliche Neubildung von ozonreaktiven OH-Radikal-bildenden Positionen.
- OH-Radikalbildungspotentials:
Aufgrund des hohen OH-Radikalbildungspotentials entspricht die Ozonung von Kläranlagenablauf einem AOP-Prozess. Dies stellt den wesentlichen Unterschied zur Ozonung in der Trinkwasseraufbereitung dar. Daher führt die Zugabe von Wasserstoffperoxid zu keiner maßgeblichen Verbesserung der Spurenstoffentfernung. Bei bromidhaltigem Kläranlagenablauf kann die Dosierung zu einer geringfügigen Verringerung der Bromatbildung führen.
- EfOM:
EfOM weist den stärksten Einfluss auf das Oxidationsverhalten auf. Dies ist auf die Konkurrenz zur Spurenstoffoxidation, v. a. durch die Ozonzehrung, aber auch durch OH-Radikalscavenging, und die Funktion als OH-Radikalquelle zurückzuführen.
- Spezifischen Ozondosierung:
Die Einbeziehung der EfOM für die Ozondosierung, z. B. in Form der spezifischen Ozondosierung in $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$, wird empfohlen.
- Temperatureffekte:
Temperatureffekte spielen für die weitergehende Abwasserreinigung mit Ozon eine untergeordnete Rolle.
- pH-Wert:
Der pH-Wert hat im für Kläranlagenablauf üblichen Bereich zwischen pH 7 und 8 keinen Einfluss auf die Spurenstoffentfernung. Bei bestimmten aminhaltigen Verbindungen ($\text{pK}_s > 9$), wie z. B. bei Metoprolol ist die Reaktivität aufgrund der Speziierung jedoch sehrwohl vom pH-Wert abhängig und es zeigt sich ein Unterschied zwischen pH 7 und pH > 8.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

- Bicarbonat:
Bicarbonat kann durch seine Rolle als Scavenger die Entfernung von ozonrefraktären Substanzen beeinflussen. Im Vergleich zur EfOM spielt es mit 10 bis 20 % des gesamten OH-Radikalverbrauchs eine untergeordnete Rolle. Bei Kläranlagen mit Stickstoffentfernung kann davon ausgegangen werden, dass die üblicherweise im Ablauf auftretenden Bicarbonatkonzentration von 2 - 3 mM HCO_3^- keinen maßgeblichen Einfluss haben.
- Nitrit:
Nitrit ist von Bedeutung, da es maßgeblich zur Ozonzehrung beiträgt und damit weniger Ozon für die Spurenstoffentfernung zur Verfügung steht. Da es auch bei Kläranlagen mit vollständiger Nitrifikation und störungsfreiem Betrieb prozessbedingt immer wieder zum Auftreten von Nitrit (bis zu 0,3 - 0,5 mg L^{-1}) kommen kann, muss Nitrit routinemäßig analysiert werden. Ein stabiler Kläranlagenbetrieb ist daher eine unbedingte Voraussetzung für den wirtschaftlichen Betrieb einer Kläranlagenablaufozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung.
- Ozondosis:
Die Ozondosis wirkt über die Oxidationsexposition zwar auf die Spurenstoffelimination, die zugrundeliegenden Reaktionsmechanismen werden davon jedoch nicht beeinflusst.
- Kritische Parameter für die Oxidation:
Die kritischen Parameter für die Oxidation eines Stoffes sind die jeweiligen Reaktionskonstanten und die Oxidationsexposition.
- Gruppierung nach Reaktionskonstanten:
Um Aussagen über das Entfernungspotential einer Ozonung zu treffen, können Substanzen nach ihren Reaktionskonstanten gruppiert werden. Substanzen mit hoher Ozonaffinität werden bereits bei spezifischen Ozondosen $> 0,4 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ bis unter Nachweisgrenze entfernt. Die Entfernung von Spurenstoffen mit moderater Ozonreaktivität ist abhängig von k_{O_3} und wird wesentlich von der spezifischen Ozondosis beeinflusst. Da die OH-Radikalexposition mit der Ozondosis korreliert, ist auch die Entfernung von ozonresistenten Substanzen in gewissem Ausmaß von der Ozondosis abhängig, zumal bei sehr niedrigen spezifischen Ozondosen ($< 0,1$ bzw. $0,2 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) aufgrund der raschen Reaktion von Ozon mit nicht radikalbildenden elektronenreichen Verbindungen, wie z. B. Olefinen keine OH-Radikale gebildet werden. Dieser Bereich ist für die praktische Anwendung jedoch zu niedrig und somit irrelevant. Bei der vorliegenden Arbeit erfolgte eine Klassifizierung und Evaluierung der analysierten Spurenstoffe gemäß den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten.
- Charakterisierung des Oxidationsverhaltens:
Die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens stellt eine Notwendigkeit für die Vorhersage bzw. Abschätzung der Spurenstoffelimination in einem gegebenen Kläranlagenablauf dar. Dafür ist neben den substanzspezifischen Reaktionskonstanten für die direkte und indirekte Ozonreaktion (k_{O_3} und k_{OH}) die Einbeziehung der abwassertypischen Eigenschaften über die Oxidationsexposition notwendig. Dafür werden, je nach DOC-Gehalt und Ozonzehrung der EfOM, sowohl die direkte messtechnische Erfassung der Ozonexposition als auch die indirekte Erfassung der Ozon- und OH-Radikalexposition über Tracersubstanzen als anwendbar erachtet.

3 Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf

- Indikatorsubstanzen:

Bei schon bestehenden Anlagen zur weitergehenden Abwasserreinigung scheint die Ermittlung der Spurenstoffentfernung von Indikatorsubstanzen sowohl für eine erste Charakterisierung des Oxidationsverhaltens als auch eine Evaluierung des technischen Prozesses praktikabel.

- Oxidationsneben- oder Transformationsprodukte:

Da es bei der Ozonung zu keiner Mineralisierung sondern nur zu einer Transformation von Substanzen kommt, besteht die Möglichkeit der Bildung toxikologisch relevanter Oxidationsneben- oder Transformationsprodukte. Die integrale Bewertung dieser Produkte anhand einer biologischen Testbatterie für unterschiedliche Wirkmechanismen sowie die Bestimmung relevanter Oxidationsnebenprodukte, wie z. B. Bromat, ist ein notwendiger Schritt in der Evaluierung der Anwendbarkeit einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Tracerversuche

Ergebnisse zur Überprüfung der Hydraulik in den beiden seriell betriebenen Versuchsreaktoren R1 und R2 sind in den folgenden Abbildungen dargestellt. Abbildung 10 zeigt die gemessene und simulierte Ausschwemmkurve der Uraninlösung für den ersten Versuchsreaktor bei einem Gaseintrag von $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ (Luft) und einem Zufluss von $33,3 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ sowie die simulierte Absorption im zweiten Reaktor.

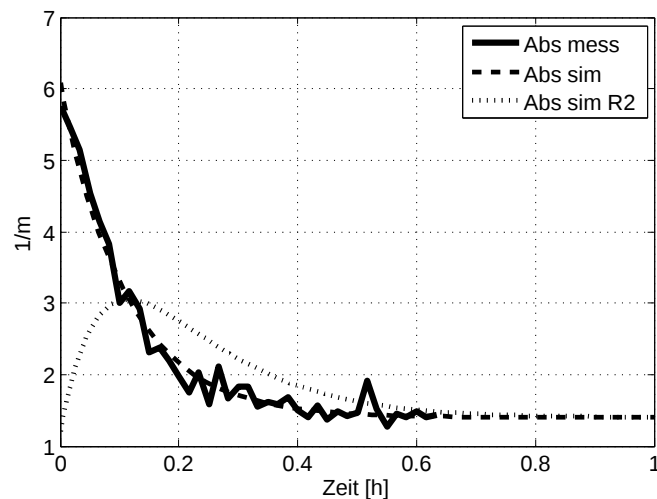


Abbildung 10 Gemessene (Abs mess) und simulierte (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve bei $492,5 \text{ nm}$ in R1 sowie simulierte Absorption in R2

In Abbildung 11 ist die Gegenüberstellung der simulierten und gemessenen Ausschwemmkurve für R2 bei einem Durchfluss von $33,4 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ dargestellt. Die gemessene und die simulierte Absorption stimmten in beiden Reaktoren gut überein. Weder Gasvolumenstrom ($2,5$ vs. $4,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$) noch Gaseintrag über die zwei unterschiedlichen Belüftermembranen aus Polyurethan bzw. Silikon wirkten sich auf die Ergebnisse in R1 aus.

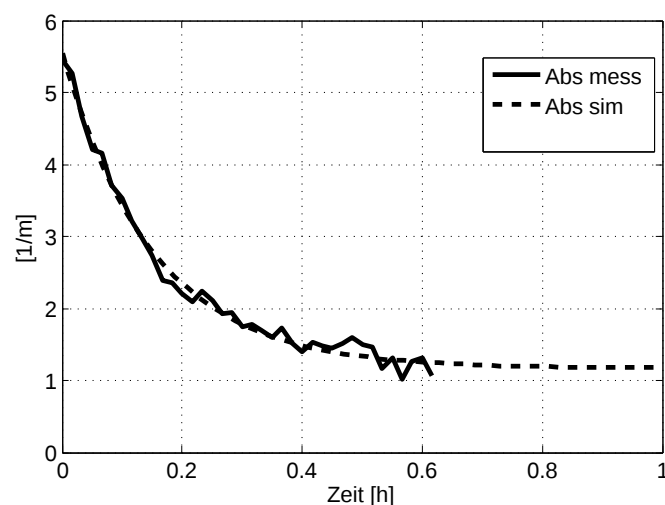


Abbildung 11 Gegenüberstellung der gemessenen (Abs mess) und simulierten (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve von Uranin bei $492,5 \text{ nm}$ (R2)

4 Ergebnisse und Diskussion

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Validierung der Hydraulik für beide Reaktoren eine vollständige Durchmischung ergab. Für die Interpretation der weiteren Ergebnisse bedeutet dies, dass eine Verfälschung durch Totzonen oder eine Kurzschlussströmung in einem der Reaktoren ausgeschlossen werden kann.

Das Ergebnis von Tracerversuchen zur Evaluierung des statischen Mischers, der für die Einmischung der mikrobiellen Surrogatsuspensionen eingesetzt wurde (siehe Kap. 2.8.1), ist in Abbildung 12 dargestellt. Die simulierte und gemessene Absorption der vor dem statischen Mischer in die Zulaufleitung dosierten Uraninlösung in R1 stimmte gut überein, was die Eignung des Mischers für die Einmischung der Surrogatsuspension bestätigt.

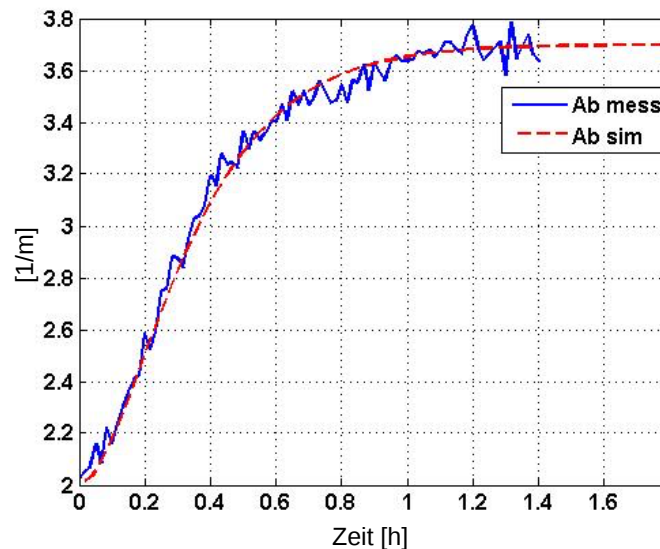


Abbildung 12 Gemessene (Abs mess) und simulierte (Abs sim) Absorption in R1. Start der Uranin-Dosierung in die Zulaufleitung vor dem statischen Mischer bei $t = 0$

4.2 Spurenstoffentfernung

Die Konzentrationen der analysierten Spurenstoffe lagen im Zulauf der Versuchsanlage (Kläranlagenablauf), verglichen mit vergangenen Analysen auf der Kläranlage (ADEQUAD, 2007) bzw. internationalen Untersuchungen (Reemtsma *et al.*, 2006; Bahr *et al.*, 2007a; Oulton *et al.*, 2010; Loos *et al.*, 2013), im üblichen Schwankungsbereich. Eine Ausnahme bildete Bezafibrat, das analog zur Studie ADEQUAD (2007) in vergleichsweise hohen Konzentrationen detektiert wurde. Die höchsten Werte wurden beim Komplexbildner EDTA ($100 - 140 \mu\text{g L}^{-1}$) gefunden (vgl. Reemtsma *et al.*, 2006). Arzneimittelwirkstoffe, deren Mittelwert über die drei Kampagnen $\geq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ war, sind Diclofenac, Bezafibrat und Carbamazepin, gefolgt von den Antibiotika Erythromycin, Roxithromycin, Sulfamethoxazol und Trimethoprim (siehe Abbildung 13). Iopromid ($0,7 \mu\text{g L}^{-1}$) wurde nur bei einer Kampagne untersucht und ist nicht in der Abbildung enthalten. Die während den drei Untersuchungskampagnen aufgetretenen Konzentrationen aller analysierten Spurenstoffe im Zulauf der Pilotanlage können Tabelle 36 im Anhang entnommen werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

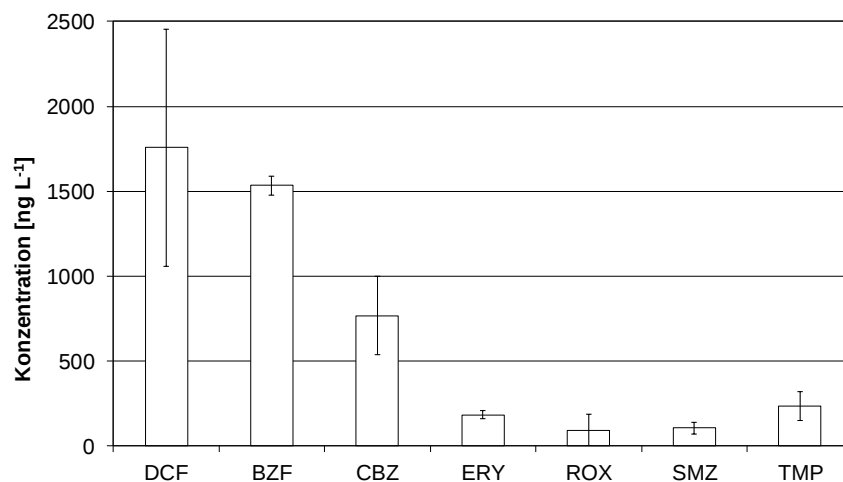


Abbildung 13 Arzneimittelwirkstoffe mit mittleren Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage $\geq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mittelwert $\pm$ Standardabweichung)

Obwohl die eingesetzten Ozondosen zu keiner Mineralisierung sondern nur zu einer Transformation der Spurenstoffe führen, wird in weiterer Folge nicht von Spurenstofftransformation, sondern von Entfernung bzw. Elimination der Muttersubstanzen geschrieben. Die Elimination ausgewählter Arzneimittelwirkstoffe bei den drei Untersuchungskampagnen zwischen $0,6$ und $1,1 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ ist in Abbildung 14 dargestellt.

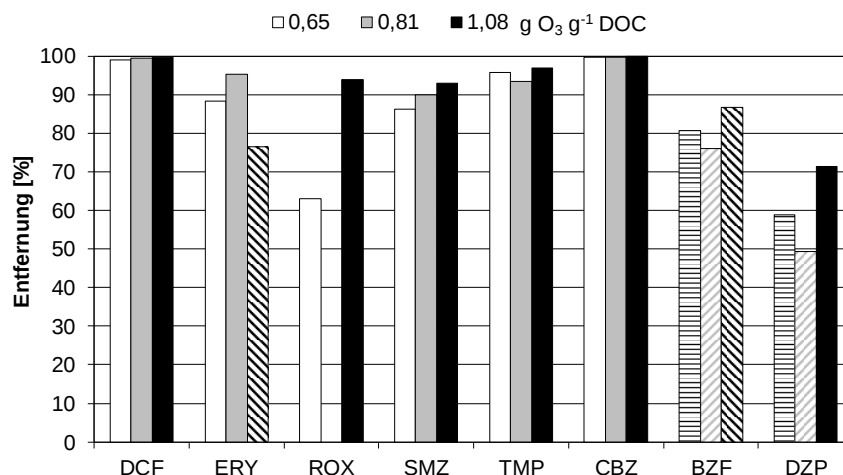


Abbildung 14 Spurenstoffelimination für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe; einfarbige Balken kennzeichnen Mindestentfernungen

Die Elimination von Spurenstoffen ist abhängig von der Ozon- und OH-Radikalexposition und den Geschwindigkeitskonstanten k_{O_3} und k_{OH} (siehe Gleichung 15, Kap. 3.4). Die Reaktion von Spurenstoffen mit Ozon ist selektiv und abhängig von funktionellen Gruppen und der Spezierung von Substanzen (Kap. 3.1.1). Für ozonrefraktäre Substanzen spielt der indirekte Pfad über $\cdot\text{OH}$ (Kap. 3.1.2) eine entscheidende Rolle. Dem Zusammenhang zwischen Spurenstoffelimination und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten wird mit der Klassifizierung der Spurenstoffe, basierend auf ihrer Reaktivität, Rechnung getragen (siehe Tabelle 19). Die Klassifizierung erfolgte nach Lee et al. (2013), wobei für die Einteilung der Reaktivität mit Ozon die Werte von Hollender et al. (2009) übernommen wurden (vgl. Tabelle 17 in Kap. 3.4).

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 19 Spurenstoffklassifizierung gemäß Reaktivität in Anlehnung an Lee et al. (2013) und Hollender et al. (2009)

Gruppe	Reaktivität mit Ozon*	Reaktionskonstanten
1	hoch	$k_{O_3} \geq 10^4$
2	mittel	$10^2 \leq k_{O_3} < 1 \times 10^4$
3	gering → ozonrefraktär	$k_{O_3} < 10^2$ $k_{\cdot OH} \geq 5 \times 10^9$
4	ozonrefraktär	$10^9 \leq k_{\cdot OH} < 5 \times 10^9$
5	ozonrefraktär	$k_{\cdot OH} < 1 \times 10^9$

* k_{O_3} bei pH 7

Substanzen, wie CBZ, DCF und die Antibiotika ERY, ROX, SMX und TMP wurden bis unter die BG bzw. NG entfernt und es konnte nur eine sogenannte Mindestentfernung berechnet werden konnte. Laut Klassifizierung in Tabelle 19 sind diese Spurenstoffe Vertreter von Gruppe 1. Sie werden im Leitfaden von Jekel und Dott (2013) als Indikatorsubstanzen für eine rasche Reaktivität mit Ozon angegeben. Die geringere Entfernung von ERY mit nur 76 % bei der höchsten spezifischen Ozondosis ist nicht plausibel und konnte nicht geklärt werden. Tabelle 20 zeigt die Entfernung der Spurenstoffe, klassifiziert nach Tabelle 19. Ablaufkonzentrationen der beiden Versuchsreaktoren sowie die prozentuelle Entfernung in R1 und in der gesamten Pilotanlage können Tabelle 37 im Anhang entnommen werden. Berechnete Mindestentfernungen sind in den Ergebnistabellen durch „>“ gekennzeichnet.

Da alle drei Messkampagnen bei spezifischen Ozonzehrungen $> 0,6 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ durchgeführt wurden, wurde bei rasch mit Ozon reagierenden Spurenstoffen (Gruppe 1) mit Ausnahme von Nonylphenol eine Entfernung bis unter die BG bzw. NG erreicht (Tabelle 20). Die geringere Entfernung von Nonylphenol kann mit seiner Ozonreaktivität nicht erklärt werden, wobei in der Literatur ähnliche Ergebnisse publiziert wurden. Nakada et al. (2007) ermittelte in mehreren Untersuchungskampagnen bei einer spezifischen Ozondosis von ca. $0,8 - 1 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ NP-Entfernungen zwischen 42 und 67 %. Baig et al. (2008) berichtet über eine moderate Reaktivität von Nonylphenol und Octylphenol im Gegensatz zu den natürlichen Estrogenen. Eine unvollständige Entfernung von NP wurde auch von Fahlenkamp et al. (2008b) berichtet (51 % bei $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$), weshalb sie NP der Gruppe mit mittlerem Eliminationsgrad zuordnen. Für die Hormone E1 und EE2 war die berechnete Mindestentfernung aufgrund der guten Elimination in der biologischen Stufe und entsprechend geringen Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage (siehe Tabelle 36 im Anhang) vergleichsweise niedrig und spiegelt die hohe Reaktivität dieser Spurenstoffe durch die Phenolgruppe nicht wider. Dasselbe wurde im Rahmen von Pilotox (Bahr et al., 2007a) festgestellt. Buffle (2005) nahm eine einfache Kategorisierung von Substanzen nach ihrer Reaktivität mit Ozon vor und legte eine Grenze von $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ für k_{O_3} fest. Für Spurenstoffe mit $k_{O_3} > 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, wie z. B. CBZ, DCF, SMX oder EE2, sagte er selbst bei einer geringen spezifischen Ozondosis von $0,3 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ eine vollständige Entfernung vorher, während Substanzen mit $k_{O_3} < 10^4$ (z. B. BZF, DZP, IPM) lt. Modell nur teilweise und dies zum überwiegenden Teil über $\cdot OH$ oxidiert wurden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 20 Prozentuelle Abnahme der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Z_{spez}

Spurenstoff	Gruppe*	0,65 / 0,56** g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,81 / 0,77** g O ₃ g ⁻¹ DOC	1,08 / 1,08** g O ₃ g ⁻¹ DOC
CBZ	1	>99,6	99,6	>99,9
DCF	1	>99	>99,5	>99,5
ERY	1	>88	>95	-76
E1	1	>60	n.d.	>50
EE2	1	n.d.	n.d.	>71,6
NP	1	51	48	48
OP	1	>47	neg.	n.d.
ROX	1	>63	n.d.	>93,8
SMZ	1	>86	>90	>92,9
TMP	1	>96	>93	>96,9
BZF	2	81	76	87
HHCB	2	n.a.	75	n.a.
1H-BT	2	n.a.	n.a.	83
AHTN	3	n.a.	56	n.a.
DIU	3	n.a.	80	n.a.
DZP	3	59	49	>71,4
IBP	3	>36	n.d.	n.d.
IPM	4	n.a.	58	n.a.
TBP	4	n.a.	n.a.	71

* Klassifizierung nach Tabelle 19

** nitritkompensierte spezifische Ozonzehrung

n.a. nicht analysiert

n.d. im Zulauf zur Pilotanlage nicht detektiert

> Mindestentfernung, da Ablaufkonzentration < BG bzw. NG

In Pilotversuchen in Berlin (Bahr *et al.*, 2007a) und Regensdorf (Abegglen *et al.*, 2009) wurden CBZ sowie DCF bei einem Z_{spez} von 0,4 g O₃ g⁻¹ DOC bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Bei geringeren spezifischen Ozonzehrungen von 0,2 und 0,3 g O₃ g⁻¹ DOC betrug die mittlere CBZ-Elimination knapp 60 und ca. 90 % (Bahr *et al.*, 2007a). In Bad Sassendorf wurden CBZ und DCF bei 0,3 g O₃ g⁻¹ DOC zwischen 80 und > 90 % entfernt und ab 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC lag die Entfernung über 90 % (ARGE, 2014). In Duisburg-Vierlinden schwankte die Elimination bei geringen Ozondosen von 0,2 g O₃ g⁻¹ DOC für CBZ zwischen 46 und 70 % und für DCF zwischen 66 und 82 % (ARGE, 2014). Bei 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC wurden CBZ und DCF um ≥ 95 %, bei höheren Ozondosen um ≥ 98 % reduziert. In Schwerte ergab sich bei einer spezifischen Ozondosis von 0,2 – 0,25 g O₃ g⁻¹ DOC eine mittlere Entfernung von knapp 70 % für CBZ und 60 – 65 % für DCF. Über 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC wurde CBZ bis unter die NG entfernt (ARGE, 2014). In einer Studie mit zehn Kläranlagenabläufen ermitteln Lee *et al.* (2013) bei 0,25 g O₃ g⁻¹ DOC eine CBZ-Entfernung zwischen 50 bzw. 70 % und > 90 %. Die Abnahme von 50 % ergibt sich aus hohen Nitritkonzentrationen in dem untersuchten Kläranlagenablauf und einen entsprechend hohen Beitrag von Nitrit an der Ozonzehrung. Die Streuung zwischen 70 und 90 % führen Lee *et al.* (2013) auf das Vorhandensein unterschiedlicher Mengen an organischen Verbindungen mit hoher Elektronendichte in der Abwassermatrix zurück. Dies unterstreicht den Einfluss der Organik

4 Ergebnisse und Diskussion

nicht sowohl in Bezug auf die Quantität sondern auch auf die Qualität (vgl. Kap. 3.3.4) und den damit in Zusammenhang stehenden Wettbewerb von EfOM und Spurenstoffen. Als durchschnittlichen Beitrag von Ozon zur Entfernung der Spurenstoffe mit hoher Ozonaffinität ($k_{O_3} \geq 10^5$) ermitteln Lee *et al.* (2013) 82 ± 9 %.

Spurenstoffe, die gemäß Tabelle 19 Gruppe 2 zugeteilt werden, reagieren moderat mit Ozon. Die Elimination dieser Gruppe ist abhängig von k_{O_3} . Auch wenn die Oxidation durch $\cdot OH$ schon einen wesentlichen Beitrag leistet, ist die Oxidation über Ozon noch nicht zu vernachlässigen. Dies wird durch die reduzierte Spurenstoffelimination bei H_2O_2 -Zugabe aufgrund des beschleunigten Ozonzerfalls verdeutlicht (Lee *et al.*, 2013). Bezafibrat wird als Vertreter der Gruppe 2 klassifiziert. Lee *et al.* (2014) berechneten für Bezafibrat bei pH 7 einen relativen Beitrag des direkten Reaktionspfades über Ozon von 20 – 25 %. Die in diesen Pilotversuchen ermittelte Elimination von Bezafibrat (Abbildung 14 und Tabelle 20) ist vergleichbar mit den Ergebnissen von Regensdorf. Abegglen *et al.* (2009) ermittelten eine Entfernung von im Mittel 71 % bei $0,62 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ und ca. 90 % bei $1,16 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$. Aufgrund der moderaten Reaktivität mit Ozon zeigt sich bei Bezafibrat ein Anstieg der Elimination mit zunehmendem Z_{spez} . Wie im Pilotox-Projektbericht dokumentiert, beträgt die mittlere Entfernung von Bezafibrat bei $0,2$ und $0,3 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ zwischen 30 und 40 %, steigt bei $0,5 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ auf über 60 % und bei $0,8 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ auf über 90 %. Auch auf der Kläranlage in Schwerte beträgt die Entfernung bei $0,2 - 0,25 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ 25 – 30 %, bei $0,5 - 0,6 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ 50 – 55 % und 85 – 90 % bei einer spezifischen Ozondosis zwischen $0,8$ und $1,0$ (ARGE, 2014). Diese Ergebnisse werden von Lee *et al.* (2014) bestätigt, auch wenn es sich beim untersuchten Abwasser um Krankenhausabwasser handelt. Benzotriazole, als weitere Vertreter von Gruppe 2, wurden in KomOzon nur bei einer Messkampagne ($1,1 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) analysiert, wobei für 1H-BT eine Entfernung von 83 % ermittelt wurde (Tabelle 20). Benzotriazole kommen aufgrund ihrer Verwendung als Korrosionsschutzmittel i. d. R. in Konzentrationen im Bereich von $\mu\text{g L}^{-1}$ vor (Giger *et al.*, 2006; Weiss *et al.*, 2006). Benzotriazol ist daher in der Schweiz als Indikatorsubstanz vorgesehen und wird auch von Jekel und Dott (2013) gemeinsam mit Bezafibrat als Indikator mit einer moderaten Reaktionsgeschwindigkeit mit Ozon zur Erfolgskontrolle einer Ozonung von Kläranlagenablauf vorgeschlagen. Mittlere Entfernungen von 64 % bei $0,62 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ und > 90 % bei $1,16 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (Abegglen *et al.*, 2009) bzw. 50 - 60 % bei $0,5 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ und > 90 % bei $1,0 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (Lee *et al.*, 2014) bestätigen den Anstieg der Elimination mit steigender Ozondosis bzw. -zehrung. In Bad Sassendorf wurde bei $0,3 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ eine Entfernung zwischen 35 – 40 % ermittelt, in Duisburg-Vierlinden 27 % bei einem Z_{spez} von $0,2$ (ARGE, 2014). Bei höheren Z_{spez} wurden im Mittel 67 % ($0,6 - 0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) bzw. 84 % ($1,0 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) erreicht (Duisburg-Vierlinden). Die Tolyltriazole 4-TT und 5-TT wurden mit > 90 % (Tabelle 37 im Anhang) besser entfernt als Benzotriazol (83 %), was durch Ergebnisse von Weiss *et al.* (2006) und Hübner *et al.* (2012) bestätigt wird.

Die beiden Moschunsverbindungen Galaxolid und Tonalid wurden nur bei $0,8 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ bestimmt. Sie werden aufgrund der unterschiedlichen Aktivierung durch funktionelle Gruppen (Nöthe, 2009) nicht derselben Gruppe zugeordnet. Da die Reaktionskonstanten von Galaxolid (HHCB) und Bezafibrat in einer ähnlichen Größenordnung liegen (Vertreter der Gruppe 2), ergab sich eine vergleichbare Entfernung von 75 %. Tonalid (AHTN) wird als Vertreter der Gruppe 3 aufgrund der geringeren Reaktivität mit Ozon weniger gut entfernt (56 %, Tabelle 20). Diese Werte sind in derselben Größenordnung wie Ergebnisse von Fahlenkamp *et al.* (2008a), die eine Entfernung von 71 % für HHCB und 48 % für AHTN bei $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ ermittelten. Für HHCB publizierten sie eine im Mittel über den untersuchten

4 Ergebnisse und Diskussion

Bereich von 0,3 bis 1,3 g O₃ g⁻¹ DOC um 15 - 20 % höhere Entfernung, was in etwa konsistent mit den unterschiedlichen k_{O₃} ist. Auch in Bad Sassendorf wurde eine höhere HHCB-Entfernung festgestellt (35 - 40 % bei 0,3 g O₃ g⁻¹ DOC vs. < 20 % bzw. 80 vs. 50 % bei 0,9 g O₃ g⁻¹ DOC). In Duisburg-Vierlinden wurden HHCB und AHTN bei 0,2 g O₃ g⁻¹ DOC um 64 % (MW zwischen Diffusor und Injektor) bzw. 52 % und bei 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC um 94 % bzw. 90 % entfernt, die Werte dazwischen unterlagen jedoch Schwankungen und waren nicht immer konsistent. Nöthe *et al.* (2007) weisen darauf hin, dass es bei den hydrophoben Moschusverbindungen auch zu einem nicht vernachlässigbaren Anteil über Stripping kommen kann.

Neben AHTN wurden das Schmerzmittel Ibuprofen (IBF), das Herbizid Diuron (DIU) und das Neuroleptikum Diazepam (DZP) Gruppe 3, charakterisiert durch langsame Reaktion mit Ozon und schnelle Reaktion mit OH-Radikalen, zugeordnet. IBP wurde aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit im Zulauf der Pilotanlage während den drei Messkampagnen nur einmal über der Nachweisgrenze bestimmt (31 ng L⁻¹) und bei der Ozonung (0,65 g O₃ g⁻¹ DOC) bis unter die BG entfernt. In Berlin wurden bei geringen Z_{spez} (0,2 und 0,3 g O₃ g⁻¹ DOC) Entfernungen von 10 - 20 %, bei 0,4 - 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC 50 - 60 % ermittelt (Bahr *et al.*, 2007a). Bei einer höheren Ozondosis wurde IBF aufgrund der geringen Konzentrationen im Kläranlagenablauf bis unter die NG entfernt. DIU wurde bei der Kampagne mit einem Z_{spez} von 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC analysiert und zu 80 % entfernt. Im Vergleich dazu betrug die Entfernung in Regensdorf 25 % bei 0,36 g O₃ g⁻¹ DOC (Zimmermann, 2011) und 74 % bei 0,62 g O₃ g⁻¹ DOC (Abegglen *et al.*, 2009). Auch DZP ist ozonrefraktär und wird nur über den indirekten Reaktionspfad entfernt. Entsprechend lag die Entfernung bei 0,6 - 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC bei 50 - 60 % und bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC wurde DZP bis unter die Nachweisgrenze (> 71 %) entfernt. Buffle *et al.* (2006b) modellierten eine Entfernung von 30 - 35 % und 60 - 65 % für 0,3 bzw. 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC. Diese Werte liegen im Bereich der Ergebnisse von Wert *et al.* (2009a), der bei der Untersuchung von drei Kläranlagen eine Entfernung zwischen 15 und 35 % bei 0,2 g O₃ g⁻¹ TOC und 70 bzw. über 90 % bei 0,6 bzw. 1 g O₃ g⁻¹ TOC bestimmte.

Das Röntgenkontrastmittel Iopromid (IPM) wird aufgrund einer geringeren Reaktivität mit OH-Radikalen Gruppe 4 zugeordnet. IPM wurde nur bei der Messkampagne mit 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC analysiert und zu 58 % entfernt, was im Vergleich zu Literaturwerten hoch erscheint. Abegglen *et al.* (2009) ermittelten 38 % Elimination bei 0,79 bzw. 50 % bei 1,16 g O₃ g⁻¹ DOC, während Lee *et al.* (2014) Eliminationen von 30 - 35 % bei 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC, knapp 70 % bei 1,0 g O₃ g⁻¹ DOC und 80 % bei 1,5 g O₃ g⁻¹ DOC bestimmten. Letztere Untersuchung deckt sich relativ gut mit den Ergebnissen von Pilotox (ca. 10 %, 30 - 35 %, ca. 50 %, 65 - 70 % und 85 - 90 % bei einem Z_{spez} von 0,2 - 0,4; 0,5; 0,8 - 1,0; 1,2 und 1,4 g O₃ g⁻¹ DOC). Wert *et al.* (2009a) ermittelten < 10 % bei 0,2 g O₃ g⁻¹ TOC, ca. 25 bzw. 45 % (zwei Anlagen) bei 0,6 und im Mittel 70 % bei 1 g O₃ g⁻¹ TOC.

Bei der Messkampagne mit 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC wurden zusätzlich zum Routineumfang der Spurenstoffe Naphthalinsulfonsäuren analysiert. Naphtalin hat eine höhere Ozonaffinität als Benzol (siehe Kap. 3.2.2) und Legube *et al.* (1986) beobachten eine rasche Ozonzehrung. Kovalova *et al.* (2013) ordnen Naphtaline der Gruppe mit mittlerer Reaktivität mit Ozon zu. Basierend auf der Muttersubstanz Naphthalin als Indikator schätzen von Sonntag und von Gunten (2012) auch die Reaktion von Naphthalinsulfonsäurederivaten als mittelschnell, mit k_{O₃} in der Größenordnung von 10³ M⁻¹s⁻¹, ein. Trotz der deaktivierenden Wirkung von Sulfonatgruppen (Calderara *et al.*, 2001; Chen *et al.*, 2002) wurden in KomOzon für

4 Ergebnisse und Diskussion

Naphtalinsulfonate Eliminationen von > 67 bis 86 % ermittelt (siehe Anhang, Tabelle 37). Die Entfernung von 2-Naphtalinsulfonat ist mit 86 % in der Größenordnung von Bezafibrat (87 %), welches moderat mit Ozon reagiert. Die Zufügung eines weiteren Substituenten bei 1,6-Naphtalindisulfonat (1,6 NDS) resultiert in einer geringeren Entfernung (77 %), wie auch von Calderara *et al.* (2001) für 1-Naphtalinsulfonat (1 NS) und 1,5-Naphtalinsulfonat (1,5 NS) beobachtet. Schätzungen von Calderara *et al.* (2001) ergaben für 1 NS und 1,5 NS k_{O_3} von 252 bzw. 41 $M^{-1}s^{-1}$. Bei einem pH-Wert von 7 wurden Beiträge von $\cdot OH$ zur Gesamtreaktion von 32 % für 1 NS und 59 % für 1,5 NS ermittelt. Für 1,5 NDS und 1,6 NDS konnten in KomOzon nur Mindestentfernungen berechnet werden (> 67 bzw. > 70 %).

Trisphosphonate, für die im Kläranlagenablauf Konzentrationen unter der Nachweisgrenze von bis 330 $ng\ L^{-1}$ analysiert wurden, weisen eine geringe Reaktivität mit Ozon auf (Fahlenkamp *et al.*, 2008b). Dies spiegelt sich auch in den ermittelten Entfernungen wider (siehe Anhang, Tabelle 37). Für Tri-n-butylphosphat (TBP) wurde eine Entfernung von 71 % bei 1,1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ (Tabelle 20) bestimmt, was auf die Reaktivität mit $\cdot OH$ zurückgeführt werden kann. Vergleichbare Ergebnisse wurden von Fahlenkamp *et al.* (2008b) veröffentlicht, der bei 1 - 1,1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ eine mittlere TBP-Entfernung von 60 - 70 %, bzw. 53 % bei 0,7 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ ermittelte. Für TBEP (TBoEP) bestimmten Fahlenkamp *et al.* (2008b) eine 80%ige Entfernung bei $Z_{spez} > 1\ g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$, was durch die Ergebnisse von KomOzon nicht bestätigt werden konnte. Ergebnisse der drei großtechnischen Pilotversuche in NRW zeigen TCPP-Entfernungen in Abhängigkeit der Ozondosis von < 1 bis < 30 % (ARGE, 2014). Aufgrund seiner Geschwindigkeitskonstante wird TCPP lt. Tabelle 19 als Vertreter der Gruppe 5 klassifiziert.

Die Entfernung der untersuchten Komplexbildner ist, wie in Kap. 3.2.3 beschrieben, abhängig von Protonierung und Komplexierung. So bestimmten Munoz und von Sonntag (2000) für EDTA ein k_{O_3} von $3,2 \times 10^6\ M^{-1}s^{-1}$, für monoprotoniertes EDTA $1,6 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$, für Ca(II)-komplexiertes EDTA ca. $10^5\ M^{-1}s^{-1}$ und für Fe(III)-komplexiertes EDTA $3,3 \times 10^2\ M^{-1}s^{-1}$. Die Ergebnisse dieser Arbeit (Tabelle 37 im Anhang) zeigen eine Entfernung von rund 30 % bei einem Z_{spez} von 0,6 - 0,8 und 53 % bei 1,1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$. Für NTA wurde mit ca. 10 % und 43 % bei Z_{spez} von 0,6 - 0,8 bzw. 1,1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ eine etwas geringere Entfernung bestimmt ($k_{O_3} = 9,8 \times 10^5\ M^{-1}s^{-1}$). Im Gegensatz dazu unterlagen EDTA und NTA in den Pilotversuchen in Regensdorf keiner wesentlichen Veränderung durch die Ozonung (Abegglen *et al.*, 2009). In Bad Sassendorf konnte kein Zusammenhang zwischen EDTA-Entfernung und Z_{spez} festgestellt werden. Unabhängig von der Ozondosis wurden Eliminationen zwischen < 10 und < 80 % ermittelt. Bei einem Intensivmonitoring wurde eine Entfernung von 30 - 35 % bei 0,3 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ ermittelt. Auch in Duisburg-Vierlinden wurden mit 38 % Entfernung bei 1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ und 65 - 75 % bei 0,5 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ schwankende Eliminationen festgestellt (ARGE, 2014). Die Reaktivität von DTPA ist analog zu EDTA abhängig von der Protonierung und der Komplexierung (Stemmler *et al.*, 2001). In den Untersuchungen wurde es bis unter die Nachweisgrenze entfernt.

Die nachgewiesenen Zinnorganika unterlagen einer wechselnden, moderaten Entfernung (Tabelle 37 im Anhang). Aufgrund der aliphatischen Natur der Substanzen ist mit einer geringen Reaktivität mit Ozon zu rechnen (Gollock *et al.*, 2005). Bei der Messkampagne mit 1,1 $g\ O_3\ g^{-1}\ DOC$ (1. Messkampagne) erfolgte die Probenahme von Ab-R2 aus dem Ablauf einer Messsonde, die über einen Gartenschlauch aus PVC gespeist wurde. Dadurch wurde vermehrt Dibutylzinn, das in PVC Einsatz findet, freigesetzt, sodass im Ablauf der Versuchsanlage deutlich höhere Konzentrationen als im Zulauf analysiert wurden (26 vs.

4 Ergebnisse und Diskussion

3,8 ng L⁻¹). Bei darauf folgenden Messkampagnen wurden die Proben vom Ab-R2 als Schöpfproben direkt aus dem Reaktor entnommen.

Ein Vergleich der Ablaufkonzentrationen der beiden in Serie durchflossenen Reaktoren zeigt zum Großteil Werte in derselben Größenordnung. Dies ist bei der Reaktivität der Stoffe und der Ozonexposition in R2 (geringe Ozonkonzentrationen im Ab-R1 und i. d. R. kein gelöstes Ozon im Ablauf, siehe Tabelle 29) zu erwarten. Da drei Messkampagnen mit drei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen durchgeführt wurden, konnten die Ergebnisse nicht abgesichert werden und analytische Unschärfen sind eine mögliche Erklärung für beobachtete Diskrepanzen. So wurde z. B. ein Rückgang der Entfernung mit zunehmender spezifischer Ozonzehrung oder eine höhere Konzentration im Ab-R2 als im Ab-R1, sofern dies nicht auf die erwähnten Rücklösungen zurückzuführen war. Eine Absicherung der Ergebnisse erfolgte, soweit möglich, durch die angeführten Vergleiche mit der Literatur.

4.3 Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die Gentoxizität

Die Bildung unspezifischer Transformations- oder Oxidationsnebenprodukte und eine damit verbundene potentielle Erhöhung der Gentoxizität im Kläranlagenablauf ist der Kernpunkt dieser Fragestellung. Ein Anstieg des Signals nach der Ozonung würde einen Hinweis auf die Entstehung gentoxischer Verbindungen liefern. Tests zur Zytotoxizität wurden über die Validitätskontrollen der Einzeltests durchgeführt. Viabilitätstests, die im Rahmen der Gentoxizitätstests durchgeführt wurden, gaben keinen Hinweis auf akute Toxizität des ozonbehandelten Kläranlagenablaufs für die Testzellen (Bakterien-, Pflanzen- und Rattenleberzellen). Die Ergebnisse der drei Gentoxizitätstests auf unterschiedlichen trophischen Niveaus sind in den folgenden Unterkapiteln dargestellt und diskutiert.

4.3.1 Ergebnisse des Ames-Tests

Ohne Anreicherung der Proben konnte weder vor noch nach der Ozonung ($Z_{\text{spez}} = 0,65 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) eine gentoxische Wirkung detektiert werden. Die Anzahl der Revertanten ist in Tabelle 38 im Anhang dargestellt. Um Aussagen über eine mögliche negative Auswirkung der Ablaufozonung auf die gentoxische Aktivität treffen zu können, wurden die Proben der zwei folgenden Untersuchungen angereichert. Die Proben der zweiten Messkampagne ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) wurden 2 000-fach angereichert und sowohl neutral als auch sauer eluiert. Im neutralen Eluat konnten keine gentoxischen Effekte detektiert werden (Tabelle 39 im Anhang). Die Ergebnisse der sauren Elution sind in Tabelle 21 dargestellt. Mit dem Bakterienstamm TA 100 wurden keine gentoxischen Effekte nachgewiesen. Ohne Aktivierung kam es bei diesem Bakterienstamm jedoch sowohl im In als auch im Ab-R1 zu einer stark verringerten Anzahl an revertanten Zellen im Vergleich zur Negativkontrolle, was auf zytotoxische Effekte hindeutet. Im Ablauf der Pilotanlage (Ab-R2) wurden keine zytotoxischen Effekte mehr detektiert. Ein ähnlicher Effekt zeigte sich bei Untersuchungen zur Zytotoxizität auf der Kläranlage in Bad Sassendorf, wo nur in Extrakten des Zulaufs zur Ozonung zytotoxische Effekte nachgewiesen werden konnten, die durch die weitergehende Abwasserreinigung eliminiert wurden (Schmidt *et al.*, 2014). Beim Bakterienstamm TA 98 kam es ohne Aktivierung zu einer signifikanten Erhöhung der revertanten Zellzahl in allen drei Proben, wobei es durch Ozonung zu einem Rückgang kam. Bei Aktivierung über Zugabe des Leberextraktes (+ S9) war nur mehr im In eine gentoxische Wirkung nachweisbar.

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 21 Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und saurer Elution ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$)

Probe (100 µL/Platte) ¹	- S9		+ S9	
	TA 98	TA 100	TA 98	TA 100
Negativkontrolle	21,0 ±5,6	139,3 ±25,1	27,3 ±2,5	110,0 ±6,6
In	82,3 ±11*	48,5 ±2,12 ^a	55,0 ±5,0*	134,6 ±14,6
Ab-R1	51,7 ±9,7*	77,5 ±21,9 ^a	39,7 ±7,2	118,0 ±4,4
Ab-R2	49,0 ±5,6*	154,3 ±10,7	47,3 ±2,5	127,0 ±6,2
Positivkontrolle	1733 ±67*	1064 ±201*	1523 ±46*	1699 ±135*

* signifikanter Anstieg = Verdoppelung gemäß 2-fold rule

¹ Dosisäquivalent, entspricht 200 mL Probe ohne Anreicherung

^a zytotoxisch (Anzahl der Rückmutationen << Negativkontrolle)

Die dosisbezogenen Ergebnisse der dritten Messkampagne ($Z_{\text{spez}} = 0,6 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$, saure Elution) ohne und mit Aktivierung sind in Tabelle 22 und Tabelle 23 dargestellt.

Tabelle 22 Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (- S9)

Probe	Dosis- äquivalent ¹ (mL/Platte)	ohne Aktivierung			
		TA 98	TA 100	TA 102	TA 1537
Negativkontrolle	-	22,3±2,1	127,0±20,7	291,7±12,7	14,0±2,6
In	100	43,3±3,1	95,7±20,6	272,7±37,9	23,7±3,1
	200	56,0±3,0*	50,3±8,5 ^a	128,7±17,8 ^a	81,7±10,4*
	300	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a
Ab-R1	100	42,3 ±2,5	130,7±6,4	243,7±13,1	17,7±3,5
	200	46,0±9,5*	139,3±7,6	257,7±6,7	26,0±4,4
	300	51,7±4,0*	104,3±17,0	245,0±26,3	34,7±2,1*
Ab-R2	100	29,3 ±1,5	128,7±4,2	275,3±19,0	27,3±1,2
	200	44,7±5,0*	126,0±16,5	339,7±64,1	36,0±6,2*
	300	54,0±8,5*	137,0±5,6	291,7±21,5	53,0±6,1*
Positivkontrolle	-	1484±173*	1367±166*	1496±120*	667 ±88*

* signifikanter Anstieg = Verdoppelung gemäß 2-fold rule

¹ Dosisäquivalent, entspricht 100, 200 bzw. 300 mL Probe ohne Anreicherung

^a zytotoxisch (Anzahl der Rückmutationen << Negativkontrolle)

Der Ansatz mit 300 mL Dosisäquivalent der Probe In war bei allen Ansätzen zytotoxisch mit Ausnahme von TA 1537 mit Aktivierung (Tabelle 23). Bei TA 100 und TA 102 wirkten auch die Ansätze mit der nächstgeringeren Dosis (200 mL) ohne Aktivierung zytotoxisch, was das Ergebnis der 2. Messkampagne (nur TA 100) bestätigt. Im Ab-R1 wurden im Gegensatz zur

4 Ergebnisse und Diskussion

2. Messkampagne keine Hinweise auf Zytotoxizität gefunden. Für die anderen Probenansätze (mit und ohne Aktivierung) waren die Resultate bei den Bakterienstämmen TA 100 und TA 102 negativ. Beim Bakterienstamm TA 98 war bei der niedrigsten Dosis ohne Aktivierung keine Gentoxizität feststellbar, eine Erhöhung der Dosis führte in allen untersuchten Proben zu einem signifikanten Anstieg (> Verdoppelung) der revertanten Zellen. Mit der Aktivierung verschwand die gentoxische Aktivität. Derselbe Trend wurde beim Bakterienstamm TA 1537 beobachtet.

Der Ames-Test mit den Blue Rayon-Extrakten vom Zulauf und Ablauf der Pilotanlage lieferte keinen Hinweis auf Gentoxizität (siehe Tabelle 40 im Anhang). Das Vorkommen von polyzyklischen Mutagenen, wie z. B. aromatische Kohlenwasserstoffe und heterozyklische Amine (Sakamoto und Hayatsu, 1990) im Kläranlagenablauf kann damit ausgeschlossen werden.

Tabelle 23 Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (+ S9)

Probe	Dosis- äquivalent ¹ (mL/Platte)	mit Aktivierung			
		TA 98	TA 100	TA 102	TA 1537
Negativkontrolle	-	36,3±7,1	151,0±6,0	348,0±17,1	10,3±3,5
In	100	46,3±6,7	161,3±6,4	322,0±43,3	13,0±1,0
	200	41,0±2,6	143,0±41,1	301,3±26,1	12,3±3,8
	300	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	16,0±1,7
Ab-R1	100	34,7±5,9	134,0±19,3	340,7±63,1	15,0±1,0
	200	47,0±2,0	146,7±26,6	356,3±20,8	14,0±1,0
	300	60,7±3,2	100,3±3,8	272,7±48,3	15,0±2,6
Ab-R2	100	34,3±6,7	160,7±8,3	340,7±63,5	10,3±3,5
	200	39,7±4,2	155,7±18,0	340,7±63,5	11,7±0,6
	300	70,0±10,0	142,0±17,1	319,7±43,5	15,3±3,2
Positivkontrolle	-	1565±197*	2000±132*	1595±143*	294±55*

¹ Dosisäquivalent, entspricht 100, 200 bzw. 300 mL Probe ohne Anreicherung

* signifikanter Anstieg (Verdoppelung; two-fold rule)

^a zytotoxisch (Anzahl der Rückmutationen << Negativkontrolle)

Die positiven Ergebnisse in den angereicherten Proben mit den Bakterienstämmen TA 98 und TA 1537 weisen auf die Aktivität von direkt mutagen wirkenden Agentien, die eine Leserasterverschiebung von Genen auf der DNA bewirken, hin. Schmidt *et al.* (2014) detektierten in den drei untersuchten Anlagen zur Ablaufozonung (Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden und Schwerte) weder mit noch ohne Anreicherung (1 000-fach) positive Resultate mit TA 98 und TA 100 (mit und ohne S9 Aktivierung). Auch Magdeburg *et al.* (2014) stellten mit dem Bakterienstamm TA 98 in keiner der Proben einer Pilotanlage zur weitergehenden Abwasserreinigung mit Ozonung zytotoxische oder gentoxische Effekte fest. Dies könnte mit der geringeren Anreicherung (zehnfach) zusammenhängen. Ohne Anreicherung konnten auch in den hier beschriebenen Versuchen weder zytotoxische noch

4 Ergebnisse und Diskussion

gentoxische Effekte beobachtet werden, während die Anreicherung um den Faktor 2 000 bzw. 6 666 zu positiven Signalen führte. Schindler Wildhaber (2015) untersuchten im Ames-Test die Stämme TA98, TA100 und YG7108 mit bis zu 100-facher Anreicherung der Proben (vor Ozon, nach Ozon, nach Ozon und biologischer Nachbehandlung). Bei drei der untersuchten sieben Kläranlagen, die hauptsächlich kommunal geprägt sind, konnte mit dem TA98 kein Anstieg der Gentoxizität festgestellt werden, bei positiven Signalen im Zulauf zur Pilotanlage resultierte die Ablaufozonung sogar in einem Rückgang und die Proben wurden nicht mehr als gentoxisch eingestuft (sowohl mit als auch ohne Aktivierung). Bei Anlagen mit relevantem Industrieabwasseranteil hingegen kam es bei zwei Anlagen zu einem Anstieg durch die Ozonung. Positive Signale wurden in der Regel erst in angereicherten Proben detektiert, was mit den Ergebnissen von KomOzon übereinstimmt. Die Ergebnisse mit TA100 waren wie bei KomOzon negativ, mit Ausnahme zweier Anlagen mit maßgeblichem Industrieabwasseranteil.

Die negativen Ergebnisse beim Bakterienstamm TA 102, der hoch sensitiv gegenüber reaktiven Sauerstoffspezies ist, geben keinen Hinweis auf die Bildung persistenter, DNA-schädigender Sauerstoffradikale während der Ozonung. Mit dem Bakterienstamm YG 7108 (ohne Aktivierung), detektierten Magdeburg *et al.* (2014) einen dosisabhängigen Anstieg der Gentoxizität durch die Ozonung. Die gentoxische Wirkung konnte durch einen nachgeschalteten Sandfilter zwar abgemindert werden konnte, das Signal war jedoch nach dem Sandfilter höher als vor der Ozonung. Die Untersuchung von zwei weiteren ozonbehandelten kommunalen Kläranlagenabläufen führte zu denselben Ergebnissen. Unter Zugabe des Aktivierungsmixes ist YG 7108 hoch sensitiv gegenüber alkylierenden Agentien, wie z. B. Nitrosaminen, die während der Ozonung von Abwasser gebildet werden können. In der Studie von Magdeburg *et al.* (2014) zeigte sich die mutagene Wirkung jedoch nur ohne Aktivierung, weshalb die Autoren von einer Zuordnung dieser Wirkung zu alkylierenden Substanzen auf Basis der Ergebnisse absehen. Auch Schindler Wildhaber (2015) stellten beim YG7108 ohne Aktivierung mit einer Ausnahme bei allen untersuchten Anlagen ein positives Signal im ozonbehandelten Ablauf fest, wobei die Gentoxizität nach einer nachgeschalteten biologischen Reinigung nicht mehr nachweisbar war.

Zytotoxische Effekte traten nur im Fall angereicherten Proben auf (siehe Tabelle 21 bis Tabelle 23), was belegt, dass Anreicherungsverfahren (Festphasenextraktion) wesentliche Einflussfaktoren für die Tests darstellen. Neben dem Auftreten von zytotoxischen Effekten kann es aber auch zum Verlust von toxikologisch relevanten Substanzen oder zu einer unvollständigen Extraktion aufgrund der höheren Polarität der entstehenden Produkte kommen (Escher *et al.*, 2009; Macova *et al.*, 2010; Stalter *et al.*, 2011). Sowohl die Anreicherung per se (Verluste aufgrund der Volatilität) als auch die Methodik (pH-Wert bei der Extraktion) können die Ergebnisse verfälschen (Stalter *et al.*, 2011). Verringerte Toxizität bei neutral im Vergleich zu sauer extrahierten Proben können z. B. einen Hinweis auf die Bildung von toxischen Verbindungen mit sauren funktionellen Gruppen während der Ozonung liefern. In den KomOzon-Untersuchungen stellt eine Verfälschung durch Anreicherung eine mögliche Fehlerquelle beim Ames-Test dar, wobei die Anreicherung in diesem Fall - im Gegensatz zu den Ansätzen ohne Anreicherung - in der Detektion von gentoxischen Effekten resultierte. Bei dem in Folge beschriebenen Mikrokerntest und beim Comet-Assay kann diese Fehlerquelle ausgeschlossen werden, da die Tests nicht mit aufkonzentrierten Proben durchgeführt wurden (Misik *et al.*, 2011).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.3.2 Ergebnisse des Mikrokerntests

Die Mikrokernbildung wurde bei einem Z_{spez} von 0,65 und 0,81 g O₃ g⁻¹ DOC ohne Anreicherung untersucht. Weder der Mitoseindex noch die Mikrokernbildung ließen Rückschlüsse auf eine mutagene Wirkung des Kläranlagenablaufs zu und die Ozonung resultierte weder in einer signifikanten Verringerung des Zellwachstums (Mitoseindex) noch in einer erhöhten Mikrokernbildung. Die Ergebnisse der Messkampagne bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC sind in Abbildung 15 dargestellt, die Mikrokernbildung bei 0,81 g O₃ g⁻¹ DOC findet sich im Anhang (Abbildung 27).

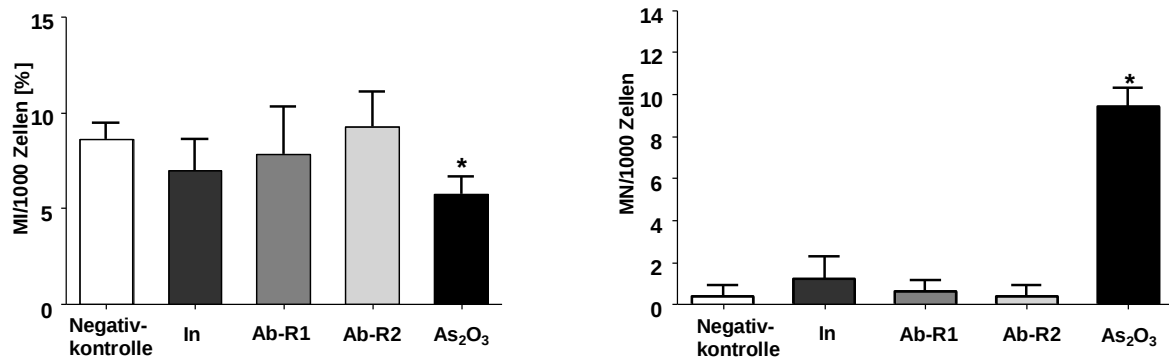


Abbildung 15 Mitoseindex MI (links) und Mikrokernbildung MN (rechts) der untersuchten Proben bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC (As₂O₃ = Positivkontrolle)

Die negativen Ergebnisse des Mikrokerntests mit Pflanzenzellen entsprechen den Ergebnissen von Monarca *et al.* (2000). Auch in ergänzenden Untersuchungen mit Proben der ARA Duisburg-Vierlinden wurde im Mikrokerntest (zwei humane Zelllinien) keine Genotoxizität detektiert (Schmidt *et al.*, 2014).

Die Ergebnisse von KomOzon liefern somit keinen Hinweis auf einen Anstieg der Genotoxizität.

4.3.3 Ergebnisse des Comet-Assays

Abbildung 16 zeigt die Ergebnisse des Comet-Assays für die Messkampagnen mit 0,65 und 0,81 g O₃ g⁻¹ DOC. Die Höhe des Balkens (% Tail DNA) ist ein Maß für den durch das veränderte Wanderverhalten der geschädigten DNA gebildeten Kometenschweif. Zur besseren Übersichtlichkeit sind die Ergebnisse der mit Na-Thiosulfat versetzten Probe Ab-R2 im Anhang abgebildet, da diese Methode zur Restozonentfernung keinen Einfluss auf die Ergebnisse hatte und kein signifikanter Unterschied zu den belüfteten Proben auftrat.

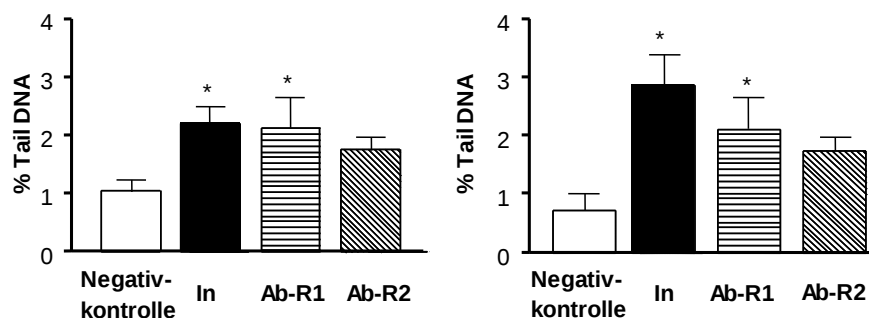


Abbildung 16 Ergebnisse des Comet-Assays bei a) 0,65 und b) 0,81 g O₃ g⁻¹ DOC (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle)

4 Ergebnisse und Diskussion

Im Zulauf der Pilotanlage kam es bei beiden Messkampagnen zu einem im Vergleich zur Negativkontrolle signifikant höheren Auftreten an DNA-Schäden. Die Ozonung bewirkte einen Rückgang der DNA-Migration, sodass im Ablauf der Pilotanlage keine gentoxische Wirkung mehr nachgewiesen wurde. Im Ablauf des Ozoneintragsbehälters, d. h. nach der halben Aufenthaltszeit in der Versuchsanlage, waren die gentoxischen Effekte noch feststellbar. Die Dosis-Wirkungsbeziehung der Messkampagne bei $0,61 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ zeigt einen Rückgang der DNA-Migration mit zunehmender Verdünnung (Abbildung 17). Bei den unverdünnten Proben (100 % Probe) ist ein signifikanter Anstieg der DNA-Migration in allen drei Proben zu beobachten, wobei ein ca. 50%iger Rückgang nach der Ozonung (R1, R2) zu verzeichnen ist. In den verdünnten Proben unterscheidet sich die DNA-Migration nach der Ozonung in beiden Reaktoren nicht mehr signifikant von der Negativkontrolle.

Aus den Ergebnissen des Comet-Assays lässt sich schließen, dass die Ozonung zu keinem Anstieg der Gentoxizität führt, i. d. R. wurde im Ablauf der Pilotanlage ein Rückgang der Mutagenität festgestellt. Das trophische Niveau des Comet-Assays mit Rattenleberzellen lässt mehr Rückschlüsse auf Säugetierzellen zu als die Ergebnisse der Bakterien- oder Pflanzentests und weist daher mehr Relevanz für Vertebraten und möglicherweise auch Menschen auf (Misik *et al.*, 2011).

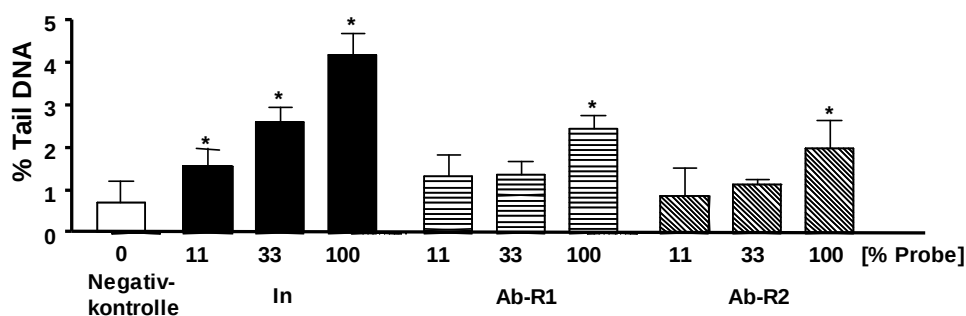


Abbildung 17 Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,61 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ in Abhängigkeit der Dosis (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle)

Mittels Comet-Assay mit humanen Hepatozyten wurden bei den Versuchen in Bad Sassendorf teilweise positive Signale im Kläranlagenablauf detektiert. Diese konnten nach der Ozonung zumeist nicht mehr festgestellt werden und es kam nie zu einem Anstieg der mutagenen Wirkung durch die Ozonung (Schmidt *et al.*, 2014). In Duisburg-Vierlinden hingegen wurden in zwei unverdünnten Proben und in vier von sieben Extrakten signifikant erhöhte DNA-Strangbruchraten nach der Ozonung detektiert, die durch die Nachbehandlung (Wirbelbett) i. d. R. nicht abnahmen. Stalter *et al.* (2010a) führten Comet-Assays mit Hämolymphe der *Dreissena polymorpha* (Zebrauschel) nach einer Langzeitexposition mit dem jeweiligen Testwasser durch und stellten eine erhöhte DNA-Migration nach der Ozonung fest. Auch der Comet-Assay mit Fischblutzellen nach Langzeitexposition während der FELST-Untersuchungen zeigte in den Proben nach der Ozonung positive Signale (Magdeburg *et al.*, 2014). Unterschiede in der Exposition (akut vs. chronisch), in der Empfindlichkeit der Testzellen, sowie in der Abwasserzusammensetzung können verantwortlich für die widersprüchlichen Ergebnisse sein (Misik *et al.*, 2011; Magdeburg *et al.*, 2014).

4 Ergebnisse und Diskussion

4.4 Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die aquatische Ökotoxizität

4.4.1 Ergebnisse der Mikrobiotests

Mittels konventioneller Ökotoxizitätstestbatterie konnte in keiner der untersuchten Proben eine aquatische Ökotoxizität nachgewiesen werden. Der Kläranlagenablauf erwies sich sowohl vor als auch nach der Ozonung in allen Verdünnungsstufen als nicht toxisch gegenüber Grünalgen, Daphnien und Fischeiern.

Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen standardisierter Ökotoxizitätstests, die bei Pilotversuchen in Regensburg, Schweiz, durchgeführt wurden (Abegglen *et al.*, 2009). Auch Untersuchungen mit einer biologischen Testbatterie von Escher *et al.* (2009) zum Einfluss der Ozonung zeigten im kombinierten Algentest einen Rückgang der Toxizität. Schindler Wildhaber *et al.* (2015) führten Tests mit Algen, Fischeiern und Daphnien bei einer spezifischen Ozondosis von $1,0 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ durch. Getestet wurden mit Ausnahme des Algentests nur Proben ohne Anreicherung. Im Grünalgen-Wachstumshemmtest stellten Schindler Wildhaber *et al.* (2015) i. d. R. eine geringe Toxizität im unbehandelten Ablauf fest und die Ozonung führte zu einer Abnahme der Toxizität. Bei der Untersuchung der Wachstumshemmung wurde ein Rückgang der unspezifischen Toxizität um im Mittel 86 % beobachtet. Bei der Hemmung der Photosynthese nach 2 und 24 h wurde ebenso ein starker Rückgang verzeichnet. Der Daphnien-Reproduktionstest (*Ceriodaphnia dubia*) zeigte unterschiedliche Effekte der Ozonung auf die untersuchten Abläufe. Es wurden sowohl ein Rückgang, als auch ein Gleichbleiben und in einem Fall (Kläranlage mit maßgeblichem Industrieabwasseranteil) auch ein Anstieg der chronischen Toxizität durch die Ozonung festgestellt. Mit einer Ausnahme, bei der das Abwasser schon vor der Ozonung toxisch für Fischembryonen war (Kläranlage mit maßgeblichem Industrieabwasseranteil), stellten Schindler Wildhaber *et al.* (2015) mit dem Fischeitest ebenso keinen Anstieg der Toxizität nach der Ozonung fest. Auch in den Pilotversuchen in NRW konnten in den durchgeführten Fischei- bzw. akuten Daphnientests keine negativen Einflüsse der Ozonung festgestellt werden (Schmidt *et al.*, 2014). Im Gegensatz dazu kam es in allen drei Anlagen zu einem stark verringerten Grünalgenwachstum im Kläranlagenablauf im Vergleich zur Negativkontrolle. Nach der Ozonung wurde ein weiterer Rückgang des Grünalgenwachstums detektiert. Eine Korrelation der toxischen Effekte mit der Ozondosis konnte nicht detektiert werden. Substanzen oder Substanzklassen auf welchen die toxische Wirkung gründet, konnten trotz weiterer Untersuchungen mit Extrakten (negative Signale) und filtrierten Proben (positive Signale) nicht identifiziert werden. Die Durchführung bzw. Auswertung von Grünalgen-Wachstums-Hemmtests ist für Umweltmedien kritisch zu betrachten (Kreuzinger, 2013). Der Test wurde zur Beurteilung von Chemikalien entwickelt, wo die Testsubstanz dem Kulturmedium zugefügt wird. Bei der Untersuchung von Umweltmedien hingegen kann sich der Matrixunterschied des Testmediums im Vergleich zum Kulturmedium der Negativkontrolle auf das Wachstumsverhalten auswirken. Dies kann zu einer Lag-Phase beim Wachstum der Grünalgen führen, da eine Adaptierung an das Medium notwendig ist. Bei der Auswertung der Fläche unter der Wachstumskurve über 72 h nach DIN EN ISO 8692:2004 kann sich dies nachträglich auf die Ergebnisse auswirken. Die Auswertung der nach der Lag-Phase auftretenden Wachstumsrate würde diesen Umstand berücksichtigen.

Die KomOzon-Ergebnisse der standardisierten Tests stehen im Gegensatz zu einigen In vivo Langzeit-Untersuchungen (Stalter *et al.*, 2010a; Stalter *et al.*, 2010b), wie z.B. dem FELST (fish early life stage test) mit der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) oder dem Reproduktionstest mit Glanzwürmern (*Lumbriculus variegatus*) aus den Pilotversuchen in Regensburg. Tests mit dem Glanzwurm zeigten auch in Bad Sassendorf, nicht aber in

4 Ergebnisse und Diskussion

Duisburg-Vierlinden und Schwerte toxische Effekte nach der Ozonung (Schmidt *et al.*, 2014). In der Zebamuschel (*Dreissena polymorpha*) wurden in NRW keine Anzeichen für allgemeine Toxizität festgestellt. Diese Diskrepanz kann neben möglichen Unterschieden in der Kläranlagenablaufcharakteristik auch auf eine höhere Sensibilität bestimmter Entwicklungsstadien bzw. Spezies zurückzuführen sein (Altmann *et al.*, 2012). Die Exposition von adulten japanischen Medaka während des 21-Tage-Fish-Screening Assays zeigte weder vor noch nach der Ozonung negative Auswirkungen (Schaar *et al.*, 2011), wobei es sich hierbei um einen Test zur Untersuchung der hormonellen Aktivität und nicht um einen Ökotoxizitätstest handelt (siehe Kap. 4.4.3).

Eine zusammenfassende Ökotoxikologiebewertung des TransRisk-Programmes (Ternes *et al.*, 2015) zeigt abgesehen von der antiestrogenen Wirkung in keiner der In vitro und In vivo Tests eine Verschlechterung durch die Ozonung (Pilotversuche der TU Darmstadt).

4.4.2 Ergebnisse der Enzymimmunoassays

Durch die Ablaufozonung wurde ein signifikanter Rückgang der immunoreaktiven Substanzen und somit der endokrinen Wirkung erreicht. In Tabelle 24 sind die Konzentrationen der Estrogen- und Testosteronbindungsaktivität und die prozentuelle Entfernung durch die Ozonung dargestellt.

Tabelle 24 Östrogen- und Testosteronbindungsaktivität vor und nach Ozonung

Z _{spez}	Z _{spez} (nitrit-kompensiert)	E-Assay			T-Assay		
		In	Out	Reduktion	In	Out	Reduktion
	g O ₃ g ⁻¹ DOC	ng L ⁻¹ %			ng L ⁻¹ %		
0,61	0,55	23,9	0,9	96,4	3,4	2,1	37,0
0,62	0,58	21,9	0,5	97,9	3,6	1,4	61,7
0,63	0,53	20,7	0,5	97,7	3,9	1,6	59,6
0,65	0,62	14,3	0,7	95,4	3,5	1,7	52,0
0,65	0,56	17,7	0,3	98,5	3,0	1,4	53,3
0,67	0,64	16,8	0,4	97,8	3,8	1,5	58,9
0,69	0,55	19,5	0,5	97,4	2,8	1,9	32,9
0,81	0,77	13,6	0,2	98,3	2,2	0,9	61,2
1,08	1,08	37,9	0,2	99,6	10,0	1,0	90,3

Unkonjugierte immunoreaktive Estrogene wurden bei 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC im Mittel um 97,3 ±1,0 % reduziert, während bei der Testosteronbindungsaktivität mit 50,8 ±11,4 % eine geringere Reduktion und breitere Streuung der Werte ermittelt wurde. Zudem wurde beim T-Assay eine höhere Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis beobachtet, was auf der geringeren Ozonaffinität basiert. Die deutlich bessere Oxidation der natürlichen und synthetischen Estrogene hängt mit der chemischen Struktur zusammen. Die Phenolgruppe verleiht den Estrogenen eine hohe Affinität zu Ozon (Huber *et al.*, 2003; Huber *et al.*, 2004; Lee *et al.*, 2008; von Sonntag und von Gunten, 2012). Lee *et al.* (2008) demonstriert die

4 Ergebnisse und Diskussion

lineare Abnahme der EE2-Konzentration mit steigender Ozondosis. Die parallel dazu mittels YES (yeast estrogen screen) detektierten EE2-Equivalente korrelieren mit dem EE2-Rückgang. Aufgrund der Phenolgruppe weisen estrogen wirksame Industriechemikalien, wie z. B. Bisphenol-A, Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in derselben Größenordnung auf (Deborde *et al.*, 2005). Die gute Elimination von Estrogenen wurde auch in anderen Pilotversuchen zur Ablaufozonung nachgewiesen (Bahr *et al.*, 2007a; Abegglen *et al.*, 2009; Margot *et al.*, 2011). Stalter *et al.* (2011) ermittelten Rückgänge der estrogenen Wirkung durch die Kläranlagenablaufozonung um 98 %, auf 0,1 bis 0,2 ng L⁻¹ Estrogenequivalente (EEQ; 0,8 g O₃ g⁻¹ DOC) und um 95 % bei 1,0 g O₃ g⁻¹ DOC. Eine dosisbezogene Untersuchung zeigte, dass ab einer Ozondosis von 0,4 g O₃ g⁻¹ DOC ca. 85 % EEQ entfernt werden. Anti-Androgene, Antagonisten der Estrogene, werden um 45 % und bei höheren Dosen um ca. 80 % entfernt. Escher *et al.* (2009) detektierten einen Rückgang der Estrogenequivalente auf < 1 ng L⁻¹ in allen Proben und die Effizienz lag zumeist > 90 %, außer es konnte aufgrund geringer Konzentrationen vor der Ozonung nur eine Mindestentfernung berechnet werden.

Bei der funktionellen Gruppe, die für den Ozonangriff von Testosteron verantwortlich ist, handelt es sich um eine Doppelbindung, weshalb Huber *et al.* (2003) davon ausgehen, dass Testosteron um etwa eine Größenordnung langsamer mit Ozon reagiert als Estrogene. Ähnliche Ergebnisse wurden von Snyder *et al.* (2006) berichtet, der in Pilotstudien zur Ablaufozonung bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1 g O₃ g⁻¹ TOC eine Testosteronentfernung > 99 % und bei 0,5 g O₃ g⁻¹ TOC > 44 % ermittelte. Der Unterschied in der Reaktivität zeigt sich auch bei der Ozonung von Flusswasser, wo bei einer Ozondosis von 1,25 mg L⁻¹ nach 2 min Reaktionszeit für Testosteron eine Entfernung von 58 % (in der Größenordnung von Progesteron) festgestellt wird, während die natürlichen Estrogene und EE2 zu ≥ 95 % entfernt werden (Snyder *et al.*, 2006). Nach einer Reaktionszeit von 6 min geht die Konzentration um 87 %, nach 24 min um 93 % zurück. Im Gegensatz dazu stellten Stalter *et al.* (2011) mit dem YAS-Assay (Yeast Androgen Screen) keine Entfernung der androgenen Wirkung auf zwei unterschiedlichen Kläranlagen mit Ablaufozonung fest, was auf Wechselwirkungen mit Anti-Androgenen zurückgeführt wird, siehe auch Ternes *et al.* (2015).

4.4.3 Ergebnisse des 21-Tage-Fish-Screening-Assays

Aus der morphologischen Untersuchung der den unterschiedlichen Testwässern exponierten Fische konnten keine Rückschlüsse auf estrogen oder androgene Einwirkungen gezogen werden. Zwar wiesen die männlichen Fische der östrogenen Positivkontrolle eine geringere Körperlänge, und -masse sowie die weiblichen Fische in den Kläranlagenablaufproben vor und nach der Ozonung ein vergleichsweise höheres Körpergewicht auf, die Unterschiede waren jedoch nicht signifikant.

In der weiblichen Fortpflanzungsfähigkeit im Zulauf der Pilotanlage wurde ein signifikanter Anstieg der eierlegenden Weibchen und der Anzahl der Eier im Vergleich zur Negativkontrolle (Leitungswasser) und zur Estrogen-Positivkontrolle beobachtet. Der Anstieg wurde zwar auch nach der Ozonung festgestellt, war aber nicht signifikant. Im Gegenzug dazu war die Anzahl der Weibchen, die Eier legten, in der Östrogen-Kontrollgruppe am geringsten. Dies könnte auf eine für das Abläichverhalten der Weibchen ausschlaggebende Änderung des Fortpflanzungsverhaltens der männlichen Fische zurückgeführt werden. Veränderungen, wie z. B. die Erhöhung von Körpergewicht und weiblicher Fortpflanzungsfähigkeit, konnten auf das im Vergleich zur Kontrolle erhöhten Nahrungsangebot im Kläranlagenablauf (vor und nach der Ozonung) zurückgeführt werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

Die gesteigerte Reproduktion zeigte sich auch in einer geringgradigen histologischen Veränderung der Reifestadien der weiblichen Gonaden. Die histologische Untersuchung der männlichen Fische zeigte eine erhöhte Vakuolisierung der Hepatozyten in den Kläranlagenablaufbehandlungsgruppen. Auch hierfür war im Vergleich zu den Kontrollgruppen wahrscheinlich das erhöhte Nahrungsangebot und eine damit verbundene erhöhte Glykogenspeicherung in den Hepatozyten ausschlaggebend.

Ein relevanter Endpunkt des 21-Tage Fischtests zur Beurteilung estrogener Wirkungen ist die Bildung von Vitellogenin (VTG). Bei allen weiblichen Fischen konnte VTG immunhistochemisch in Leber und Gonaden detektiert werden. In der 17 β -Estradiol-Kontrollgruppe konnten in der Leber der männlichen Fische dieselben VTG-positiven Expressionsmuster nachgewiesen werden wie in weiblichen Fischen. Auch in den Gonaden der männlichen Fische wurden VTG-positive Reaktionen beobachtet. In den Negativ- und den Androgen-Positivkontrollen, sowie im Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonung waren alle männlichen Fische VTG-negativ.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass histologisch und immunhistochemisch weder estrogen noch androgen induzierte Veränderungen an Leber und Gonaden der dem Zulauf und Ablauf der Pilotanlage exponierten Fische nachgewiesen werden konnten. Detaillierte Auswertungen können Altmann *et al.* (2012) entnommen werden.

In den Untersuchungen in NRW wurde als In Vivo Test auf estrogene Wirkung der Reproduktionstest mit der Zwergdeckelschnecke (*Potamopyrgus antipodarum*), durchgeführt. Ergebnisse zeigten ab 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC einen deutlichen Rückgang der estrogenen Wirkung des Kläranlagenablaufs, die i. d. R. von den durchgeführten In Vitro Estrogenitätstests A-YES und ER Calux® (van der Linden *et al.*, 2008) bestätigt wurden (Schmidt *et al.*, 2014).

Hinsichtlich Viabilität wurden während der 19-tägigen Exposition der Medaka Fische keine negativen Auswirkungen der Kläranlagenablaufproben, weder vor noch nach der Ozonung, festgestellt.

4.5 Mikrobielle Inaktivierung

In Abbildung 18 ist die Inaktivierung der untersuchten Mikroorganismen im Ozoneintragsbehälter (Ab-R1) und in der gesamten Pilotanlage (Probenahme: Ab-R2) bei den zwei durchgeführten Messkampagnen dargestellt. Die Inaktivierung der Fäkalbakterien betrug 2,2 bis 2,5 Log-Stufen für *Escherichia coli* und 1,3 bis 2,2 Log-Stufen für intestinale Enterokokken (0,6 und 0,9 g O₃ g⁻¹ DOC). Die Inaktivierung der intestinalen Enterokokken korrelierte nicht mit der Ozondosis. Diese Diskrepanz wurde in ergänzenden Untersuchungen mit heterotrophen Bakterien, Gesamtcoliformen und *E. coli*, bestätigt (Abbildung 19). Zimmermann *et al.* (2011) bestimmten für *E. coli* eine Entfernung zwischen 0,5 und 2,5 Log-Stufen, ebenso unabhängig von der Ozondosis (0,21 – 1,24 g O₃ g⁻¹ DOC). Mikrobiologische Untersuchungen in NRW detektierten eine Inaktivierung um 1,0 (Bad Sassendorf) bzw. 1,5 Log-Stufen (Duisburg-Vierlinden) für *E. coli* und 1,4 (Bad Sassendorf) bzw. 1,7 Log-Stufen (Duisburg-Vierlinden) für Enterokokken (ARGE, 2014). Auch Bahr *et al.* (2007b) konnten im Gegensatz zu bestimmten Spurenstoffen keine Korrelation zwischen Inaktivierung und Abnahme des SAK₂₅₄ feststellen.

4 Ergebnisse und Diskussion

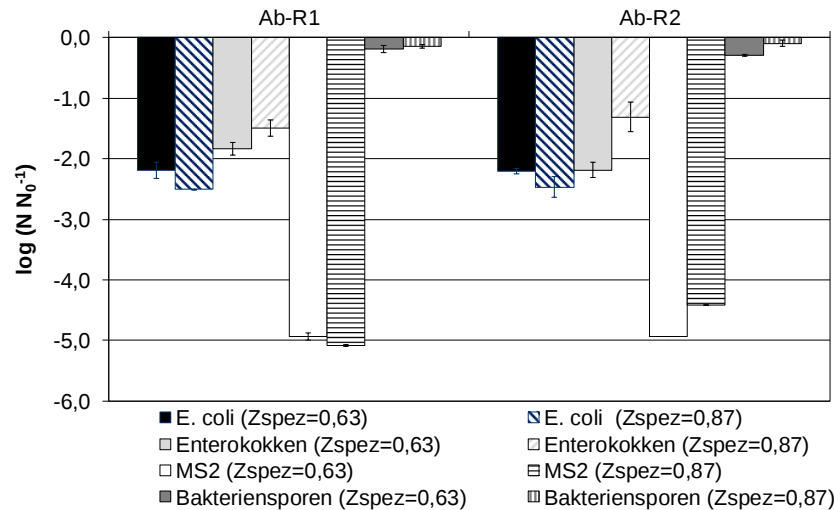


Abbildung 18 Inaktivierung natürlich vorkommender *E. coli* und Enterokokken, sowie zudosierter Bakteriensporen und Viren (MS2) bei 0,63 und 0,87 g O₃ g⁻¹ DOC (n = 4)

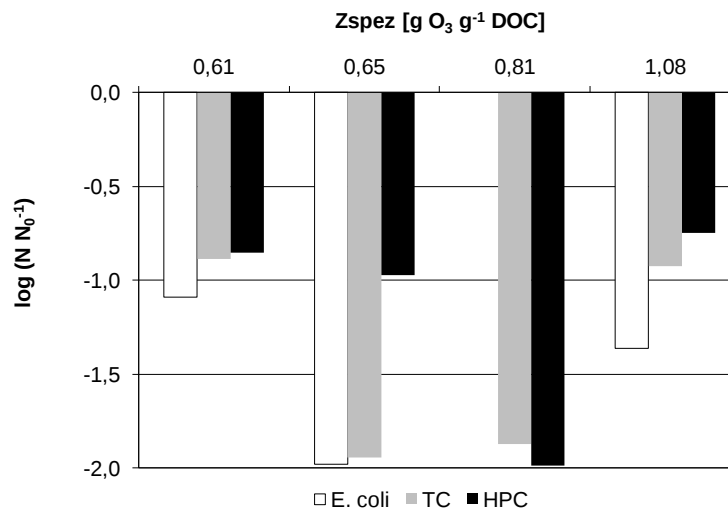


Abbildung 19 Log-Reduktion von *E. coli*, heterotrophen und gesamtcloiformen Bakterien bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen (Z_{spez})

Ausschlaggebend für den fehlenden Zusammenhang zwischen Ozondosis und Mikroorganismeninaktivierung sind Mikrofloccen im Kläranlagenablauf, d. h. kleinste Belebtschlammfloccen, die nicht sedimentieren. Das Ozon penetriert die Mikrofloccen nicht und die Partikel wirken dadurch wie ein Schutzschild für Bakterien und Keime (Janex *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2002; Zimmermann *et al.*, 2011). Ergebnisse der Life/Dead-Färbung aus KomOzon bestätigen den Schutzmechanismus von Schwebstoffpartikeln (siehe Abbildung 20). Die rote Färbung am Außenrand des Schwebstoffpartikels deutet auf beschädigte Zellenmembranen und somit tote Bakterien hin. Die grüne Färbung im Partikelinneren, das dem Ozon nicht exponiert war, hingegen, ist ein Indikator für lebende Bakterien. Auch Mikrofloccen < 10 µm waren zumeist rot gefärbt. Xu *et al.* (2002) legt einen Schwebstoffgehalt von unter 5 mg L⁻¹ als wichtigsten Bemessungsparameter für die Desinfektion von Kläranlagenablauf in den USA fest.

4 Ergebnisse und Diskussion

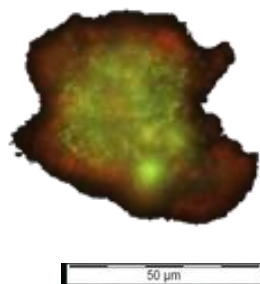


Abbildung 20 Mikroskopische Aufnahme der Life/Dead-Färbung eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage (Maßstab = 50 µm)

Die Fäkalbakterien *E. coli* und intestinale Enterokokken fungieren als Indikatororganismen für die Qualität von Badegewässern in der EU-Badegewässerrichtlinie (RICHTLINIE 2006/7/EG). Im Zulauf der Pilotanlage wurden die Parameter der EU-Badegewässerrichtlinie, wie in biologisch gereinigtem Abwasser zu erwarten, überschritten. Eine Gegenüberstellung der Konzentrationen im Ablauf der Pilotanlage mit den Werten der Badegewässerrichtlinie für Binnengewässer ist in Tabelle 25 dargestellt. Aufgrund der geringeren Datenmenge wurden keine Perzentile berechnet, sondern Mittelwerte gebildet und sowohl die Mittelwerte als auch die Einzelwerte mit der Richtlinie verglichen. Für *E. coli* wurden die Werte für die ausgezeichnete Badegewässerqualität eingehalten, für intestinale Enterokokken war die Qualität im Mittel ausgezeichnet, basierend auf den einzelnen Messwerten war die Qualität ausreichend. Die Einzelwerte, die zur Berechnung der Mittelwerte herangezogen wurden, können Tabelle 41 im Anhang entnommen werden. Bahr *et al.* (2007a) ermittelte nach der Ozonung Werte im Kläranlagenablauf, die unter den für Badegewässer geltenden Grenzwerten der Badegewässerrichtlinie lagen, wobei auch hier die Enterokokken der kritischere Parameter waren. Der Grenzwert von 500 pro 100 mL für Fäkalcoliforme wurde ab einem Z_{spez} von $0,4 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ erreicht, während für die Intestinalen Enterokokken $0,5 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ notwendig waren um die Grenzwerte für die ausgezeichnete Qualität für Binnengewässer zu erreichen.

Tabelle 25 Vergleich der Ergebnisse (MW $\pm$ SD) mit der EU-Badegewässerrichtlinie

Parameter	Binnengewässer			0,63 g O ₃ /g DOC		0,87 g O ₃ /g DOC	
	ausgezeichnet	gut	ausreichend	O ₃ in	O ₃ ab	O ₃ in	O ₃ ab
Intest. Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	4235 $\pm$ 1305	94 $\pm$ 23	12876 $\pm$ 2616	196 $\pm$ 56
<i>Escherichia coli</i> in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	8684 $\pm$ 2570	240 $\pm$ 66	43064 $\pm$ 12787	58 $\pm$ 22

* 95-Perzentil-Bewertung; ** 90-Perzentil-Bewertung

Die aeroben Bakteriensporen, die als Testorganismen für Dauerformen von Protozoen dosiert wurden, waren nicht sensitiv gegenüber der Inaktivierung durch Ozon (Abbildung 18). Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit Xu *et al.* (2002), Tyrrell *et al.* (1995) und den Messergebnissen einer AOP-Anlage zur Trinkwasseraufbereitung von Grundwasser (Sommer *et al.*, 2004) bzw. Abwasser (Gerrity *et al.*, 2011). Eine Ozonung zum Zweck der Spurenstoffentfernung ist somit für die Inaktivierung der Dauerformen von Protozoen in Kläranlagenablauf nicht geeignet. Im Gegensatz dazu wurden die Bakteriophagen MS2 als Indikator für Viren um 4 bis 5 Log-Stufen bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Dies bestätigt die stark inaktivierende Wirkung von Ozon auf Viren, wie sie auch in anderen Studien festgestellt wurde (Tyrrell *et al.*, 1995; Paraskeva und Graham, 2002; Xu *et al.*,

4 Ergebnisse und Diskussion

2002; Ishida *et al.*, 2008). Viren erwiesen sich am empfindlichsten gegenüber Ozon, gefolgt von *Escherichia coli* und Enterokokken.

Ein Vergleich der Mikroorganismenkonzentrationen im Ozoneintragsbehälter (Ab-R1) und im Ablauf der Pilotanlage (Ab-R2) zeigt, dass im zweiten Reaktor keine maßgebliche Keimreduktion mehr stattfand (Abbildung 18). Dies kann auf die geringe Ozonexposition im zweiten Behälter zurückgeführt werden, da die Ozonkonzentrationen im Ablauf des Ozoneintragsbehälters i. d. R. unter $0,5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ lag. Ein nachgeschalteter Reaktor zur Anhebung der Aufenthaltszeit im System um 2 bis 10 min führte auch bei Xu *et al.* (2002) aufgrund der geringen gelösten Ozonkonzentrationen zu keiner verbesserten Inaktivierung. Zimmermann *et al.* (2011) ermittelten die größte Inaktivierung in den ersten Kaskaden des Ozonreaktors und trotz gemessener Ozonkonzentrationen in den folgenden Kaskaden kam es zu keiner wesentlichen Keimreduktion mehr. Dasselbe Phänomen (Reduktion während der ersten 2 min und danach gleichbleibende Keimzahl) wird von Tyrrell *et al.* (1995) berichtet. Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass freischwimmende *E. coli* inaktiviert werden und im Inneren der Mikroflocken situierte Bakterien vor einer weiteren Inaktivierung geschützt sind.

Bei der Kläranlagenablaufozonung wird der Großteil des eingetragenen Ozons aufgrund der hohen Ozonzehrung der organischen Hintergrundmatrix (siehe Kap. 3.3.4) im Ozoneintragsbehälter (R1) konsumiert. Dies resultiert in einer niedrigen gelösten Ozonkonzentration und somit einem geringen ct-Wert. Der ct-Wert aus dem Chick-Watson Modell bezeichnet das Produkt aus Ozonkonzentration in der Flüssigphase (c) und Kontaktzeit (t) und wird in der Trinkwasserdesinfektion für die Berechnung der Keimreduktion angewendet. Unter Anwendung des ct-Wertes wäre die berechnete Inaktivierung deutlich geringer als die ermittelte, da das Modell nicht die Ozonzehrung sondern nur das Ozon in der Flüssigphase berücksichtigt. In der Kläranlagenablaufozonung wird eine Inaktivierung jedoch auch erreicht, wenn die gelöste Ozonkonzentration gering bzw. null ist, weshalb der ct-Wert für die Abwasserdesinfektion nicht anwendbar ist (Janex *et al.*, 2000; Xu *et al.*, 2002; Buffle, 2005). Buffle *et al.* (2006b) modellierte eine Inaktivierung von fünf Log-Stufen für den Rotavirus bzw. sechs Log-Stufen für *E. coli* bei $0,55 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$. Diese Modellierung berücksichtigte jedoch den Schutzeffekt der Schwebstoffpartikel nicht. Trotzdem kann daraus geschlossen werden, dass ungeachtet der geringen Ozonkonzentration bei der Kläranlagenablaufozonung ein deutliches Desinfektionspotential besteht.

Von Interesse sind hinsichtlich Inaktivierung auch Antibiotikaresistenzen. Basierend auf Untersuchungen an der ARA Darmstadt führt eine Ozonung mit $0,8 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ zu einer deutlichen Reduktion der Bakterienpopulation. Ternes *et al.* (2015) berichten, dass die absolute Zahl an antibiotikaresistenten Bakterien durch die Ozonung zwar leicht abnimmt, der prozentuelle Anteil an der gesamten Bakterienpopulation jedoch von 10 auf 60 % steigt. Dies deutet auf einen Anstieg mobiler genetischer Elemente in der überlebenden Population nach der Ozonung hin und liefert einen Hinweis auf Gentransfer (Ternes *et al.*, 2015). Durch nachgeschaltete Aktivkohle (GAK) konnte der Anteil der resistenten Keime weiter reduziert werden.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.6 Einfluss auf Abwasserparameter

Der detektierte Einfluss der Kläranlagenablaufozonung auf die organischen Summenparameter DOC, CSB und BSB₅ wird in den folgenden Unterkapiteln dargestellt.

Auf Ammonium und Nitrit hat Ozon den in Kap. 3.3.5 beschriebenen Einfluss, d. h. bei Ammonium konnte kein Rückgang festgestellt werden, wohingegen Nitrit oxidiert wurde.

4.6.1 DOC und CSB

Beim Parameter DOC wurde keine Veränderung durch die Ozonung festgestellt. Dies ist im Einklang damit, dass es bei den eingesetzten Ozondosen zu keiner Mineralisierung, sondern zu einem Umbau der organischen Matrix kommt. Die biologische Abbaubarkeit wird durch diese Transformation i. d. R. verbessert und es zeigten sich Veränderung bei den Summenparametern CSB und in Folge auch beim BSB₅ (siehe Kap. 4.6.2). Der CSB betrug im Zulauf zur Pilotanlage im Mittel 25,8 mg L⁻¹, mit einem Schwankungsbereich von 22 bis 29 mg L⁻¹. Durch die Ozonung kam es zu einer CSB-Reduktion von 4-8 % bei 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC und ca. 12 % bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC (Abbildung 21). Im Vergleich dazu publizierte Nöthe (2009) eine etwas höhere Reduktion von 7-10 % bei 0,6-0,7 g O₃ g⁻¹ DOC und 13 - 18 % bei 1,2 g O₃ g⁻¹ DOC (Werte von drei Kläranlagenabläufen mit DOC von 9,1-9,8 mg L⁻¹). Diese Werte liegen in einem ähnlichen Bereich wie der von Schumacher (2006) bestimmte Rückgang von ca. 7 % bei 0,5 g O₃ g⁻¹ DOC und ca. 11 % bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC. Bei $Z_{spez} > 1,1$ g O₃ g⁻¹ DOC beobachtet er eine höhere Veränderung sowohl beim CSB als auch beim BSB₅. Knopp (in Ternes *et al.*, 2015) ermittelt in einer Pilotanlage ein CSB-Abbau von 16 % bei $0,84 \pm 0,15$ g O₃ g⁻¹ DOC.

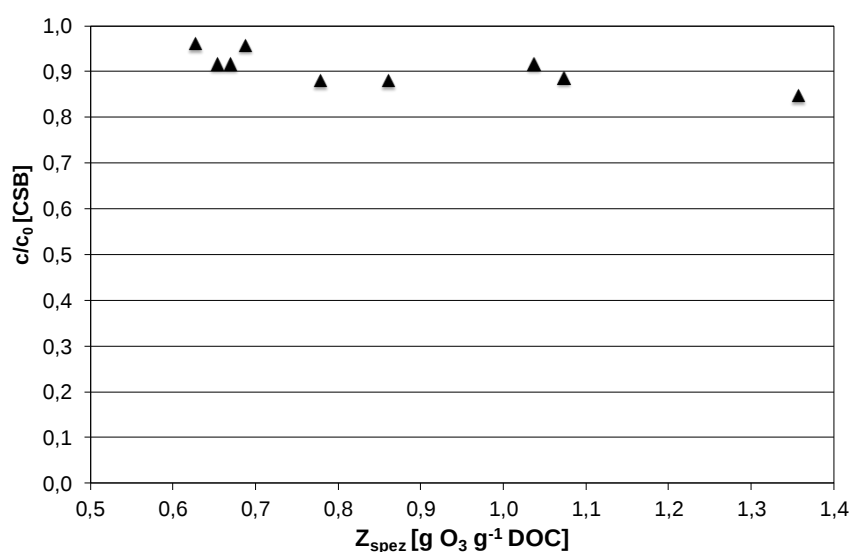


Abbildung 21 Abnahme des CSB in Abhängigkeit von Z_{spez}

4.6.2 BSB₅

Der durch die Oxidation des refraktären CSB ermittelte BSB₅-Anstieg ist in Abbildung 22 dargestellt. Unter Ausschluss der zwei markierten Ausreißer ergab sich bei Z_{spez} von 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC eine mittlere BSB₅-Zunahme um 13 %, die bei ca. 0,9 g O₃ g⁻¹ DOC auf 40 % bzw. bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC auf 65 % anstieg. Unter der Annahme eines linearen Anstiegs würde eine spezifische Ozonzehrung von ca. 1,4 g O₃ g⁻¹ DOC in einer Verdoppelung des BSB₅ resultieren. Ab ca. 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC beobachtete Schumacher (2006) jedoch einen verstärkten Anstieg, der nicht mehr mit der steigenden Ozondosis korreslierte. Bei der untersuchten Kläranlage stellt der beobachtete Anstieg im Hinblick auf

4 Ergebnisse und Diskussion

die Grenzwerteinhaltung kein Problem dar, da die Werte im Ablauf der Kläranlage bei $5,8 \pm 1,6 \text{ mg L}^{-1} \text{ BSB}_5$ lagen. Selbst bei einer Erhöhung um 40 % wären sie noch unter dem Grenzwert von $15 \text{ mg L}^{-1} \text{ BSB}_5$ für Größenklasse IV (BGBl. Nr. 210/1996). Solange der BSB_5 den Sauerstoffgehalt im Gewässer nicht überschreitet, sollte dies seitens der Saprobie kein Problem darstellen.

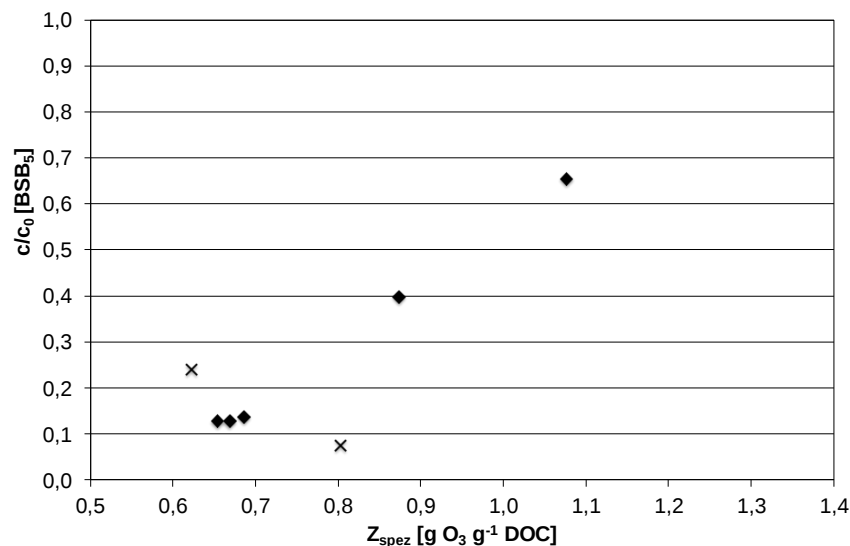


Abbildung 22 Veränderung des BSB_5 in Abhängigkeit von Z_{spez}

4.6.3 SAK_{254} und SAK_{436}

Die Messung des SAK_{254} bietet eine standardisierte Möglichkeit der summarischen Bestimmung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe, während der SAK_{436} aufgrund der üblicherweise gelblich-braunen Farbe von kommunalen Kläranlagenabläufen als Beurteilungsparameter für die Entfärbung gewählt wurde. Der Großteil der organischen Hintergrundmatrix im Kläranlagenablauf umfasst Huminstoffe, die für die hohe UV-Absorption sowie die gelbliche Färbung und hohe Aromatizität verantwortlich sind (Weishaar *et al.*, 2003; Bahr *et al.*, 2007a). Damit beinhalten Huminstoffe eine Vielzahl an ozonaffinen Verbindungen, wie aromatische Strukturen und Doppelbindungen, die bei der Ozonung oxidiert werden. Die LC-OCD-Analytik veranschaulicht den Umbau von Huminstoffen in Huminstoffhydrolysate (Schumacher, 2006; Bahr *et al.*, 2007a; Lee *et al.*, 2013), wobei der Umbau mit steigender Ozondosis zunimmt (Pilotox-Untersuchungen).

Der Rückgang des SAK_{254} und SAK_{436} in Abhängigkeit der spezifischen Ozonzehrung ist in Abbildung 23 dargestellt. Die Einzelwerte finden sich in Tabelle 42 im Anhang. Die Oxidation von Chromophoren resultiert auch in einer Reduktion der Eigenfärbung des Kläranlagenablaufs, die stärker ausgeprägt ist als die Abnahme des SAK_{254} . Nöthe *et al.* (2009) sehen dies als Indiz für die Neubildung von Verbindungen bei der Reaktion von Ozon mit bestimmten Aromaten, die weiterhin im UV-Bereich absorbieren, wie z. B. Phenole. Dadurch wird die SAK -Abnahme durch die Oxidation der Muttersubstanzen kompensiert. Die SAK -Abnahme ist bei 436 nm jedoch nicht linear und bei 254 nm nur innerhalb bestimmter Grenzen (Schumacher, 2006; Nöthe *et al.*, 2009). Chon *et al.* (2015) stellten eine höhere Abnahme des SAK_{254} bei niedrigen spezifischen Ozondosen ($< 0,35 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) fest als bei höheren. Sie führten dies auf den Beitrag von ozonaffinen funktionellen Gruppen, die schon bei niedrigen Ozondosen oxidiert werden, zurück. Der geringere SAK_{254} -Rückgang bei einer höheren Ozondosis wird durch moderat reagierende Substanzen verursacht.

4 Ergebnisse und Diskussion

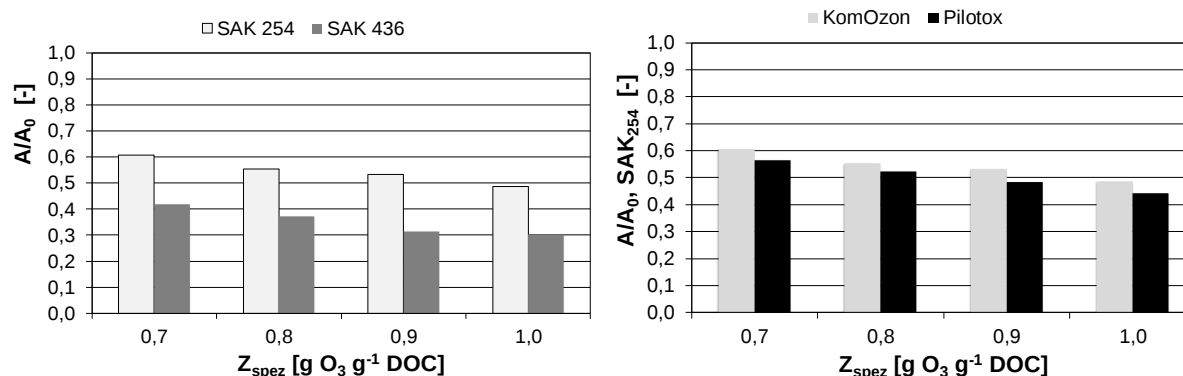


Abbildung 23 Rückgang des SAK bei 254 und 436 nm in Abhängigkeit von Z_{spez} (links) und Vergleich der SAK₂₅₄-Reduktion von KomOzon mit Pilotox (rechts)

In Abbildung 23 rechts sind die Mittelwerte der SAK₂₅₄-Reduktion (als relativer Rest A/A_0) von KomOzon jenen von Pilotox (berechnet über die lineare Regression $y = 40,5 x + 15,2$) gegenübergestellt. Der prozentuelle Unterschied zwischen den Messergebnissen der beiden untersuchten Kläranlagenabläufe schwankt zwischen 6 und 11 %. Ein Beitrag von Nitrit zur Ozonzehrung konnte bei KomOzon aufgrund der niedrigen Konzentrationen ausgeschlossen werden. Quantitative Unterschiede im DOC-Gehalt (im Mittel 8 vs. 11 $\text{mg L}^{-1} \text{ DOC}$) werden durch die DOC-normalisierte Ozondosis bzw. -zehrung ebenso kompensiert. Als Ursache für die unterschiedliche SAK₂₅₄-Reduktion werden daher qualitative Unterschiede in der Matrix verantwortlich gemacht.

Auch Wittmer *et al.* (2013) bestimmten Unterschiede in der Abnahme der UV/Vis-Absorption dreier Kläranlagen aus der Schweiz mit DOC-Ablaufkonzentrationen zwischen 4,3 und 9,2 $\text{mg L}^{-1} \text{ DOC}$ bei zwei spezifischen Ozondosen (0,3 und 0,6 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$). Die Unterschiede zeigen sich auch in der Spurenstoffelimination und das Abwasser mit der geringsten SAK₂₅₄-Reduktion weist bei den meisten untersuchten Substanzen die geringste Entfernung auf. Der Einfluss der Matrix auf die Spurenstoffentfernung zeigte sich auch in einer Untersuchung von zehn Kläranlagenabläufen (Lee *et al.*, 2013). Unterschiede in der Spurenstoffelimination konnten neben Nitrit auf Abweichungen im Anteil ozonaffiner funktioneller Gruppen in der Abwassermatrix zurückgeführt werden.

Wenn basierend auf einem Korrelationsmodell der SAK₂₅₄-Reduktion mit der Spurenstoffelimination die UV-Abnahme als Überwachungsparameter, d. h. als Surrogatparameter für die Spurenstoffentfernung angedacht wird, muss daher eine ortsspezifische Korrelation erstellt und mit Richtwerten aus der Literatur verglichen werden.

4.7 Bromatbildung

Die Bromidkonzentrationen im Zulauf der Pilotanlage waren aufgrund der hohen Bestimmungsgrenze bei der ersten Beprobung nur zweimal quantifizierbar und lagen bei 150 und 290 $\mu\text{g L}^{-1}$ (siehe Tabelle 26). Die Bromatkonzentrationen im Ablauf beider Versuchsreaktoren waren bei zwei Kampagnen unter der BG von 10 bzw. 5 $\mu\text{g L}^{-1}$ und somit unter dem Trinkwassergrenzwert von 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ (siehe Tabelle 26). Dies deckt sich mit den Ergebnissen von KomOzAk bei 0,6 - 0,7 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (Kreuzinger *et al.*, 2015). Bei der Messkampagne mit 0,81 $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ konnte Bromat aufgrund von Matrixinterferenzen nicht ausgewertet werden. Bei der dritten Messkampagne ergaben die Konzentrationen eine Umwandlung von Bromid in Bromat von unter 2 %. Dass trotz der Bromidkonzentration von fast 300 $\mu\text{g L}^{-1}$, was weit über der für Trinkwasser genannten kritischen Konzentration von 50-100 $\mu\text{g L}^{-1}$ (von Gunten, 2003b) liegt, kein Bromat auftrat, ist wahrscheinlich auf die

4 Ergebnisse und Diskussion

Organik zurückzuführen, die aufgrund durch Ozonzehrung die Ozon- und OH-Radikalexposition minimiert (siehe Kap. 3.5.1). Im Gegensatz dazu überstiegen die Bromatkonzentrationen bei den von Schindler Wildhaber (2015) untersuchten Abläufen mit vergleichbaren Bromidkonzentrationen selbst bei $0,5 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ den Grenzwert von $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Die Ergebnisse von KomOzon decken sich mit den Analysen von Schmidt *et al.* (2014), der in Bad Sassendorf trotz Bromidkonzentrationen bis zu $310 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (MW: $160 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) bei spezifischen Ozondosen von unter $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ keine Grenzwertüberschreitung für Bromat detektierte.

Tabelle 26 Bromidkonzentrationen im In und Bromatkonzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren

Z_{spez} $\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$	Bromid (BG) $\mu\text{g L}^{-1}$ In	Bromat (BG) $\mu\text{g L}^{-1}$ Ab-R1 und Out
0,65	< 1000 (1000)	< 10 (10)
0,81	150 (10)	k.A.*
0,62	290 (10)	< 5 (5)

* aufgrund von Matrixinterferenzen nicht auswertbar

4.8 Aspekte für eine betriebliche Umsetzung

Abgesehen vom Eliminationspotential für unterschiedliche Substanzen und der Bewertung über biologische Testverfahren gibt es weitere Aspekte für die praktische Umsetzung einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung. Zwei davon, die eine wesentliche Rolle einnehmen, sind die Steuerung und Regelung des Ozonungsprozesses und die Frage nach der Notwendigkeit einer biologischen Nachbehandlung.

4.8.1 Steuerung und Regelung der Ozonung

Steuerung und Regelung der Ozonung sind essentiell für das Ziel der Spurenstoffentfernung, die Prozessstabilität und die Wirtschaftlichkeit.

Bei der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung zum Zweck der Desinfektion haben sich die Steuerung über die Zulaufwassermenge (durchflussproportional), Ozon im Offgas und Ozon im Ablauf bewährt, da es sich zum überwiegenden Teil um Rohwässer mit gleichbleibender Qualität handelt. Aufgrund des maßgeblichen Einflusses von EfOM auf das Oxidationsverhalten (Kap. 3.3.4 und 3.4) ist die Einbeziehung abwasserspezifischer Informationen essentiell für die Ozonung (Buffle *et al.*, 2006a; Hübner *et al.*, 2013; Lee *et al.*, 2013). Das Prinzip der spezifischen Ozonzehrung bzw. -dosis berücksichtigt die Organik, indem das Ozon proportional zum DOC des Rohwassers dosiert wird. Dies hat sich in den letzten Jahren im Gegensatz zur Angabe des Ozoneintrags bezogen auf die behandelte Wassermenge [$\text{mg L}^{-1} \text{ O}_3$] im Großteil der durchgeführten Studien bewährt. Zusätzlich erleichtert es den Vergleich unterschiedlicher Studien und Ergebnisse.

Laut Hoigné (1994) zählt die UV-Absorption bei 255 nm (SAK_{255} , gleichbedeutend mit dem SAK_{254}) zum minimalen Datensatz zur Charakterisierung von Wässern für die Ozonung und kann bei bestimmten Wässern als Surrogat für die DOC-Messung herangezogen werden. Die spezifische UV-Absorption SUVA, d. h. der SAK_{254} bezogen auf den DOC, bietet eine Möglichkeit der Charakterisierung der organischen Substanz, siehe dazu auch Weishaar *et al.* (2003). Dies zeigt die grundsätzliche Eignung der UV-Absorption für die Anwendung zur Steuerung der Ozonung. Die DOC-Onlinemessung mittels Analysatoren ist teuer und wartungsaufwendig, weshalb der Ansatz über die UV-Absorption eine mögliche Alternative darstellt. Der SAK_{254} wurde auch hinsichtlich Kläranlagenablaufozonung als möglicher

4 Ergebnisse und Diskussion

Surrogat- und somit auch Steuerparameter identifiziert (Bahr *et al.*, 2006; Dickenson *et al.*, 2009). Hier bietet sich zum einen die Möglichkeit einer SAK-basierten Steuerung an, die sich an die DOC-spezifische Ozondosierung anlehnt. Ein Problem dabei stellt, wie auch bei der DOC-basierten Steuerung, Nitrit dar, das in hohem Maße Ozon zehrt und im Wettbewerb zur Spurenstoffentfernung steht. Die UV-Absorption kann zum anderen über die Reduktion des SAK₂₅₄ als Überwachungsparameter eingesetzt werden, da diese mit der Entfernung von Spurenstoffen korreliert (Bahr *et al.*, 2007b; Wert *et al.*, 2009b; Nanaboina und Korshin, 2010; Altmann *et al.*, 2014). In diesem Fall stellt auch Nitrit kein Problem dar (Stapf *et al.*, 2013). Zu berücksichtigen ist aber das Auftreten von gelöstem Ozon, das im selben Wellenlängenbereich (rund um 260 nm) sein Absorptionsmaximum aufweist (Abbildung 24). Gelöstes Ozon, das zu einem Anstieg der Absorption im UV-Bereich führt, täuscht einen zu geringen Rückgang der Absorption im Sinne von Umbau der Organik vor. Dadurch kommt es in der Regelung zu einer Mitkopplung, wenn basierend auf dem Nichterreichen des Sollwerts die Ozondosis erhöht wird. Um dies zu verhindern, ist die Einbindung einer Ozonmessung notwendig oder alternativ muss etwaig vorhandenes Ozon vor der Absorptionsmessung aus der Probe entfernt werden (Schneider *et al.*, 2015).

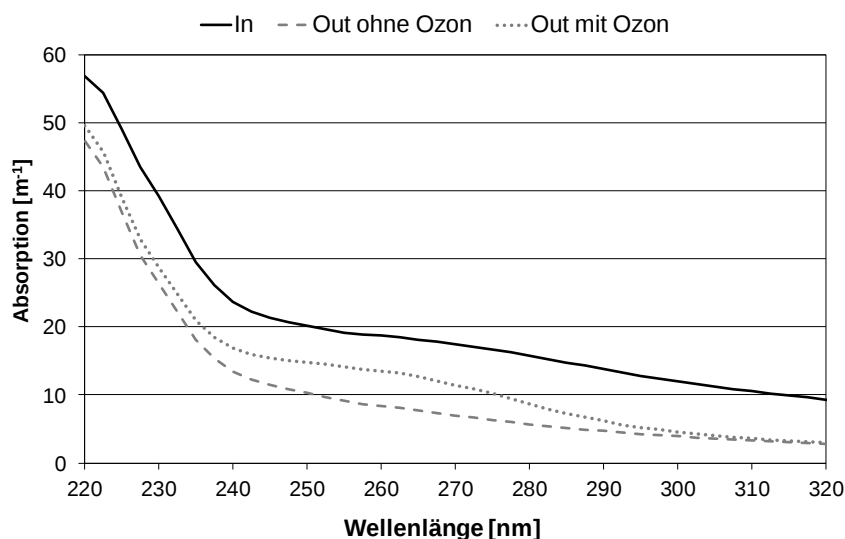


Abbildung 24 Absorptionsspektrum von Kläranlagenablauf vor (In) und nach (Out) Ozonung, mit (0,8 mg L⁻¹) und ohne gelöstes Ozon, modifiziert nach Schaar *et al.* (2013)

Gemeinsam mit den drei anfangs erwähnten Möglichkeiten der Steuerung aus der Trinkwasseraufbereitung wurde die SAK-basierte Steuerung sowohl bei den großtechnischen Versuchen in Schwerte (nach SAK₂₅₄ im Zulauf oder Ablauf und keine Differenzmessung) und Bad Sassendorf (ARGE, 2014) als auch im Rahmen des IST4R-Projektes (Miehe und Stapf, 2015a) getestet. Im Rahmen von KomOzon wurde der Ansatz für eine Steuerung nach dem Zulauf-DOC entwickelt, wobei dieser als DOC-Äquivalent mittels UV/Vis-Spektroskopie berechnet wird (Schaar *et al.*, 2013). Im Gegensatz zu den gängigen Modellen der Ozondosierung auf Basis einer einzigen Wellenlänge, dem SAK₂₅₄, werden für die Modellierung der DOC-Äquivalenzkonzentration ausgewählte Wellenlängen aus dem gesamten Spektrum (UV- und Vis-Bereich) verwendet, was sich positiv auf die Robustheit des Modells auswirkt. Auch für die ARA Neugut wurde die UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung getestet (Wittmer *et al.*, 2013). Als Steuerungs- bzw. Regelungsstrategien wurden sowohl die durchfluss-, DOC- und UV-basierte Steuerung (inklusive Nitritmessung) als auch die Regelung nach der SAK₂₅₄-Reduktion großtechnisch umgesetzt (Thomann, 2015).

4 Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse in Schwerte bzw. Bad Sassendorf zeigten, dass die erprobte Steuerung über den SAK bzw. die prozentuelle SAK-Abnahme keine Verbesserungen gegenüber der durchflussproportionalen Regelung bewirkte (ARGE, 2014). Auch die DOC-proportionale Ozondosierung über DOC-Onlineanalyser in Duisburg-Vierlinden erwies sich für die Spurenstoffelimination nicht als geeigneter als die mengenproportionale Dosierung und wird aufgrund des Aufwandes (Personal für Wartung, Anschaffungskosten) für eine Anlage in dieser Größenordnung (30 000 EW) als nicht praktikabel befunden. Ergebnisse in der Pilotanlage am Klärwerk Münchehofe zeigten, dass die Regelung nach der SAK₂₅₄-Abnahme für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung angewendet werden kann und praktikabel ist (Stapf *et al.*, 2013). Die Regelung nach der SAK₂₅₄-Abnahme hat den Vorteil, dass die Ozonzehrung, z. B. von Nitrit, berücksichtigt wird und damit auch Veränderungen der Abwassermatrix beobachtet werden können. Die Problematik von eventuellem Ozon im Ablauf wird dahingehend umgangen, dass die Messung im Ablauf nach einem nachgeschalteten Zweischichtfilter erfolgt. Dahingehend muss berücksichtigt werden, dass es in dem Filter zu einem weiteren Rückgang der Absorption kommen kann und die zusätzliche Aufenthaltszeit eine Verzögerung für die Regelung bedeutet. Eine eventuelle Überdosierung durch Ozon kann so nicht festgestellt werden. Um einen störungsfreien Betrieb zu gewährleisten muss regelmäßig (im Ablauf zweimal pro Woche, im Zulauf jede zweite Woche) eine manuelle Reinigung der Sonden erfolgen (Miehe und Stapf, 2015a). Auf der ARA Neugut ergab der Vergleich der durchfluss- und DOC-basierten Steuerung einen robusten und weniger zeitaufwändigen Betrieb der durchflussbasierten Steuerung (Thomann, 2015). Bei Mischwasserereignissen kann es jedoch zur einer Überdosierung kommen. Die Steuerung nach dem SAK₂₅₄ wird aufgrund der Korrelation mit der Spurenstoffentfernung als geeigneter Überwachungsparameter für die Spurenstoffelimination angesehen (Wittmer *et al.*, 2015). Angedacht ist eine Kombination mit Indikatorsubstanzen für unterschiedliche Reaktivität (Wittmer *et al.*, 2013). Für die Indikatorsubstanzen stehen zwei periodisch angepasste Substanzlisten mit > 80 % und 50 - 80 % Entfernung zur Auswahl. Dies verfolgt einen ähnlichen Ansatz wie die Vorgabe von Indikatorsubstanzen zur Überwachung der Elimination bei bestimmten Verfahren, wie auch der Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung, die in einem Leitfaden von Jekel und Dott (2013) vorgeschlagen werden.

4.8.2 Nachbehandlung

Die mögliche Bildung toxikologisch relevanter Transformations- und Oxidationsnebenprodukte stellt das Hauptargument gegen die Ozonung dar. In den letzten Jahren wurde die Entstehung von Transformationsprodukten intensiv mittels chemischer Analytik untersucht (Dodd *et al.*; Benner und Ternes, 2009; Radjenović *et al.*, 2009; Lee und von Gunten, 2012; Ternes *et al.*, 2015), indem unbekannte Stoffe identifiziert bzw. bekannte Substanzen, wie z. B. Bromat oder NDMA analysiert wurden (siehe Kap. 3.5). So wird z. B. das Oxidationsnebenprodukt NDMA in einer nachfolgenden biologischen Stufe, z. B. Sandfiltration, wieder abgebaut.

Abgesehen von der Bewertung von Aufbereitungsverfahren werden auch Technologien zur Minimierung möglicher Transformations- und Oxidationsnebenprodukte vermehrt untersucht. In der ersten großtechnischen Pilotanlage zur Kläranlagenablaufzonung in Regensburg wurde ein bestehender Sandfilter als eine der Ozonung nachgeschaltete biologische Stufe betrieben (Abegglen *et al.*, 2009). Viele Transformations- und Oxidationsnebenprodukte sind biologisch abbaubar und ein Rückgang von nach der Ozonung detektierten toxischen Effekten in einer biologischen Nachbehandlung wurde mehrfach nachgewiesen (Abegglen *et*

4 Ergebnisse und Diskussion

al., 2009; Stalter *et al.*, 2010a; Stalter *et al.*, 2010b). Basierend auf diesen Ergebnisse und der herrschenden Unsicherheit wird die Errichtung einer biologischen Nachbehandlung vielfach als erforderlich betrachtet (Hillenbrand *et al.*, 2014; Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW, 2015; Umweltbundesamt, 2015).

Zumeist sind es Zweischicht-/Sandfilter, die aufgrund des Bestandes in vielen Regionen der Schweiz (Thomann *et al.*, 2015) bzw. Deutschland und ihrer positiven Wirkung hinsichtlich Toxizitätsabbau von biologisch abbaubaren Transformation oder Nebenprodukten als mögliche Nachbehandlungsstufen in Betracht gezogen werden. Bei Kosten- bzw. Machbarkeitsstudien werden daher i. d. R. Zweischichtfilter vorgesehen. Bei der großtechnischen Pilotanlage in Duisburg-Vierlinden wurde das Wirbelbettverfahren getestet (ARGE, 2014) und granuliert Aktivkohle (GAK) stellt ein weiteres Verfahren dar, welches neben dem Einsatz zur Spurenstoffelimination auch als biologisch aktivierter Filter zur Nachbehandlung Potential aufweist. In der Trinkwasser- und Abwasseraufbereitung sind Zweischichtfilter oder biologisch aktivierte Aktivkohlefilter (BAK) oft Teil einer mehrstufigen Verfahrenskette. Zu letzterem liegen Resultate zu ausgewählten Toxizitätstests für Kläranlagenablauf und Ablauf einer kombinierten O₃/BAK-Stufe vor (Macova *et al.*, 2010; Reungoat *et al.*, 2010). Diese Anlage wurde auch in der Studie von Escher *et al.* (2014) mittels In vitro Biotests untersucht und im Vergleich zum Kläranlagenablauf zeigte sich ein deutlicher Rückgang sowohl der Anzahl an Signalen (58 auf 11) als auch der Intensität der noch vorhandenen Signale nach der Ozon/BAK-Stufe.

Ein positives Ergebnis zweier nachgeschalteter Filterstufen (GAK und Biofilter) war ein weiterer Rückgang der resistenten Keime (Ternes *et al.*, 2015). Ein Vergleich der beiden getesteten Verfahren mit einer Biotestbatterie aus In vitro und In vivo Tests zeigt, dass GAK ein höheres Entfernungspotential für in der klassischen und der weitergehenden Abwasserreinigung entstandene Transformations- und Oxidationsnebenprodukte aufweist.

Auf der Kläranlage Neugut werden im Rahmen eines Umwelt-Technologie-Förderprojektes (ReTREAT) Untersuchungen unterschiedlicher biologischer Nachbehandlungsverfahren vorgenommen (Böhler *et al.*, 2015). Zusätzlich zum bestehenden Sandfilter, einer erprobten Technologie, zu der Erfahrungen aus den Versuchen in Regensdorf vorliegen, werden Alternativen untersucht. Es werden zwei GAK-Filter (frische und mit 16 000 Bettvolumina beladene Kohle), ein Festbettreaktor und ein Wirbelbettverfahren betrieben. Zur Evaluierung der Verfahren wird neben der chemischen Analytik (Abwasserparameter, Spurenstoffe und ausgewählte Oxidationsnebenprodukte) eine Testbatterie mit in den rezenten Pilotversuchen erprobten In vitro und In vivo Biotests angewendet. Erste Ergebnisse zur DOC-Entfernung zeigen, dass in der GAK-Stufe mit der beladenen Kohlen mit ca. 18 % ähnlich viel DOC entfernt wird wie in der Sandfiltration (ca. 20 %). Ergebnisse der anderen Kohlen sind nach der kurzen Betriebsphase noch nicht repräsentativ, da die Kohle noch nicht beladen ist. Im Gegensatz dazu ist die Elimination im Festbett und im Wirbelbett mit 4 bzw. 6 % relativ gering. Ob die DOC-Entfernung mit der Abnahme von Toxizität bzw. (bestimmten) Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten korreliert, ist noch offen. Untersuchungen zur biologischen Nachbehandlung nach der Ozonung wurden auch im Projekt Askuris gemacht (Zweischichtfilter und biologischer Aktivkohlefilter), wobei sich die Ergebnisse derzeit in Veröffentlichung befinden.

5 Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung

5 Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung

Für eine Abschätzung der Kosten einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung werden Investitionskosten, Betriebskosten und Jahreskosten betrachtet. Die Jahreskosten setzen sich aus der Summe der Betriebskosten und der jährlichen Kapitalkosten, berechnet nach der Annuitätenmethode gemäß den Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (DWA, 2012), zusammen.

Für einen Vergleich unterschiedlicher Abwasserreinigungsanlagen werden spezifische Kosten berechnet, wobei ein Vergleich die Anwendung derselben Bezugsgröße voraussetzt. International ist der Bezug der Jahres- oder Betriebskosten auf die Abwassermenge üblich, im österreichischen Abwasser-Benchmarking hat sich der Bezug auf die tatsächliche Belastung in EW-CSB₁₂₀ etabliert (Lindtner, 2008). Um die Kosten für eine Ozonung abzuschätzen, wurden die in weiterer Folge beschriebenen Kostenbetrachtungen und Energieverbräuche aus der Literatur herangezogen. Um die Daten vergleichen zu können, wurde vereinfachend angenommen, dass ein EW-hydraulisch einem EW-CSB entspricht. Die abwassermengenspezifischen Kosten wurden mit der einwohnerspezifischen Bemessungsjahreswassermenge von $73 \text{ m}^3 \text{ EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$ (200 L pro Einwohner und Tag) multipliziert. Generell ist ein Vergleich nur beschränkt möglich, da Kosten und Energieverbrauch sowohl von standortspezifischen Randbedingungen als auch vom Kostenmodell abhängig sind. Mögliche diesbezügliche Einflussfaktoren, wie z. B. DOC-Gehalt des Abwassers oder Hebewerk für die Zulaufbeschickung, sind in Günthert und Rödel (2013) zusammengestellt. Trotz den genannten Einschränkungen wurden für eine Kostenabschätzung in der vorliegenden Arbeit unterschiedliche Kostenmodelle herangezogen, die damit verbundenen Unsicherheiten müssen bei der Beurteilung in Betracht gezogen werden.

In diesem Kapitel werden Jahres- und Betriebskosten verglichen. In einem zweiten Ansatz werden die Betriebskosten einer Ozonung mit jenen der Abwasserreinigung nach derzeitigem Stand der Technik ins Verhältnis gesetzt. Dabei wurde auf Daten für unterschiedliche Größenklassen aus dem österreichischen Abwasser-Benchmarking zurückgegriffen (Lindtner, 2013). Dies ermöglicht eine Abschätzung der prozentuellen Mehrkosten einer weitergehenden Abwasserreinigung. Die Abschätzung des zusätzlichen Energieverbrauchs beschränkte sich auf eine Kläranlage mit 30 000 EW.

Die nachfolgend dargestellten und für den Vergleich herangezogenen Kosten basieren auf den Ergebnissen eines deutschen Forschungsvorhabens (Türk *et al.*, 2013), den Angaben einer Schweizer Studie (Thomann *et al.*, 2015) und den basierend auf Erkenntnissen der KomOzAk-Pilotanlage (Kreuzinger *et al.*, 2015) berechneten Kosten für eine Kläranlage mit 30 000 EW. Für die Betriebskosten einer Ozonung in der Schweiz wurde auf die von Thomann *et al.* (2015) verwendete Studie von Haltmeier und Pazhepurackel (2012) zurückgegriffen.

Die von Türk *et al.* (2013) aufgestellten Kostenfunktionen für die Ozonung beruhen auf den Daten von fünf Großanlagen aus Nordrhein-Westfalen und der Schweiz sowie Kostenstudien für sechs Schweizer Kläranlagen. Türk *et al.* (2013) weisen darauf hin, dass der Einbezug der Daten von Pilotanlagen trotz großtechnischem Maßstab einen Einfluss auf die ermittelten Kosten haben kann. So ergibt z. B. eine Gegenüberstellung der spezifischen Jahreskosten der großtechnischen Pilotanlage in Duisburg-Vierlinden mit der optimierten Ausführung dieser Anlage lt. Berechnungen von Herbst *et al.* (2014) eine 25%ige Kostenreduktion. Die von Türk *et al.* (2013) verwendeten Kostenangaben der Schweiz stammen von einer Studie

5 Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung

aus dem Jahr 2008 (Hunziker AG, 2008). Darin werden die Kostenschwankung für die Schweizer Kläranlagen mit $\pm 25\%$ angegeben. Eine Umrechnung in Euro erfolgte mit dem Wechselkurs des Jahres 2008 (0,61 € pro CHF) und den spezifischen Indexanpassungen. Die Studie von Thomann *et al.* (2015) wurde von Planern, mit Unterstützung von Fachexperten für Spurenstoffelimination, erstellt und das Kostenmodell basiert auf zwei vorangegangenen Kostenstudien der Schweiz, wo Kostenansätze für sechs konkrete Kläranlagen erarbeitet wurden (Hunziker AG, 2008; Haltmeier und Pazhepurackel, 2012).

Die Randbedingungen der zwei vornehmlich betrachteten Studien sind in Tabelle 27 angegeben. Die Kostenbetrachtungen von Türk *et al.* (2013) berücksichtigen keine Redundanzen, bei der Schweizer Studie wurde die Grundvariante mit 90 % Verfügbarkeit gewählt.

Tabelle 27 Randbedingungen der Kostenstudien

	Türk <i>et al.</i> (2013)	Thomann <i>et al.</i> (2015)
Q _{Bemessung}	Q _{TW}	Q _{TW} - Q _{max} **
Ozondosis	5 mg L ⁻¹	0,8 g O ₃ g ⁻¹ DOC (ca. 5,6 mg L ⁻¹)***
Preis für Reinsauerstoff	0,14 € kg ⁻¹ O ₂ *	6,958 x EW ^{-0,291} CHF kg ⁻¹ O ₂
Energiekosten	0,15 € kWh ⁻¹	0,15 CHF kWh ⁻¹

* inkl. Anlagentechnik wie Speichertank und Verdampfeinheit

** Varianten, wobei für Kostenvergleich die Variante Q_{TW} verwendet wurde

*** bei angesetztem Mittelwert von 7 mg DOC L⁻¹

Daten zu Kosten und Energieverbrauch der Ozonanlage für die Kläranlage mit 30 000 EW basieren auf Herstellerangaben. Für die Ermittlung der Betriebskosten wurden die folgenden Annahmen getroffen:

- 30 000 EW und 7 mg L⁻¹ DOC im Kläranlagenablauf
- spezifische Ozondosis: 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC
- Kosten für Sauerstoff: 0,20 € kg⁻¹ O₂
- Strompreis: 0,10 € kWh⁻¹
- Personaleinsatz: 0,5 h pro Tag
- Motorleistung für Zulaufpumpen: 20 kW

Die Betriebskosten der Ozonung umfassen Kosten für Betriebsmittel (Sauerstoff), Energie, Personal, Wartung/Service und sonstiges, z. B. Versicherung. Die Investitionskosten für Bautechnik und elektrische Mess-, Steuer- und Regeltechnik wurden aus Vergleichsgründen über die Kostenfunktionen nach Türk *et al.* (2013) berechnet.

Türk *et al.* (2013) fassen in einer Literaturstudie Daten aus den Jahren 2005 bis 2012 zusammen. Daraus ergeben sich mittlere spezifische Jahreskosten einer Ozonung von 0,11 € pro m³ behandeltem Abwasser mit einer Schwankungsbreite von 0,02 - 0,21 € pro m³. Die basierend auf den entwickelten Kostenfunktionen berechneten Jahreskosten liegen zwischen 0,02 € pro m³ (500 000 EW) und 0,17 € pro m³ (5 000 EW). In zwei Kostenstudien der Schweiz, die in Türk *et al.* (2013) zitiert werden (Hunziker AG, 2008; Haltmeier und Pazhepurackel, 2012), belaufen sich die Kosten für eine Ozonung auf 0,02 - 0,14 € pro m³ bzw. 0,04 - 0,26 € pro m³ inkl. Sandfilter zur Nachbehandlung. Aus diesen Zahlen lässt sich die große Schwankungsbreite erkennen, die auf Abwassercharakteristik, Kläranlagengröße und Standortspezifika zurückgeführt werden kann.

5 Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung

In Abbildung 25 sind die EW-spezifischen, basierend auf den Daten der beiden Studien berechneten, Jahreskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße dargestellt. Generell zeigt sich eine aus dem Abwasser-Benchmarking bekannte, degressive Entwicklung der spezifischen Kosten mit steigender Kläranlagengröße. Thomann *et al.* (2015) berichten von höheren spezifischen Investitionskosten auf kleinen Anlagen u. a. durch die Schaffung von Redundanzen (5 - 25 % Zusatzkosten im Vergleich zu großen Kläranlagen). Somit dominieren bei kleinen Kläranlagen die Investitionskosten während bei großen Anlagen die Betriebskosten eine größere Rolle spielen. Deutlich werden auch die zusätzlichen Kosten für eine Filtration zur Nachbehandlung. Die Jahreskosten aus der Schweizer Studie übersteigen jene in der deutschen Studie publizierten deutlich. Dasselbe gilt auch für die Investitionskosten (Daten nicht dargestellt). Vergleicht man die auf die Abwassermenge bezogenen Jahreskosten aus der Literaturstudie und den Kostenfunktionen von Türk *et al.* (2013), zeigt sich jedoch eine relativ gute Übereinstimmung. Die Ursachen für diesen Unterschied liegen daher möglicherweise in der Umrechnung der abwasserbezogenen in EW-spezifische Kosten.

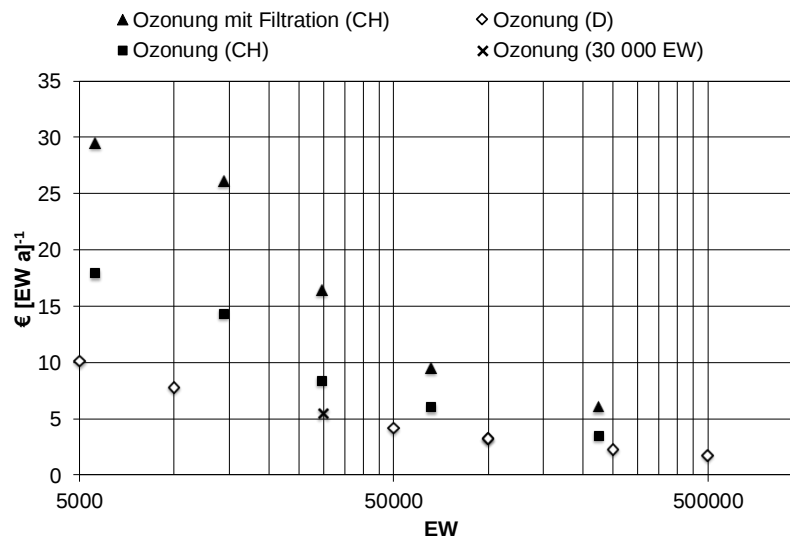


Abbildung 25 Spezifische Jahreskosten unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung in Abhängigkeit der Kläranlagengröße

Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die Betriebskosten (Abbildung 26), v. a. mit zunehmender Kläranlagengröße, kaum mehr von einander.

Generell bewegen sich die Betriebskosten einer Ozonung zwischen 10 und 17 % der Betriebskosten österreichischer Kläranlagen. Der prozentuelle Anteil der Berechnung aus dem deutschen Bericht liegt zwischen 10 und 11 %, die Kosten der Schweizer Studie zwischen 12 und für kleine Anlagen 17 %. Die Betriebskosten der Kläranlage mit 30 000 EW liegen mit Pumpkosten für die Zulaufförderung bei 12 % (Abbildung 26) und ohne Pumpkosten bei 9 % der gesamten Betriebskosten. Je größer die Anlage, umso größer wird der Anteil der verbrauchsgebundenen Betriebskosten für Energie und Sauerstoff. Ein Datenvergleich zweier Kläranlagen mit 15 000 EW (Kreuzinger *et al.*, 2015) und 30 000 EW bestätigt dies (Daten nicht dargestellt).

5 Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung

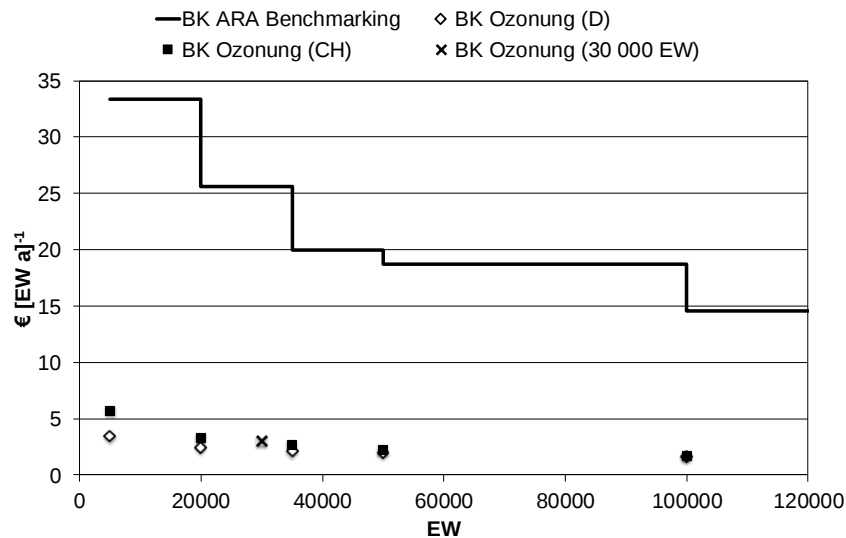


Abbildung 26 Spezifische Betriebskosten (BK) unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung im Vergleich zum Median der BK der gesamten Abwasserreinigung (BK ARA gesamt)

Der Energieverbrauch für Verfahren zur Elimination organischer Spurenstoffe wurde von Bolle und Pinnekamp (2015) erhoben. Anhand der drei Pilotanlagen in NRW lässt sich der Einfluss der standortspezifischen Gegebenheiten aufzeigen. Während der Energieverbrauch für das Zulaufpumpwerk in Duisburg-Vierlinden bis zu 50 % des gesamten Energieverbrauchs der Ozonung ausmacht, erfolgt die Beschickung in Bad Sassendorf im Freispiegel und benötigt keine zusätzliche Energie. Auch in Schwerte fallen zwischen 45 und 63 % des Energieverbrauchs auf die Zulaufpumpen. Der zusätzliche Energieverbrauch durch die Ozonerzeugung in Bad Sassendorf liegt bei 6,25 kWh pro $\text{EW}_{\text{CSB, mittel}}$ (ARGE, 2014). Die Berechnung für die Kläranlage mit 30 000 EW ergab einen spezifischen Energieverbrauch von 7,2 kWh pro EW für die Ozonerzeugung und 13,1 kWh pro EW inklusive Pumpenergie für die Beschickung. Bei einer Beschickung im freien Gefälle beläuft sich der zusätzliche Energieverbrauch auf 18 % (Ozoneintrag über Diffusoren) bzw. auf 20 % (Ozoneintrag über Injektoren) des gesamten Energieverbrauchs einer Kläranlage der Größengruppe 3 mit 39,2 kWh pro EW und Jahr (Lindtner, 2013). Berücksichtigt man auch die Pumpenergie ergeben sich je nach Eintragungssystem zusätzlich 33 – 35 % der Energiekosten einer konventionellen Kläranlage zwischen 20 000 und 35 000 EW.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Obwohl die Auswirkungen von Spurenstoffen auf die aquatische Umwelt und den Menschen noch nicht vollends geklärt sind, wird die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung mittlerweile auf breiter Ebene in Wissenschaft, Technik und Politik behandelt. Kläranlagenablaufozonung und Aktivkohleanwendung stellen zwei Verfahren dar, die sich hinsichtlich ihres Entfernungspotentials für organische Spurenstoffe in zahlreichen Labor- und Pilotstudien als geeignet erwiesen haben und daher im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung untersucht werden. 2014 wurde die erste großtechnische Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung auf der ARA Neugut in der Schweiz gebaut. Basierend auf der Änderung der Schweizer Gewässerschutzverordnung mit Jänner 2016 sind weitere großtechnische Umsetzungen in Planung. Trotz langjähriger Erfahrung mit Ozon in der Trinkwasseraufbereitung, wo die Anwendung dem Stand der Technik entspricht, können die dort gewonnenen Erkenntnisse nicht unmittelbar auf die Anwendung für kommunalen Kläranlagenablauf übertragen werden. Rohwässer für die Trinkwasseraufbereitung weisen eine relativ gleichbleibende Matrix mit i. d. R. geringem Gehalt an Organik auf. Im Unterschied dazu sind Kläranlagenabläufe durch einen höheren Gehalt an organischen Verbindungen charakterisiert und weisen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht mehr Fluktuationen (tageszeitliche sowie saisonale Schwankungen, Mischwasserzulauf etc.) auf. Diese Unterschiede resultieren in einer Änderung des Oxidationsverhaltens und erfordern entsprechende Anpassung z. B. an die Ozondosierung und deren Steuerung und Regelung.

Die Ozonung folgt generell zwei Reaktionsmechanismen, dem direkten Reaktionsmechanismus über Ozon und dem indirekten über OH-Radikale. Ozon reagiert selektiv mit Verbindungen mit hoher Elektronendichte, wie z. B. Olefinen, aktivierten Aromaten und Aminen, während parallel dazu gebildete OH-Radikale unselektiv mit einem breiten Spektrum an Wasserinhaltsstoffen reagieren. Der indirekte Reaktionsmechanismus ist daher relevant für die Oxidation von ozonrefraktären Spurenstoffen. OH-Radikale entstehen im Kläranlagenablauf bei der Oxidation bestimmter elektronenreicher Verbindungen, wie z. B. Phenole oder Amine, wobei es in einer Kettenreaktion zu einer kontinuierlichen Neubildung von ozonreaktiven, OH-Radikal-bildenden Positionen kommt. Im Hinblick auf das OH-Radikalbildungspotential von Kläranlagenablauf entspricht die Ozonung dort einem AOP-Prozess.

Die organische Hintergrundmatrix des Kläranlagenablaufs (EfOM, effluent organic matter) hat einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten, da ozonreaktive funktionelle Gruppen in EfOM in einer maßgeblichen Ozonzehrung resultieren. In Batchtests zeigt sich dieser Unterschied zu DOC-armem Trinkwasser darin, dass im Kläranlagenablauf in den ersten Sekunden der Reaktion ein Großteil des dosierten Ozons konsumiert wird. Aufgrund der deutlich höheren Konzentration an organischer Matrix gegenüber der Spurenstoffkonzentration steht EfOM in Konkurrenz zur Spurenstoffoxidation. Da EfOM nicht nur Ozon zehrt sondern auch für den überwiegenden Teil des OH-Radikalscavengings verantwortlich ist, besteht diese Konkurrenz sowohl für die direkte als auch die indirekte Reaktion. Eine einfache Möglichkeit zur Quantifizierung der organischen Hintergrundmatrix ist die Bestimmung des DOC als Summenparameter für den gelösten organischen Kohlenstoff. Für die Ozonung von Kläranlagenablauf wird der Bezug der Ozondosis auf den DOC ($\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$), die sogenannte spezifische Ozondosis, als essentiell betrachtet. Im Vergleich zu EfOM spielen andere Einflussfaktoren, wie pH-Wert, Carbonathärte und Temperatur bei der Ablaufozonung eine untergeordnete Rolle. Die Ozonzehrung von Nitrit,

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

das stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 zu Nitrat oxidiert wird, muss berücksichtigt werden, da es selbst bei stabiler Nitrifikation und störungsfreiem Betrieb periodisch zum Auftreten von bis zu 0,3 - 0,5 mg L⁻¹ NO₂-N kommen kann. Dies unterstreicht die Bedeutung eines stabilen Kläranlagenbetriebs und einer hohen Reinigungsleistung mit Nitrifikation und Denitrifikation als Voraussetzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung.

Die entscheidenden Parameter für die Spurenstoffentfernung sind die substanzspezifischen Reaktionskonstanten und die Oxidationsexposition. Der Vergleich unterschiedlicher Kläranlagenabläufe und natürlicher Wässer zeigt, dass die Qualität der Organik im Kläranlagenablauf homogener ist als jene in Rohwässern der Trinkwasseraufbereitung. Trotzdem treten auch bei Kläranlagenabläufen Variationen auf, bedingt durch die Matrix und Matrixschwankungen (Mischwassereinfluss, tageszeitliche und saisonale Schwankungen etc.). Daher ist die Bestimmung der Ozon- und OH-Radikalexposition für die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens in einem bestimmten Kläranlagenablauf notwendig. In erster Näherung kann die Spurenstoffentfernung bei DOC-spezifischer Ozondosierung auch basierend auf den Geschwindigkeitskonstanten der Substanzen abgeschätzt werden. In der Literatur werden basierend auf den Reaktionskonstanten mit Ozon und OH-Radikalen entsprechende Klassifizierungen angestellt.

Im Rahmen des Projektes KomOzon wurden Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung für nach dem Stand der Technik gereinigtes Abwasser durchgeführt. Das Ziel dieser Dissertation ist die Erarbeitung einer Wissensbasis für den praktischen Einsatz einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung. Die Aufgabe der weitergehenden Abwasserreinigung liegt derzeit in der Spurenstoffentfernung, es wurden jedoch weitere damit inhärent verbundene Fragestellungen, wie der Einfluss auf Gen- und Ökotoxizität, die Evaluierung der hormonellen Wirksamkeit, die Inaktivierung von Bakterien, Viren und Protozoen und der Einfluss auf Abwasserparameter (CSB, BSB₅, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆) bearbeitet. Basierend auf Literaturangaben und Erfahrungen aus der Praxis wurde zudem eine Kostenabschätzung angestellt.

Die Pilotanlage wurde am Standort der Hauptkläranlage Wien betrieben. Sie bestand aus zwei in Serie durchflossenen Versuchsreaktoren mit insgesamt 10 m³ Reaktionsvolumen, die mit 30 - 35 m³ h⁻¹ Kläranlagenablauf beschickt wurden, sodass insgesamt eine hydraulische Aufenthaltszeit von ca. 20 min erreicht wurde. Zur Beantwortung der Fragestellungen wurden Messkampagnen mit spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,6 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC durchgeführt, wobei die Elimination von Spurenstoffen bei drei Messkampagnen mit 0,65, 0,81 und 1,08 g O₃ g⁻¹ DOC ermittelt wurde.

Die untersuchten Spurenstoffe wurden in Anlehnung an bestehende Klassifizierungen gemäß ihren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ozon und OH-Radikalen gruppiert. Die basierend auf der Gruppierung und Literaturvergleichswerten erwartete Spurenstoffentfernung wurde mit der bei den untersuchten Betriebseinstellungen tatsächlich ermittelten Elimination verglichen. Für die Erfolgskontrolle der Ozonung werden in der Literatur Indikatorsubstanzen mit unterschiedlicher Reaktivität mit Ozon vorgeschlagen. Diclofenac und Carbamazepin sind Hauptindikatoren für schnell mit Ozon reagierende Spurenstoffe. Beide wurden, gemeinsam mit weiteren angeführten Substanzen mit vergleichbarer Reaktivität, wie z. B. Sulfamethoxazol, Estron, Estradiol, Ethinylestradiol, Erythromycin, Roxithromycin und Trimethoprim in KomOzon untersucht und i. d. R. bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Als Hauptindikatoren für eine moderate Reaktivität mit Ozon gelten Benzotriazol oder Acesulfam. Ein weiterer Vertreter dieser Gruppe, der in KomOzon untersucht wurde, ist Bezafibrat. Bezafibrat und Benzotriazol wiesen eine prozentuelle

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Entfernung zwischen 76 und 87 % auf, wobei von einem maßgeblichen Beitrag des indirekten Reaktionspfads über OH-Radikale ausgegangen werden kann. Diese Substanzen entsprechen Vertretern jener Gruppe, die mit steigender Ozondosis besser entfernt werden. Für die Gruppe der ozonrefraktären Substanzen wird im Leitfaden keine Indikatorsubstanz vorgeschlagen, wobei hierzu die im Projekt analysierten Spurenstoffe Diuron, Ibuprofen und die Gruppe der Röntgenkontrastmittel zählen. Von den ozonrefraktären Substanzen wurde Ibuprofen im Zulauf zur Pilotanlage nur einmal über der Bestimmungsgrenze detektiert. Iopromid und Diuron wurden nur in einer Kampagne ($0,8 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) untersucht und wiesen eine Entfernung von 58 und 80 % auf. Dies ist auf die im Kläranlagenablauf hohe OH-Radikalbildung und den damit verbundenen AOP-Charakter der Ablaufozonung zurückzuführen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die untersuchten Spurenstoffen eine gute Übereinstimmung der Elimination mit Vergleichswerten aus der Literatur ermittelt wurde.

Bei den eingesetzten Ozonmengen kommt es zu keiner Mineralisierung sondern zu einer Transformation von Spurenstoffen und anderen Abwasserinhaltsstoffen. Die Oxidation reaktiver Gruppen resultiert i. d. R. in der Abnahme der biologischen Aktivität. Toxikologische Wirkungen durch die Bildung von Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten und daraus resultierende Mischtoxizitäten sind jedoch noch zu wenig erforscht und daher nicht auszuschließen. Im Rahmen von KomOzon wurden keine Transformationsprodukte analysiert, stattdessen wurde anhand einer biologischen Testbatterie für unterschiedliche Wirkmechanismen (Human- und Ökotoxizität) auf unterschiedlichen trophischen Niveaus eine integrale Bewertung des Kläranlagenablaufs vor und nach der Ozonung durchgeführt. Analog zum in der Literatur vorgeschlagenen Testverfahren für die Anwendbarkeit einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung wurde zudem Bromat als relevantes Oxidationsnebenprodukt analysiert. Im Ablauf der Ozonung wurde der Trinkwassergrenzwert für Bromat nicht erreicht.

In standardisierten aquatischen Ökotoxizitätstests mit Grünalgen, Daphnien und Fischeiern konnte in keiner der untersuchten Proben eine toxische Wirkung oder ein Anstieg durch die Ozonung detektiert werden. Auch die Abnahme der hormonellen Wirkung wurde In vitro mittels Enzymimmunoassays und In vivo mittels 21-Tage-Fish-Screening-Assay untersucht. Eine spezifische Ozonzehrung von $0,6 - 0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ resultierte in einem Rückgang der estrogenen Bindungsaktivität um $97,3 \pm 1,0 \%$, während die androgene Wirkung mit einem Rückgang um $50,8 \pm 11,4 \%$ der Testosteronbindungsaktivität weniger deutlich reduziert wurde. In Vivo Tests konnten in keinem der exponierten Fische, weder vor noch nach der Ozonung, eine hormonelle Wirkung bzw. eine induzierte Veränderung an Leber und Gonaden nachweisen und es wurde kein nachträglicher Einfluss auf die Viabilität festgestellt. Widersprüche ergeben sich im Vergleich mit der Literatur hinsichtlich androgenen Effekten, wobei das Zusammenspiel der Antagonisten von Estrogenen und Androgenen in den angewendeten Hefetests wesentliche Einflüsse haben kann. Dies ist beim im Projekt verwendeten Enzymimmunoassay zur Bestimmung der Testosteronbindungsaktivität nicht der Fall. Vor allem bei der Messung in Umweltmedien liegt die Herausforderung bei diesen Tests in der Erschaffung eines Modells, das eine möglichst wirklichkeitsgetreue Aussage liefern kann. Aus Untersuchungen im Kläranlagenzulauf ist bekannt, dass estrogenen Effekte aufgrund von Interferenzen nicht detektiert werden konnten.

Auch hinsichtlich der humantoxischen Wirkung der Ozonung wurde in keiner der Messkampagnen ein Anstieg der Gentoxizität festgestellt. Im Mikrokerntest wurde keine Toxizität festgestellt. Bei angereicherten Proben wurden beim Ames-Test ohne Aktivierung

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

mit Leberextrakt mit dem Bakterienstamm TA 98 bei saurer Elution positive Signale im Kläranlagenablauf detektiert. Durch die Ozonung kam es zu einem Rückgang des Signals. Dieser Rückgang wurde auch bei nicht angereicherten Proben im Comet-Assay beobachtet, wo der Kläranlagenablauf ein gentoxisches Potential aufwies, dieses im Ablauf des ersten Versuchsreaktors i. d. R. noch vorhanden war, im Ablauf der Pilotanlage aber mit einer Ausnahme nicht mehr detektiert wurde. Aus einem Vergleich der Ergebnisse der Spurenstoffelimination und der Gentoxizität zeigt sich, dass die Aufenthaltszeit im Ozoneintragsbehälter für die Entfernung von Spurenstoffen ausreicht, nicht aber für die Abnahme der Gentoxizität. Aus diesen Gründen wird eine Aufenthaltszeit von ca. 20 min empfohlen, wie im gegebenen Pilotversuch bestätigt und in diversen Auslegungsempfehlungen publiziert wurde.

Im Trinkwasserbereich gilt die Ozonexposition als entscheidender Faktor für die Berechnung der Inaktivierung von Bakterien und Protozoen. Bei der Kläranlagenablaufozonung wird der Großteil des eingetragenen Ozons aufgrund der hohen Ozonzehrung der organischen Hintergrundmatrix schon im Ozoneintragsbehälter konsumiert. Ergebnisse der Inaktivierung bestätigen, dass trotz der geringen Ozonexposition eine Inaktivierung erreicht wurde und der in der Trinkwasseraufbereitung übliche ct-Wert für die Kläranlagenablaufozonung nicht anwendbar ist. Viren wurden mit MS2-Bakteriophagen als Surrogat untersucht und waren mit einer Reduktion um fünf Log-Stufen bis unter die Nachweisgrenze am empfindlichsten gegenüber Ozon. Die Inaktivierung des Fäkalindikators *E. coli* betrug 2,2 - 2,5 Log-Stufen und für Enterokokken wurden 1,3 - 2,2 Log-Stufen ermittelt. Die Ozonung resultierte in der Einhaltung der Richtwerte der europäischen Badegewässerrichtlinie für einen ausgezeichneten Zustand für Binnengewässer. Die Inaktivierung der natürlich vorkommenden Fäkalbakterien und der heterotrophen Bakterien korrelierte jedoch nicht mit der spezifischen Ozonzehrung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Mikrofloken im Kläranlagenablauf wie ein „Schutzschild“ für Mikroorganismen wirken, da Ozon die Partikel nicht penetriert. Interessant ist dies hinsichtlich der Antibiotikaresistenzen, wo Untersuchungen zeigen, dass eine Ozonung zwar eine deutliche Reduktion der Bakterienpopulation bewirkt, Bakterien mit Antibiotikaresistenzen jedoch weniger stark zurückgehen. Der prozentuelle Anteil der Bakterien mit an Antibiotikaresistenzen an der gesamten Bakterienpopulation steigt dadurch von ursprünglich (vor Ozonung) 10 % auf 60 % an. Aerobe Sporen von *Bacillus subtilis* als Testsubstanz für Protozoen wurden wie in der Literatur mehrfach erwähnt bei den geringen Ozonexpositionen nicht entfernt.

Der DOC-Gehalt des Kläranlagenablaufs wurde durch den Umbau der organischen Hintergrundmatrix nicht beeinflusst. Die traditionellen Abwasserparameter CSB und BSB₅ unterlagen jedoch einer Veränderung in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis. Die Oxidation von refraktärem Ablauf-CSB führte zu einem Rückgang um 4 - 8 % bei 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC und ca. 12 % bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC. Dies resultierte wiederum in einer Erhöhung der biologischen Verfügbarkeit und einem Anstieg des BSB₅. Im untersuchten Bereich von 0,6 - 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC nahm der BSB₅ linear zu und bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC betrug die Zunahme 13 %. Eine Extrapolation der Ergebnisse ergibt eine Verdoppelung des BSB₅ bei 1,4 g O₃ g⁻¹ DOC, was für die untersuchte Kläranlage hinsichtlich Grenzwert als unproblematisch betrachtet werden kann. Die Oxidation der Huminstofffraktion, die im Abwasser für die UV-Absorption und die gelbliche Färbung verantwortlich ist, führte bei 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC zu einer mittleren Reduktion des SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ um 39 bzw. 58 %. Dies liegt im Bereich von Literaturwerten, wobei aufgrund der Zusammensetzung Unterschiede zwischen Kläranlagenabläufen auftreten können. Der Rückgang der UV-Absorption wird aufgrund der Korrelation mit der Spurenstoffentfernung als möglicher

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Steuerparameter untersucht bzw. als Überwachungsparameter angedacht. In der Trinkwasseraufbereitung wird zumeist der Durchfluss als Steuerparameter für die Ozondosierung herangezogen. Aufgrund der organischen Matrix und den Fluktuation wird dieser Ansatz für die Abwasserreinigung nicht empfohlen. Dies betrifft v. a. die Wirtschaftlichkeit, da es mit steigender Abwassermenge im Mischwasserfall zu einer Überdosierung kommen kann, aber auch toxikologische Aspekte, da die Bromatbildung mit der Ozondosis korreliert. Daher stellt die Untersuchung der Steuerung und Regelung in Pilotversuchen der letzten Jahre einen integralen Bestandteil dar. Der SAK₂₅₄ bzw. die Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie erweisen sich diesbezüglich für die Anwendung auf kommunalen Kläranlagenablauf als praktikabel.

Obwohl die in diesem Projekt durchgeführten Tests keinen Anstieg der Öko- oder Humantoxizität implizieren, ist die Nachbehandlung von ozoniertem Kläranlagenablauf mit dem Argument der Bildung möglicherweise toxikologisch relevanter Transformations- bzw. Oxidationsnebenprodukte international ein Thema. Die Bearbeitung dieser Fragestellung erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit der Bereiche Verfahrenstechnik, chemische Analytik und Toxikologie (Human- und Ökotoxikologie). Hierzu werden zukünftig Ergebnisse erwartet, die Aufschluss über eine Notwendigkeit bzw. Technologieauswahl liefern sollen.

Die Kosten einer Ozonung sind abhängig von der Abwassercharakteristik (Einfluss auf die erforderliche Ozondosis) und standortspezifischen Rahmenbedingungen. Aus Literaturangaben und Erkenntnissen aus Pilotversuchen ergeben sich je nach Kostenstudie und Kläranlagengröße spezifische Jahreskosten von 10 bzw. 17 € pro EW (5 000 - 6 000 EW), 5,4 bzw. 8,4 € pro EW (ca. 30 000 EW) und 2,2 bzw. 3,5 € pro EW (225 000 - 250 000 EW). Die Betriebskosten schwanken zwischen 3,5 bzw. 5,7 € pro EW und Jahr bei 5 000 EW, ungefähr 3 € pro EW und Jahr bei 30 000 EW und 1,7 € pro EW und Jahr bei 100 000 EW. Verglichen mit dem Median der jeweiligen Größengruppe des österreichischen Abwasser-Benchmarkings entspricht dies zusätzlichen Kosten im Bereich von 10 bis 17 % der Betriebskosten für die konventionelle Abwasserreinigung. Der Energiebedarf einer Ozonung hängt stark von den örtlichen Gegebenheiten und deren Einfluss auf die Zulaufbeschickung ab. Energieverbrauchsdaten aus großtechnischen Versuchsanlagen belegen, dass der Anteil des Energieverbrauchs für die Zulaufbeschickung bis zu 50 % des gesamten Energieverbrauchs einer Ozonung einnehmen können.

7 Literatur

7 Literatur

- Abegglen C., Escher B. I., Hollender J., Koepke S., Ort C., Peter A., Siegrist H., Von Gunten U., Zimmermann S. G., Koch M., Niederhauser P., Schärer M., Braun C., Gälli R., Junghans M., Brocker S., Moser R. und Rensch D. (2009). Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf, EAWAG.
- ADEQUAD (2007). Auswirkungen der Erweiterung der HKA und des Kanalnetzes von Wien auf die betroffenen Gewässer Donau, Donaukanal und Liesing, Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien.
- Altmann D., Schaar H., Bartel C., Schorkopf D. L. P., Miller I., Kreuzinger N., Möstl E. und Grillitsch B. (2012). Impact of ozonation on ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater effluent. *Water Research* 46. 3693-3702.
- Altmann J., Ruhl A. S., Zietzschmann F. und Jekel M. (2014). Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Research* 55. 185-193.
- Amtsblatt der Europäischen Union. (Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission vom 20. März 2015 zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates).
- Anonymous (1991). Bacteriophages as model viruses in water quality control. *Water Research* 25. 529-545.
- ARGE (2014). Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren. T. Abschlussbericht zur Phase 2 der „Arbeitsgemeinschaft Spurenstoffe NRW, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MKULNV). 354.
- Bader H. und Hoigne J. (1981). Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research* 15. 449-456.
- Bahr C., Ernst M., Jekel M., Heinzmann B., Luck F. und Ried A. (2007a). Pilotox - Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Berlin, Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Bd. 5. 5. 86.
- Bahr C., Schumacher J., Ernst M., Luck F., Heinzmann B. und Jekel M. (2006). UVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. *International Conference Ozone and UV*, 3rd April 2006, Berlin.
- Bahr C., Schumacher J., Ernst M., Luck F., Heinzmann B. und Jekel M. (2007b). SUVA as control parameter for the effective ozonation of organic pollutants in secondary effluent. *Wat. Sci. Tech.* 55. 267-274.
- Baig S., Hansmann G. und Paolini B. (2008). Ozone oxidation of oestrogenic active substances in wastewater and drinking water. *Wat. Sci. Tech.* 58. 451-458.
- Bailey P. S. (1972). Organic groupings reactive toward ozone mechanism in aqueous media. *Ozone in water and wastewater treatment*. F. L. Evans. Michigan, ann arbor science publishers inc.
- Beltrán F. J. (2004). *Ozone Reaction Kinetics for Water and Wastewater Systems*, CRC Press.
- Benitez F. J., Real F. J., Acero J. L. und Garcia C. (2007). Kinetics of the transformation of phenyl-urea herbicides during ozonation of natural waters: Rate constants and model predictions. *Water Research* 41. 4073-4084.
- Benner J. und Ternes T. A. (2009). Ozonation of Propranolol: Formation of Oxidation Products. *Environmental Science & Technology* 43. 5086-5093.
- Benotti M. J., Trenholm R. A., Vanderford B. J., Holady J. C., Stanford B. D. und Snyder S. A. (2009). Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in U.S. Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 43. 597.
- BGBI. II Nr. 304/2001. (304. Verordnung: Trinkwasserverordnung – TWV). ausgegeben am 21. August 2001.
- BGBI. II Nr. 461/2010. (461. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der die Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer, die

7 Literatur

- Qualitätszielverordnung Ökologie Oberflächengewässer und die Qualitätszielverordnung Chemie Grundwasser geändert werden). ausgegeben am 23. Dezember 2010
- BGBI. Nr. 54/2014. (Wasserrechtsgesetz 1959).
- BGBI. Nr. 210/1996. (210. Verordnung: Begrenzung von Abwasseremissionen aus Abwasserreinigungsanlagen für Siedlungsgebiete (1. AEV für kommunales Abwasser)). ausgegeben am 7. Mai 1996.
- BGBI. Nr. 252/1990. (Wasserrechtsgesetz-Novelle 1990 - WRG-Novelle 1990). 18. Mai 1990.
- Böhler M., Fleiner J., Siegrist H. und Schachtler M. (2015). Übersicht zu den biologischen Nachbehandlungen - Projekt "ReTREAT" - Verfahrenstechnik- und Betriebsresultate. VSA/Peak-Kurs, 12.+19.6.2015, EAWAG.
- Bolle F.-W. und Pinnekamp J. (2015). Energiebedarf von Verfahren zur Elimination von organischen Spurenstoffen - Phase II. Kurzbericht. U. Im Auftrag von: Ministerium für Klimaschutz, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. Aachen. 28.
- Braun C., Gälli R., Leu C., Munz N., Schindler Wildhaber Y., Strahm I. und Wittmer I. (2015). Mikroverunreinigungen in Fließgewässern aus diffusen Einträgen. Situationsanalyse. B. f. r. Umwelt. Bern. Umwelt-Zustand Nr. 1514. 78.
- Buffle M.-O. (2005). Mechanistic Investigation of the Initial Phase of Ozone Decomposition in Drinking Water and Wastewater - Impact on the Oxidation of Emerging Contaminants, Disinfection and By-product Formation. Swiss Federal Institute of Technology Zürich.
- Buffle M.-O., Schumacher J., Meylan S., Jekel M. und von Gunten U. (2006a). Ozonation and Advanced Oxidation of Wastewater: Effect of Ozone Dose, pH, DOM and HO•-Scavengers on Ozone Decomposition and HO• Generation. *Ozone: Science & Engineering* 28. 247 - 259.
- Buffle M.-O., Schumacher J., Salhi E., Jekel M. und von Gunten U. (2006b). Measurement of the initial phase of ozone decomposition in water and wastewater by means of a continuous quench-flow system: Application to disinfection and pharmaceutical oxidation. *Water Research* 40. 1884.
- Buffle M.-O. und von Gunten U. (2006). Phenols and Amine Induced OH-radical Generation During the Initial Phase of Natural Water Ozonation. *Environmental Science & Technology* 40. 3057-3063.
- Calderara V., Jekel M. und Zaror C. (2001). Kinetics of ozone reactions with 1-naphthalene, 1,5-naphthalene und 3-nitrobenzene sulphonic acids in aqueous solutions. *Water Science and Technology* 55. 7-13.
- Chen Y. H., Chang C. Y., Huang S. F., Chiu C. Y., Ji D., Shang N. C., Yu Y. H., Chiang P. C., Ku Y. und Chen J. N. (2002). Decomposition of 2-naphthalenesulfonate in aqueous solution by ozonation with UV radiation. *Water Research* 36. 4144-4154.
- Chon K., Salhi E. und von Gunten U. (2015). Combination of UV absorbance and electron donating capacity to assess degradation of micropollutants and formation of bromate during ozonation of wastewater effluents. *Water Research* 81. 388-397.
- Clara M., Kreuzinger N., Strenn B., Gans O. und Kroiss H. (2005). The solids retention time - a suitable design paramter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants. *Water Research* 39. 97-106.
- Clara M., Strenn B. und Kreuzinger N. (2004). Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration. *Water Research* 38. 947-954.
- Criegee R. (1987). Mechanismus der Ozonolyse. *Angewandte Chemie* 87. 765-771.
- Deborde M., Rabouan S., Duguet J.-P. und Legube B. (2005). Kinetics of Aqueous Ozone-Induced Oxidation of Some Endocrine Disruptors. *Environmental Science & Technology* 39. 6086-6092.
- Desbrow C., Routledge E. J., Brighty G. C., Sumpter J. P. und Waldock M. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 1. Chemical Fractionation and in Vitro Biological Screening. *Environmental Science & Technology* 32. 1549-1558.
- Dickenson E. R. V., Drewes J. E., Sedlak D. L., Wert E. C. und Snyder S. A. (2009). Applying Surrogates and Indicators to Assess Removal Efficiency of Trace Organic Chemicals during Chemical Oxidation of Wastewaters. *Environmental Science & Technology* 43. 6242-6247.
- DIN 38404-3:2005. (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalischchemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UVStrahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3)). Juli 2005. DIN 38404-3:2005-07.

7 Literatur

- DIN 38415-4. (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 3: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials von Wasser- und Abwasserinhaltsstoffen mit dem *Salmonella*-Mikrosomen-Test (Ames-Test)). Dezember 1999.
- DIN 38415-6:2003-08. (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T 6)). August 2003.
- DIN EN 1484. (Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)). August 1997. EN 1484:1997.
- DIN EN 1899-2. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n). Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben (ISO 5815:1989, modifiziert)). Mai 1998.
- DIN EN ISO 6222:1999. (Wasserbeschaffenheit - Quantitative Bestimmung der kultivierbaren Mikroorganismen - Bestimmung der Koloniezahl durch Einimpfen in ein Nähragarmedium). Juli 1999.
- DIN EN ISO 6341:1996. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Akuter Toxizitäts-Test (ISO 6341:1996)). Juni 1996.
- DIN EN ISO 7887:2011. (Wasserbeschaffenheit – Untersuchung und Bestimmung der Färbung). April 2012. DIN EN ISO 7887:2011.
- DIN EN ISO 8692:2004. (Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen). Januar 2005.
- DIN EN ISO 9308-3. (Nachweis und Zählung von *Escherichia coli* und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser. Teil 3: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren) DIN EN ISO 9308-3:1998). Juli 1999.
- DIN EN ISO 10304-1. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat (ISO 10304-1:2007); Deutsche Fassung EN ISO 10304-1:2009). September 2008. EN ISO 10304-1:2009.
- DIN EN ISO 10304-2. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 2: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Nitrat, Nitrit, Orthophosphat und Sulfat in Abwasser (ISO 10304-2:1995); Deutsche Fassung EN ISO 10304-2:1996). November 1996. EN ISO 10304-2:1996-11-00.
- DIN EN ISO 13395. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und PIA) und spektrometrischer Detektion). Dezember 1996. EN ISO 13395:1996.
- DIN EN ISO 15061. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelöstem Bromat - Verfahren mittels Ionenchromatographie). Dezember 2001. DIN EN ISO 15061:2001.
- DIN ISO 15705. (Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Chemischen Sauerstoffbedarfs (ST-CSB) - Küvettestest). Januar 2003. ISO 15705:2002.
- Directive 2000/60/EC. (Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council establishing a framework for the Community action in the field of water policy). of 23 October 2000.
- Directive 2008/105/EC. (of the European Parliament and of the Council on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council). of 16 December 2008.
- Directive 2013/39/EU. (Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy). of 12 August 2013.
- Dodd M. C., Buffle M.-O. und von Gunten U. (2006). Oxidation of Antibacterial Molecules by Aqueous Ozone: moiety-Specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. Environ. Sci. Technol. 40. 1969-1977.
- Dodd M. C., Rensch D., Singer H. P., Kohler H.-P. E. und Gunten U. v. Transformation of β -Lactam Antibacterial Agents during Aqueous Ozonation: Reaction Pathways and Quantitative Bioassay of Biologically-Active Oxidation Products. Environmental Science & Technology 44. 5940-5948.
- DWA. (Leitlinien zur Durchführung dynamischer Kostenvergleichsrechnungen (KVR-Leitlinien)). Juli 2012.

7 Literatur

- DWA, Ed. (2014). Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf. DWA-Themen.
- Eisenbrand G., Metzler M. und Hennecke F. J. (2005). Toxikologie für Naturwissenschaftler und Mediziner, Wiley-VCH.
- Elovitz M. S. und von Gunten U. (1999). Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. 1. The Rct Concept. *Ozone: Science & Engineering* 21. 239-260.
- Elovitz M. S., von Gunten U. und Kaiser H.-P. (2000). Hydroxyl radical/ozone ration during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties. *Ozone: Science & Engineering* 22. 123-150.
- EMA. (GUIDELINE ON THE ENVIRONMENTAL RISK ASSESSMENT OF MEDICINAL PRODUCTS FOR HUMAN USE.).
- Escher B. I., Allinson M., Altenburger R., Bain P. A., Balaguer P., Busch W., Crago J., Denslow N. D., Dopp E., Hilscherova K., Humpage A. R., Kumar A., Grimaldi M., Jayasinghe B. S., Jarosova B., Jia A., Makarov S., Maruya K. A., Medvedev A., Mehinto A. C., Mendez J. E., Poulsen A., Prochazka E., Richard J., Schifferli A., Schlenk D., Scholz S., Shiraishi F., Snyder S., Su G., Tang J. Y. M., Burg B. v. d., Linden S. C. v. d., Werner I., Westerheide S. D., Wong C. K. C., Yang M., Yeung B. H. Y., Zhang X. und Leusch F. D. L. (2014). Benchmarking Organic Micropollutants in Wastewater, Recycled Water and Drinking Water with In Vitro Bioassays. *Environmental Science & Technology* 48. 1940-1956.
- Escher B. I., Bramaz N. und Ort C. (2009). JEM Spotlight: Monitoring the treatment efficiency of a full scale ozonation on a sewage treatment plant with a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 11. 1836-1846.
- Facile N., Barbeau B., Prévost M. und Koudjonou B. (2000). Evaluating bacterial aerobic spores as a surrogate for Giardia and Cryptosporidium inactivation by ozone. *Water Research* 34. 3238-3246.
- Fahlenkamp H., Launer M. J., Nöthe T., Nowotny N., Jacker A. A. und Ante S. (2008a). Gefährliche Spurenstoffe in kommunalem Abwasser: Effektive Entfernung mittels Aktivkohleabsorption und Ozonolyse. 41. Essener Tagung, 2.4.-4.4.2008, Essen.
- Fahlenkamp H., Nöthe T., Nowotny N. und Launer M. (2008b). Untersuchungen zum Eintrag und zur Elimination von gefährlichen Stoffen in kommunalen Kläranlagen - Phase 3. Abschlussbericht. Dortmund, Universität Dortmund, Fakultät Chemie- und Bioingenieurwesen, Lehrstuhl Umwelttechnik.
- Fent K. (1996). Organotin compounds in municipal wastewater and sewage sludge: contamination, fate in treatment process and ecotoxicological consequences. *Science of The Total Environment* 185. 151-159.
- Geletneky C. und Berger S. (1998). The Mechanism of Ozonolysis Revisited by ¹⁷O-NMR Spectroscopy. *European Journal of Organic Chemistry* 1998. 1625-1627.
- Gerrity D., Gamage S., Holady J. C., Mawhinney D. B., Quiñones O., Trenholm R. A. und Snyder S. A. (2011). Pilot-scale evaluation of ozone and biological activated carbon for trace organic contaminant mitigation and disinfection. *Water Research* 45. 2155-2165.
- Giger W., Schaffner C. und Kohler H.-P. E. (2006). Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes. *Environmental Science & Technology* 40. 7186-7192.
- Gilbert E. und Hoffmann-Glewe S. (1990). Ozonation of ethylenediaminetetraacetic acid (edta) in aqueous solution, influence of pH value and metal ions. *Water Research* 24. 39.
- Glaze W. H., Kang J. W. und Chapin D. H. (1987). The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science & Engineering* 9. 335-352.
- Golloch A., von Sonntag C. und Nöthe T. (2005). Literaturstudie - Einsatz oxidativer Verfahren (vornehmlich von Ozon) bei der Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen - Chemische Aspekte, Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen.
- Gonzales S., Peñã A. und Rosario-Ortiz F. L. (2012). Examining the Role of Effluent Organic Matter Components on the Decomposition of Ozone and Formation of Hydroxyl Radicals in Wastewater. *Ozone: Science & Engineering* 34. 42-48.
- Gottschalk C., Libra J. A. und Saupe A. (2010). Ozonation of Water and Waste Water - A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Grillitsch B. (2009). Anthropogene chemische Substanzen in Gewässern: Wirktests oder chemische Einzelanalytik. *Wiener Mitteilungen* 212. 97-112.

7 Literatur

- Grummt T., Hansen P. D., Rettberg P., Waldmann P. und Zipperle J. (2004). Unerwünschte Wirkungen im Gewässer: Gentoxizität als prioritärer Messparameter. *Chemie in unserer Zeit* 38. 248-255.
- Günthert F. W. und Rödel S. (2013). Abschlussbericht - Bewertung vorhandener Technologien für die Elimination anthropogener Spurenstoffe auf kommunalen Kläranlagen, Universität der Bundeswehr München, Institut für Wasserwesen, Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik.
- Gutmann V. und Hengge E. (1988). *Anorganische Chemie - Eine Einführung*, VCH.
- Haag W. R. und Hoigné J. (1983). Ozonation of Bromide-Containing Waters: Kinetics of Formation of Hypobromous Acid and Bromate. *Environmental Science & Technology* 17. 261-267.
- Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P. F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H. C. und Jørgensen S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36. 357-393.
- Haltmeier T. und Pazhepurackel V. (2012). Kosten der Elimination von Mikroverunreinigungen im Abwasser. Planung und Finanzierung - Elimination von Mikroverunreinigungen im Abwasser. BAFU. Bern, BG Ingenieure und Berater AG.
- Heberer T. (2002a). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131. 5.
- Heberer T. (2002b). Tracking persistent pharmaceutical residues from municipal sewage to drinking water. *Journal of Hydrology* 266. 175-189.
- Herbst H., Maus C. und Sasse R. (2014). Abwasserozonung - Optimierte Auslegung auf Basis mehrjähriger Betriebserfahrung. 15. Kölner Kanal und Kläranlagen Kolloquium, 1.-2.10.2014, Köln.
- Hillenbrand T., Tettenborn F., Menger-Krug E., Marscheider-Weidemann F., Fuchs S., Toshovski S., Kittlaus S., Metzger S., Tjoeng I., Wermter P., Kersting M. und Abegglen C. (2014). Maßnahmen zur Verminderung des Eintrages von Mikroschadstoffen in die Gewässer. UBA-Texte. Umweltbundesamt. Dessau-Roßlau, Umweltbundesamt. 85.
- Hirsch R., Ternes T., Haberer K. und Kratz K.-L. (1999). Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *The Science of The Total Environment* 225. 109.
- Hoigné J. (1994). Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal Set of Analytical Data. *Ozone: Science & Engineering* 16. 113 - 120.
- Hoigné J. und Bader H. (1976). The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research* 10. 377-386.
- Hoigné J. und Bader H. (1977). Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat. *Vom Wasser* 48. 283-304.
- Hoigné J. und Bader H. (1979). Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone: Science & Engineering* 1. 73-85.
- Hoigné J. und Bader H. (1983a). Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water-I Non-dissociating organic compounds. *Wat. Res.* 17. 173-183.
- Hoigné J. und Bader H. (1983b). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-II Dissociating organic compounds. *Wat. Res.* 17. 185-194.
- Hoigné J. und Bader H. (1985). Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-III Inorganic compounds and radicals. *Wat. Res.* 19. 993-1004.
- Hollender J., Zimmermann S. G., Koepke S., Krauss M., McArdell C. S., Ort C., Singer H., von Gunten U. und Siegrist H. (2009). Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science & Technology* 43. 7862-7869.
- Huber M. M., Canonica S., Park G.-Y. und von Gunten U. (2003). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environmental Science & Technology* 37. 1016-1024.
- Huber M. M., Göbel A., Joss A., Hermann N., Löffler D., McArdell C. S., Ried A., Siegrist H. R., Ternes T. A. und von Gunten U. (2005). Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.* 39. 4290-4299.
- Huber M. M., Ternes T. A. und von Gunten U. (2004). Removal of Estrogenic Activity and Formation of Oxidation Products during Ozonation of 17alpha-Ethinylestradiol. *Environ. Sci. Technol.* 38. 5177-5186.

7 Literatur

- Hübner U., Keller S. und Jekel M. (2013). Evaluation of the prediction of trace organic compound removal during ozonation of secondary effluents using tracer substances and second order rate kinetics. *Water Research* 47. 6467-6474.
- Hübner U., Mieke U. und Jekel M. (2012). Optimized removal of dissolved organic carbon and trace organic contaminants during combined ozonation and artificial groundwater recharge. *Water Research* 46. 6059-6068.
- Hübner U., von Gunten U. und Jekel M. (2015a). Evaluation of the persistence of transformation products from ozonation of trace organic compounds – A critical review. *Water Research* 68. 150-170.
- Hübner U., Zucker I. und Jekel M. (2015b). Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents. *Journal of Water Reuse and Desalination* 5. 8-16.
- Hunziker AG (2008). Massnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen - Kostenstudie, Studie im Auftrag des Bundesamt für Umwelt BAFU.
- Ishida C., Salveson A., Robinson K. und Bowman R. (2008). Ozone disinfection with the HiPOX™ reactor: streamlining an "old technology" for wastewater reuse. *Wat. Sci. Tech.* 58. 1765-1773.
- ISO 10705-1. (Water quality - Detection and enumeration of bacteriophages - Part 1: Enumeration of F-specific RNA bacteriophages). January 2002.
- ISOE (2008). Humanarzneimittelwirkstoffe: Handlungsmöglichkeiten zur Verringerung von Gewässerbelastungen - Eine Handreichung für die Praxis. 51.
- Janex M. L., Savoye P., Roustan M., Do-Quang Z., Lainé J. M. und Lazarova V. (2000). Wastewater Disinfection by Ozone: Influence of Water Quality and Kinetics Modeling. *Ozone: Science & Engineering* 22. 113-121.
- Jekel M. und Dott W. (2013). Leitfaden - Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf - Ergebnisse des Querschnittsthemas „Indikatorsubstanzen“. W. B. d. B.-F. r. R. v. n. S. u. K. i. W. (RiSKWa). Frankfurt am Main.
- Jekel M., Dott W., Bergmann A., Dünnebier U., Gnirß R., Haist-Gulde B., Hamscher G., Letzel M., Licha T., Lyko S., Mieke U., Sacher F., Scheurer M., Schmidt C. K., Reemtsma T. und Ruhl A. S. (2015). Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle. *Chemosphere* 125. 155-167.
- Jobling S., Nolan M., Tyler C. R., Brighty G. C. und Sumpter J. P. (1998). Widespread Sexual Disruption in Wild Fish. *Environmental Science & Technology* 32. 2498-2506.
- Johnson A. C. und Sumpter J. P. (2001). Removal of Endocrine-Disrupting Chemicals in Activated Sludge Treatment Works. *Environmental Science & Technology* 35. 4697-4703.
- Joss A. (2015). Verfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen: Aktuelle Trends und Ausblick. VSA Tagung "Elimination von Mikroverunreinigungen", 12. März 2015, Zürich.
- Joss A., Siegrist H. und Ternes T. A. (2008). Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants? *Wat. Sci. Tech.* 57. 251-255.
- Kavka G., Krämer D., Kreitner P., Mauthner-Weber R., Ofenböck G., Rauchbüchl A., Rodinger W., Siegel P. und Vekilov M. (2000). Wasserbeschaffenheit und Güte der österreichischen Donau unter besonderer Berücksichtigung der langzeitlichen Entwicklung. I. f. W. Bundesamt für Wasserwirtschaft.
- Kirhensteine I., Comber S., Clarke S. und Musgrave H. (2011). Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: Diclofenac. Report for European Commission. E. U. Limited. 77.
- Kirkland D. J. E. (1990). Basic Mutagenicity Tests: UKEMS Recommended Procedures. Cambridge, New York, Melbourne, Sydney, Cambridge University Press.
- Kolpin D. W., Furlong E. T., Meyer M. T., Thurman E. M., Zaugg S. D., Barber L. B. und Buxton H. T. (2002). Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999~2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36. 1202-1211.
- Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW (2015). Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination.
- Kovalova L., Siegrist H., von Gunten U., Eugster J., Hagenbuch M., Wittmer A., Moser R. und Mc Ardell C. S. (2013). Elimination of Micropollutants during Post-Treatment of Hospital Wastewater

7 Literatur

- with Powdered Activated Carbon, Ozone, and UV. *Environmental Science & Technology* 47. 7899-7908.
- Kreuzinger N. (2013). Kritische Betrachtung der Durchführung bzw. Auswertung von Algenwachstumshemmtests mit Umweltmedien.
- Kreuzinger N., Clara M., Strenn B. und Kroiss H. (2004). Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater. *Wat. Sci. Tech.* 50. 149-156.
- Kreuzinger N., Haslinger J., Kornfeind L., Schaar H., Saracevic E., Winkelbauer A., Hell F., Walder C., Müller M., Wagner A. und Wieland A. (2015). KomOzAk Endbericht. Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe. U. u. W. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft. Wien.
- Kümmerer K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45. 957.
- Langlais B. und Reckhow D. A. B., Deborah R., Eds. (1991). *Ozone in Water Treatment - Application and Engineering*, Lewis Publishers.
- Lee Y., Escher B. I. und von Gunten U. (2008). Efficient Removal of Estrogenic Activity during Oxidative Treatment of Waters Containing Steroid Estrogens. *Environmental Science & Technology* 42. 6333.
- Lee Y., Gerrity D., Lee M., Bogeat A. E., Salhi E., Gamage S., Trenholm R. A., Wert E. C., Snyder S. A. und von Gunten U. (2013). Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information. *Environmental Science & Technology* 47. 5872-5881.
- Lee Y., Kovalova L., McArdell C. S. und von Gunten U. (2014). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent. *Water Research* 64. 134-148.
- Lee Y. und von Gunten U. (2010). Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical). *Water Research* 44. 555-566.
- Lee Y. und von Gunten U. (2012). Quantitative structure–activity relationships (QSARs) for the transformation of organic micropollutants during oxidative water treatment. *Water Research* 46. 6177-6195.
- Legube B., Guyon S., Sugimitsu H. und Dore M. (1986). Ozonation du naphtalene en milieu aqueux—I. Consommation d'ozone et produits de reaction. *Water Research* 20. 197-208.
- Leusch F. D. L., Khan S. J., Laingam S., Prochazka E., Frosio S., Trinh T., Chapman H. F. und Humpage A. (2014). Assessment of the application of bioanalytical tools as surrogate measure of chemical contaminants in recycled water. *Water Research* 49. 300-315.
- Lindtner S. (2008). Datenanalyse als Werkzeug der Betriebsoptimierung. *Wiener Mitteilungen* 208. 83-114.
- Lindtner S. (2013). Öffentlicher Bericht - Benchmarking für Kläranlagen - Geschäftsjahr 2013, <http://www.abwasserbenchmarking.at/home/berichte/index.php>.
- Loos R., Carvalho R., António D. C., Comero S., Locoro G., Tavazzi S., Paracchini B., Ghiani M., Lettieri T., Blaha L., Jarosova B., Voorspoels S., Servaes K., Haglund P., Fick J., Lindberg R. H., Schwesig D. und Gawlik B. M. (2013). EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents. *Water Research* 47. 6475-6487.
- Ma T.-H., Xu Z., Xu C., McConnell H., Valtierra Rabago E., Adriana Arreola G. und Zhang H. (1995). The improved Allium/Vicia root tip micronucleus assay for clastogenicity of environmental pollutants. *Mutation Research/Environmental Mutagenesis and Related Subjects* 334. 185-195.
- Macova M., Escher B. I., Reungoat J., Carswell S., Chue K. L., Keller J. und Mueller J. F. (2010). Monitoring the biological activity of micropollutants during advanced wastewater treatment with ozonation and activated carbon filtration. *Water Research* 44. 477-492.
- Magdeburg A., Stalter D., Schlüsener M., Ternes T. und Oehlmann J. (2014). Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story. *Water Research* 50. 35-47.
- Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L. F., Abegglen C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M. und Barry D. A. (2013). Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461–462. 480-498.

7 Literatur

- Margot J., Magnet A., Thonney D., Chèvre N., de Alencastro R. und Rossi L. (2011). *Traitement des micropolluants dans les eaux usées - Rapport final sur les essais pilotes à la step de Vidy (Lausanne)*. Ed. Ville de Lausanne.
- Maron D. M. und Ames B. N. (1984). Revised methods for the Salmonella mutagenicity test. *Handbook of Mutagenicity Test Procedures*. M. L. B.J. Kilbey, W. Nocols and C. Ramel. New York, Elsevier Science Publishers BV: 93-140.
- Mc Ardell C., Boehler M., Borowska E., Bourgin M. B., Fleiner J., Hollender J., Kienle C., Schachtler M., Teichler R., Thomann M., von Gunten U. und Siegrist H. (2015). First full-scale ozonation at a Swiss wastewater treatment plant: fate of micropollutants and transformation products. *Micropol & Ecotoxicity conference 2015*, 22.-26. November 2015, Singapur, IWA.
- McDowell D., Huber M. M., Wagner M., von Gunten U. und Ternes T. A. (2005). Ozonation of Carbamazepine in Drinking Water: Identification and Kinetic Study of Major Oxidation Products. *Environ. Sci. Technol.* 39. 8014-8022.
- Merényi G., Lind J., Naumov S. und Sonntag C. v. (2010). Reaction of Ozone with Hydrogen Peroxide (Peroxone Process): A Revision of Current Mechanistic Concepts Based on Thermokinetic and Quantum-Chemical Considerations. *Environmental Science & Technology* 44. 3505-3507.
- Miehe U. und Stapf M. (2015a). Application of ultraviolet absorption measurement for closed-loop control of tertiary ozonation. *IOA 22nd World Congress & Exhibition*, 30th June 2015, Barcelona.
- Miehe U. und Stapf M. (2015b). Pilotuntersuchungen verschiedener Nachbehandlungsstufen bei der Ozonung. *Abschlussveranstaltung der Verbundprojekte ASKURIS und IST4R*, 14.09.2015, Berlin.
- Misik M., Knasmueller S., Ferk F., Cichna-Markl M., Grummt T., Schaar H. und Kreuzinger N. (2011). Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated municipal wastewater. *Water Research* 45. 3681-3691.
- Monarca S., Feretti D., Collivignarelli C., Guzzella L., Zerbini I., Bertanza G. und Pedrazzani R. (2000). The influence of different disinfectants on mutagenicity and toxicity of urban wastewater. *Water Research* 34. 4261.
- Munoz F. und von Sonntag C. (2000). The reactions of ozone with tertiary amines including the complexing agents nitrilotriacetic acid (NTA) and ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*. 2029-2033.
- Musgrave H., Tattersall C., Comber S. und Clarke S. (2011). Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment: 17 alpha ethinylestradiol. Report for European Commission. E. U. Limited. 67.
- Mvula E. und von Sonntag C. (2003). Ozonolysis of phenols in aqueous solution. *Organic & Biomolecular Chemistry* 1. 1749-1756.
- Nakada N., Shinohara H., Murata A., Kiri K., Managaki S., Sato N. und Takada H. (2007). Removal of selected pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and endocrine-disrupting chemicals (EDCs) during sand filtration and ozonation at a municipal sewage treatment plant. *Water Research* 41. 4373-4382.
- Nanaboina V. und Korshin G. V. (2010). Evolution of Absorbance Spectra of Ozonated Wastewater and Its Relationship with the Degradation of Trace-Level Organic Species. *Environmental Science & Technology* 44. 6130-6137.
- Naumov S., Mark G., Jarocki A. und von Sonntag C. (2010). The Reactions of Nitrite Ion with Ozone in Aqueous Solution – New Experimental Data and Quantum-Chemical Considerations. *Ozone: Science & Engineering* 32. 430-434.
- Ning B., Graham N. J. D. und Zhang Y. (2007a). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone - Part I: Direct reaction. *Chemosphere* 68. 1163-1172.
- Ning B., Graham N. J. D. und Zhang Y. (2007b). Degradation of octylphenol and nonylphenol by ozone - Part II: Indirect reaction. *Chemosphere* 68. 1173-1179.
- Nöthe T. (2009). *Zur Ozonung von Spurenstoffen in mechanisch-biologisch gereinigten Abwässern*. Fakultät Bio-und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund.
- Nöthe T., Fahlenkamp H. und Sonntag C. v. (2009). Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environmental Science & Technology* 43. 5990-5995.
- Nöthe T., Hartmann D., von Sonntag J., von Sonntag C. und Fahlenkamp H. (2007). Elimination of the musk fragrances galaxolide and tonalide from wastewater by ozonation and concomitant stripping. *Water Science and Technology* 55. 287-292.

7 Literatur

- OECD 230. (21-day Fish Assay: A Short-Term Screening for Oestrogenic and Androgenic Activity, and Aromatase Inhibition. OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS). adopted: 7 September 2009. 230.
- ÖNORM M 5873-1. (Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett-Strahlen - Anforderungen und Prüfung - Anlagen mit Quecksilberdampf-Niederdruckstrahlern). 2001 03 01.
- ÖNORM M 5873-2. (Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett-Strahlen - Anforderungen und Prüfung - Teil 2: Anlagen mit Quecksilberdampf-Mitteldruckstrahlern). 2003-08-01.
- OSPAR (2005). Whole Effluent Assessment. Hazardous Substances Series. O. commission.
- OSPAR (2007). Practical Guidance Document on Whole Effluent Assessment. Hazardous Substances Series. O. commission. 33.
- Oulton R. L., Kohn T. und Cwiertny D. M. (2010). Pharmaceuticals and personal care products in effluent matrices: A survey of transformation and removal during wastewater treatment and implications for wastewater management. *Journal of Environmental Monitoring* 12. 1956-1978.
- ÖWAV (2013). Anthropogene Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt. Positionspapiere des Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsverbandes (ÖWAV). O. W.-A. „Spurenstoffe“.
- Palme R. und Möstl E. (1993). Biotin-streptavidin enzyme immunoassay for the determination of oestrogens and androgens in boar faeces. 5th Symposium on the Analysis of Steroids Szombathely, Hungary.
- Paraskeva P. und Graham N. J. D. (2002). Ozonation of Municipal Wastewater Effluents. *Water Environment Research* 74. 569-580.
- Pinkernell U. und von Gunten U. (2001). Bromate Minimization during Ozonation: Mechanistic Considerations. *Environmental Science & Technology* 35. 2525-2531.
- Pocostales J. P., Sein M. M., Knolle W., von Sonntag C. und Schmidt T. C. (2010). Degradation of Ozone-Refractory Organic Phosphates in Wastewater by Ozone and Ozone/Hydrogen Peroxide (Peroxone): The Role of Ozone Consumption by Dissolved Organic Matter. *Environmental Science & Technology* 44. 8248-8253.
- Poseidon (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. 58.
- Radjenović J., Godehardt M., Petrović M., Hein A., Farrell M., Jekel M. und Barcelo D. (2009). Evidencing Generation of Persistent Ozonation Products of Antibiotics Roxithromycin and Trimethoprim. *Environmental Science & Technology* 43. 6808-6815.
- Reemtsma T., Weiss S., Mueller J., Petrovic M., González S., Barcelo D., Ventura F. und Knepper T. P. (2006). Polar Pollutants Entry into the Water Cycle by Municipal Wastewater: A European Perspective. *Environmental Science & Technology* 40. 5451-5458.
- Reungoat J., Macova M., Escher B. I., Carswell S., Mueller J. F. und Keller J. (2010). Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration. *Water Research* 44. 625-637.
- Rice R. G., Evison L. M. und Robson C. M. (1981). Ozone Disinfection of Municipal Wastewater -- Current State-of-the-art. *Ozone: Science & Engineering: The Journal of the International Ozone Association* 3. 239 - 272.
- Richardson S. D., Thruston A. D., Caughran T. V., Chen P. H., Collette T. W., Floyd T. L., Schenck K. M., Lykins B. W., Sun G.-r. und Majetich G. (1999). Identification of New Ozone Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 33. 3368-3377.
- RICHTLINIE 2006/7/EG. (Richtlinie des europäischen Parlaments und Rates über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG). 15. Februar 2006.
- RICHTLINIE 2009/90/EG (Richtlinie der Kommission zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates). 31. Juli 2009.
- Routledge E. J., Sheahan D., Desbrow C., Brighty G. C., Waldock M. und Sumpter J. P. (1998). Identification of Estrogenic Chemicals in STW Effluent. 2. In Vivo Responses in Trout and Roach. *Environmental Science & Technology* 32. 1559-1565.
- Sakamoto H. und Hayatsu H. (1990). A Simple Method for Monitoring Mutagenicity of River Water. Mutagens in Yodo River System, Kyoto-Osaka. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 44. 521-528.

7 Literatur

- Schaar H., Knasmueller S., Ferk F., Misik M., Sommer R., Schürhagl R., Grillitsch B., Altmann D., Möstl E. und Kreuzinger N. (2011). KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser - Heranführung an den Stand der Technik. Endbericht TU Wien, Institut für Wassergüte.
- Schaar H., Kornfeind L., Winkler S., Saracevic E. und Kreuzinger N. (2013). Applying online UV/Vis-spectrometry for process control of an ozonation step for advanced wastewater treatment. *Water Practice & Technology* 8. 151-160.
- Schaar H. und Kreuzinger N. (2012). Trends in der weitergehenden Abwasserreinigung - Technologische Ansätze zur Entfernung organischer Spurenstoffe. *Wiener Mitteilungen* 226. 149-172.
- Schindler Wildhaber Y., Mestankova H., Schärer M., Schirmer K., Salhi E. und von Gunten U. (2015). Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75. 324-335.
- Schmidt T. C., Kowal S., Börgers A., Dopp E., Erger C., Gebhardt W., Gehrmann L., Hammers-Wirtz M., Herbst H., Kasper-Sonnenberg M., Linnemann V., Lutze H., Lyko S., Magdeburg A., Maus C., Portner C., Richard J. und Türk J. (2014). Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase 2“, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
- Schneider F., Ruhl A. S., Hübner U. und Jekel M. (2015). Removal of Residual Dissolved Ozone with Manganese Dioxide for Process Control with UV254. *Ozone Science and Engineering*.
- Schumacher J. (2006). Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Fakultät III - Prozesswissenschaften - TU Berlin.
- Schumacher J., Stoffregen A., Pi Y. Z. und Jekel M. (2004). Der Einsatz des Rct-Konzeptes zur Beschreibung der Oxidationsleistung von Ozon gegenüber Kläranlagenabläufen. *Vom Wasser* 102. 16-21.
- Snyder S. A. (2008). Occurrence, treatment, and toxicological relevance of EDCs and pharmaceuticals in water. *Ozone: Science & Engineering* 30. 65-69.
- Snyder S. A., Wert E. C., Rexing D. J., Zegers R. E. und Drury D. D. (2006). Ozone Oxidation of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals in Surface Water and Wastewater. *Ozone: Science and Engineering* 28. 445-460.
- Sommer R. und Cabaj A. (1993). Evaluation of the efficiency of a UV plant for drinking water disinfection. *Water Science and Technology* 27. 357-362.
- Sommer R., Cabaj A., Hirschmann G. und Haider T. (2008). Disinfection of drinking water by UV Irradiation_Basic principles - specific requirements - international implementations. *Ozone: Science & Engineering* 30. 43-48.
- Sommer R., Pribil W., Pfleger S., Haider T., Werderitsch M. und Gehriger P. (2004). Microbicidal efficacy of an advanced oxidation process using ozone/hydrogen peroxide in water treatment. *Wat. Sci. Tech.* 50. 159-164.
- Staehelin J. und Hoigne J. (1983). Reaktionsmechanismus und Kinetik des Ozonzerfalls in Wasser in Gegenwart organischer Stoffe. *Vom Wasser* 61. 337-348.
- Staehelin J. und Hoigne J. (1985). Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. *Environmental Science & Technology* 19. 1206-1213.
- Staehelin J. und Hoigné J. (1982). Decomposition of Ozone in Water: Rate of Initiation by Hydroxide Ions and Hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology* 16. 676-681.
- Stalter D., Magdeburg A. und Oehlmann J. (2010a). Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery. *Water Research* 44. 2610-2620.
- Stalter D., Magdeburg A., Wagner M. und Oehlmann J. (2011). Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity. *Water Research* 45. 1015-1024.
- Stalter D., Magdeburg A., Weil M., Knacker T. und Oehlmann J. (2010b). Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Research* 44. 439-448.

7 Literatur

- Stapf M., Miehe U., Lesjean B., Wiedemann B. und Jekel M. (2013). Vergleichende Untersuchungen von Steuerungs- konzepten für nachgeschaltete Ozonanlagen. Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen 16.10.2013, Fulda, DWA.
- Stapf M., Miehe U., Wiedemann B. und Jekel M. (2014). Comparison between different filter systems as a post treatment after tertiary ozonation. 5th International Slow Sand and Alternative Biological Filtration Conference. Nagoya, Japan, IWA.
- Stemmler K., Glod G. und von Gunten U. (2001). Oxidation of metal-diethylenetriamine-pentaacetate (DTPA) - complexes during drinking water ozonation. *Water Research* 35. 1877-1886.
- Streitwieser A. und Heathcock C. H. (1980). *Organische Chemie*. Weinheim, Verlag Chemie.
- Sumpter J. P. (2008). The ecotoxicology of hormonally-active micropollutants. *Wat. Sci. Tech.* 57. 125-130.
- Ternes T., Abbas A., Alexander J., Bollmann A., Coors A., Cornel P., Durmaz V., Zhang Y., Zhu H., Geißen S., Götz K., Knopp G., Lütke Eversloh C., Funke J., Krauss U., Mückter H., Szewzyk U., Niethammer M., Prasse C., Schneider I., Schwartz T., Seitz W., Schulte-Oehlmann U., Oehlmann J., Thaler S., Vorberg L., Weber M. und Wieland A. (2015). BMBF-Verbundprojekt TransRisk. Spurenstoffe und mehr: Blick in die Welt der Transformationsprodukte. SchussenAktivPlus, 22.-23.4.2015, Langenargen.
- Ternes T. A. (1998). Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Wat. Res.* 32. 3245-3260.
- Ternes T. A., Stüber J., Herrmann N., McDowell D., Ried A., Kampmann M. und Teiser B. (2003). Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? *Wat. Res.* 37. 1976-1982.
- Thomann M. (2015). Praxisbeispiel Ozonung - ARA Neugut. VSA Tagung "Elimination von Mikroverunreinigungen", 12. März 2015, Zürich.
- Thomann M., Obrecht J., Moser R. und Hug T. (2015). Dimensionierungswassermenge und Redundanzen von Stufen zur Elimination von Mikroverunreinigungen - Schlussbericht. Eine Studie im Auftrag des VSA. VSA. Liestal.
- Tice R. R., Agurell E., Anderson D., Burlinson B., Hartmann A., Kobayashi H., Miyamae Y., Rojas E., Ryu J. C. und Sasaki Y. F. (2000). Single cell gel/comet assay: Guidelines for in vitro and in vivo genetic toxicology testing. *Environmental and Molecular Mutagenesis* 35. 206-221.
- Trambarulo R., Ghosh S. N., C. A. Burrus J. und Gordy W. (1953). The Molecular Structure, Dipole Moment, and g Factor of Ozone from Its Microwave Spectrum. *The Journal of Chemical Physics* 21. 851-855.
- Türk J., Dazio M., Dinkel F., Ebben T., Hassani V., Herbst H., Hochstrat R., Matheja A., Montag D., Remmler F., Schaefer S., Schramm E., Vogt M., Werbeck N., Wermter P. und Wintgens T. (2013). Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben „Volkswirtschaftlicher Nutzen der Ertüchtigung kommunaler Kläranlagen zur Elimination von organischen Spurenstoffen, Arzneimitteln, Industriechemikalien, bakteriologisch relevanten Keimen und Viren (TP 9)". Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein- Westfalen (MKULNV). 432.
- Tyrrell S. A., Rippey S. R. und Watkins W. D. (1995). Inactivation of bacterial and viral indicators in secondary sewage effluents, using chlorine and ozone. *Water Research* 29. 2483-2490.
- Überreiter E., Lenz K., Windhofer G. und Zieritz I. (2012). Kommunale Abwasserrichtlinie der EU – 91/271/EWG, Österreichischer Bericht 2012. U. u. W. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Sektion VII.
- Umweltbundesamt (2015). UBA-Positionspapier Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern. Vierte Reinigungsstufe für weniger Einträge. Umweltbundesamt.
- van der Linden S. C., Heringa M. B., Man H.-Y., Sonneveld E., Puijker L. M., Brouwer A. und van der Burg B. (2008). Detection of Multiple Hormonal Activities in Wastewater Effluents and Surface Water, Using a Panel of Steroid Receptor CALUX Bioassays. *Environmental Science & Technology* 42. 5814-5820.
- von Gunten U. (2003a). Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research* 37. 1443-1487.
- von Gunten U. (2003b). Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodid or chlorine. *Water Research* 37. 1469-1487.

7 Literatur

- von Gunten U. und Hoigne J. (1994). Bromate Formation during Ozonization of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environmental Science & Technology* 28. 1234-1242.
- von Gunten U. und Pinkernell U. (2000). Ozonation of bromide-containing drinking waters: a delicate balance between disinfection and bromated formation. *Wat. Sci. Tech.* 41. 53-59.
- von Gunten U., Schindler Wildhaber Y., Mestankova H., Sahli L., Schirmer K., Schärer M. und Wunderlin P. (2015). Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. VSA-Fachtagung "Elimination von Mikroverunreinigungen", 11.11.2015, Bern, VSA.
- von Sonntag C. (2007). The basics of oxidants in water treatment. Part A: OH radical reactions. *Wat. Sci. Tech.* 55. 19-23.
- von Sonntag C. und von Gunten U. (2012). Chemistry of ozone in water and wastewater treatment - from basic principles to applications. London, New York, IWA Publishing.
- Wandl G. (2008). Zweistufige Belebungsanlagen im praktischen Betrieb am Beispiel der HKA Wien. *Wiener Mitteilungen* 208. 135-158.
- Weishaar J. L., Aiken G. R., Bergamaschi B. A., Fram M. S., Fujii R. und Mopper K. (2003). Evaluation of Specific Ultraviolet Absorbance as an Indicator of the Chemical Composition and Reactivity of Dissolved Organic Carbon. *Environmental Science & Technology* 37. 4702-4708.
- Weiss S., Jakobs J. und Reemtsma T. (2006). Discharge of Three Benzotriazole Corrosion Inhibitors with Municipal Wastewater and Improvements by Membrane Bioreactor Treatment and Ozonation – *Environmental Science & Technology* 40. 7193-7199.
- Wert E. C., Rosario-Ortiz F. L., Drury D. D. und Snyder S. A. (2007). Formation of oxidation byproducts from ozonation of wastewater. *Water Research* 41. 1481-1490.
- Wert E. C., Rosario-Ortiz F. L. und Snyder A. S. (2009a). Effect of ozone exposure on the oxidation of trace organic contaminants in wastewater. *Wat. Res.* 43. 1005-1014.
- Wert E. C., Rosario-Ortiz F. L. und Snyder S. A. (2009b). Using Ultraviolet Absorbance and Color To Assess Pharmaceutical Oxidation during Ozonation of Wastewater. *Environmental Science & Technology* 43. 4858-4863.
- Westerhoff P., Yoon Y., Snyder S. und Wert E. (2005). Fate of Endocrine-Disruptor, Pharmaceutical, and Personal Care Product Chemicals during Simulated Drinking Water Treatment Processes. *Environmental Science & Technology* 39. 6649.
- WHO. (Guidelines for drinking-water quality, fourth edition).
- Wittmer A., Heisele A., McArdell C. S., Böhler M., Longree P. und Siegrist H. (2015). Decreased UV absorbance as an indicator of micropollutant removal efficiency in wastewater treated with ozone. *Water Science and Technology* 71. 980-985.
- Wittmer A., Ramisberger M., Böhler M., Heisele A., Siegrist H., Hollender J., Mc Ardell C. und Longrée P. (2013). UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung - Labor- und halbtechnische Pilotversuche - Schlussbericht, eawag.
- Wunderlin P., Cho R. und Abegglen C. (2015) "Newsletter Nr 6 der Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen"."
- Xu P., Janex M.-L., Savoye P., Cockx A. und Lazarova V. (2002). Wastewater disinfection by ozone: main parameters for process design. *Water Research* 36. 1043-1055.
- Zimmermann S. G. (2011). Enhanced wastewater treatment by ozone and ferrate: Kinetics, transformation products and full-scale ozonation
- Zimmermann S. G., Wittenwiler M., Hollender J., Krauss M., Ort C., Siegrist H. und von Gunten U. (2011). Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Research* 45. 605-617.

8 Anhang

8 Anhang

Tabelle 28 Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ozon und $\cdot\text{OH}$

Spurenstoffe	$k_{\text{O}_3, \text{pH}7}$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	$k_{\cdot\text{OH}}$ $\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$	Reaktivität mit O_3	reaktive funktionelle Gruppe
Bisphenol A	$7 \times 10^5, \text{a}$	10×10^9	hoch	Phenol
Carbamazepin	$3 \times 10^5, \text{b}$	$8,8 \times 10^9, \text{b}$	hoch	olefinische Doppelbindung
Diclofenac	$1 \times 10^6, \text{b}$	$7,5 \times 10^9, \text{b}$	hoch	Anilin (Benzol mit Aminogr.)
Erythromycin	$7,9 \times 10^4, \text{c}$	$\sim 5 \times 10^9, \text{c}$	hoch	tertiäres Amin
Estron	$1,8 \times 10^6, \text{a}$	k.A.	hoch	Phenol
Estradiol	$1,7 \times 10^6, \text{a}$	k.A.	hoch	Phenol
17 α -Ethinylestradiol	$1,6 \times 10^6, \text{a}$	$9,8 \times 10^9, \text{b}$	hoch	Phenol
4-Nonylphenol techn.	$3,9 \times 10^4, \text{d}$	$1,1 \times 10^{10}, \text{i}$		Phenol
Octylphenol	$4,3 \times 10^4, \text{d}$	$1,4 \times 10^{10}, \text{i}$		Phenol
Roxithromycin	$6,3 \times 10^4, \text{e}$	$5,4 \times 10^9, \text{e}$	hoch	tertiäres Amin
Sulfamethoxazol	$5,5 \times 10^5, \text{e}$	$5,5 \times 10^9, \text{b}$	hoch	Anilin (Benzol mit Aminogr.)
Trimethoprim	$4,1 \times 10^5, \text{e}$	$6,9 \times 10^9, \text{e}$	hoch	Diaminopyrimidinring/ Anisol*
1H-Benzotriazol	$2,4 \times 10^2, \text{c}$	$7,6 \times 10^9, \text{c}$	mittel	aromatischer Ring
Bezafibrat	$5,9 \times 10^2, \text{b}$	$7,4 \times 10^9, \text{b}$	mittel	aromatischer Ring
Galaxolid	$1,4 \times 10^2, \text{f}$	$5 \times 10^9, \text{f}$	mittel	aromatischer Ring
Diuron	$1,7 \times 10^1, \text{g}$	$6,6 \times 10^9, \text{g}$	resistent	
Ibuprofen	$9,6^{\text{b}}$	$7,4 \times 10^9, \text{b}$	resistent	
Tonalid	8^{f}	$5 \times 10^9, \text{f}$	resistent	
Diazepam	$<0,8^{\text{b}}$	$7,2 \times 10^9, \text{b}$	resistent	
Iopromid	$<0,8^{\text{b}}$	$3,3 \times 10^9, \text{b}$	resistent	
Tri-n-butylphosphat	$<2^{\text{h}}$	$(2,8 \pm 0,8) \times 10^9, \text{h}$	resistent	

a Deborde et al. (2005), b Huber et al. (2003), c Lee et al. (2014), d Ning et al. (2007a), e Dodd et al. (2006), f Nöthe et al. (2007), g Benitez et al. (2007), h Pocostales et al. (2010), i Ning et al. (2007b),

8 Anhang

Tabelle 29 Prozessparameter der Ozonung (Gasvolumenstrom: $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$)

Datum	Z_{spez} g O_3 g ⁻¹ DOC	Ozon- Produktgas g Nm ⁻³	Ozon- Offgas R1 g Nm ⁻³	Ozon- Eintrag ** mg L ⁻¹	O_3 -R1 Ab mg L ⁻¹	O_3 -R2 Ab mg L ⁻¹	Q_{zu} m ³ h ⁻¹	HRT min
25.09.2008	0,9	138,3	53	7,0	0,22	0,0	30,5	19,7
30.09.2008	1,1	153,0	55	7,5	0,91	0,0	32,5	18,5
24.02.2009	0,6 */0,7	102,6	38	5,0	0,9	0,2 */0,0	32,5	18,5
14.07.2009	0,8	86,7	20	4,7	0,11	0,0	35,5	16,9
03.12.2009	0,7	99,3	24	5,2	k.A.	k.A.	36,2	16,6
07.12.2009	0,7	97,4	23	5,1	0,23	0,0	36,2	16,6
11.12.2009	0,7	88,3	21	4,8	0,25	0,0	35,1	17,1
14.12.2009	0,6	90,6	20	4,9	0,18	0,0	35,7	16,8
18.12.2009	0,6	94,6	21	5,1	0,05	k.A.	36,2	16,6

* um negative Auswirkungen der Dosierung von Testsubstanzen für die Untersuchung der Inaktivierung auf die Ergebnisse der (Öko-)/Toxizität auszuschließen, wurden die Messkampagnen zeitlich versetzt und es ergaben sich unterschiedliche Z_{spez} durch Auftreten von Restozon im Ablauf der Pilotanlage, s. O_3 -R2
k.A.: keine Angabe, da keine Messung

Tabelle 30 Teil 1 der Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter

Kurzbezeichnung	Beschreibung
Arzneimittel wässrig (LC-MS)	• Zugabe von Surrogatstandards • Einstellen eines Probenaliquots auf sauren bzw. neutralen pH-Wert mit NaAc/HAc • Anreicherung der Analyten mittels Festphasenextraktion • Elution mit saurem Methanol • Lösungsmittelwechsel zu Acetonitril/Wasser bzw. Methanol/Wasser • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
Benzotriazole wässrig	• Zugabe eines Surrogatstandards • Anreicherung mittels Festphasenextraktion an Oasis HLB-Kartuschen • Einengung des Extraktionsmittels • Lösungsmitteltausch • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) (nicht akkreditiert)
Estrogene Steroide wässrig	• Einstellen des pH-Wertes auf pH <5 • Zugabe von deuterierten Surrogatstandards • Festphasenextraktion mittels Atrace oder Baker Spe an RP-Festphasensäulchen • Einengen des Extraktionsmittels • Lösungsmitteltausch • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
Naphthalinsulfonate wässrig	• Zugabe eines Surrogatstandards • Ionenpaarextraktion mittels Atrace oder Baker Spe an RP-Festphasensäulchen • Einengen des Extraktionsmittels • Lösungsmitteltausch • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
NP, BPA, OP wässrig	• Zugabe eines deuterierten Surrogatmischstandards • Anreicherung der Analyten mittels Festphasenextraktion • Elution mit Aceton und Gemisch aus t-Methylbutylether/MeOH • Einengung des Extraktionsmittels • Lösungsmittelwechsel auf Acetonitril • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)

8 Anhang

Tabelle 31 Teil 2 der Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter

Trisphosphate wässrig	• Zugabe eines deuterierten Surrogatstandards • Trocknung über geglühtem Natriumsulfat • Einengung des Extraktionsmittels mittels Vakuumkonzentrator • Lösungsmittelaustausch auf Acetonitril • Bestimmung mittels Flüssigchromatographie-Massenspektrometrie (LC-MS/MS)
Arzneimittel (Ab)Wasser GC-MS)	• Anreicherung der angesäuerten Wasserprobe an C18-Festphasensäulchen • Derivatisierung mit Diazomethan • Reinigung über Kieselgel • Bestimmung mittels GC-MS • Quantifizierung nach der externen Standardmethode unter Zugabe eines Injektionsstandards und Wiederfindungskorrektur über Surrogatstandards (nicht akkreditiert)
Komplexbildner Abwasser	Bestimmung von Komplexbildnern mittels GC-MS nach DIN EN ISO 16588
Zinnorganika Wasser	Bestimmung von Organozinnverbindungen mittels GC-MS, Basisnorm DIN EN ISO 17353

8 Anhang

Tabelle 32 CAS-Nr., Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) der analysierten Spurenstoffe, gegliedert nach Stoffgruppen

Spurenstoff	Abk	CAS	Einheit	BG	NG
Diclofenac	DCF	15307-86-5	ng/L	20	10
Ibuprofen	IBP	15687-27-1	ng/L	20	10
Erythromycin	ERY	114-07-8	ng/L	20	10
Roxithromycin	ROX	80214-83-1	ng/L	20	10
Sulfamethoxazol	SMZ	723-46-6	ng/L	20	10
Trimethoprim	TMP	738-70-5	ng/L	20	10
Carbamazepin	CBZ	298-46-4	ng/L	2	1
Bezafibrat	BZF	41859-67-0	ng/L	20	10
Diazepam	DZP	439-14-5	ng/L	2	1
Iopromid	IPM	73334-07-3	ng/L	20	10
Estradiol	E2	50-28-2	ng/L	2,8/2,4 ^c	1,5/1,2 ^c
Estriol	E3	50-27-1	ng/L	7,3/6,1 ^c	3,7/3,1 ^c
Estron	E1	53-16-7	ng/L	1,5/1,1 ^c	0,8/0,56 ^c
17 α -Ethinylestradiol	EE2	57-63-6	ng/L	4,3/3,1 ^c	2,1/1,5 ^c
Bisphenol A	BPA	80-05-7	ng/L	20/15 ^a	10/7,5 ^a
4-Nonylphenol techn.	NP	25154-52-3	ng/L	20/30 ^b	10/15 ^b
Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO	20427-84-3	ng/L	40	20
Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO	104-35-8	ng/L	60	30
Octylphenol	OP	1806-26-4	ng/L	20/30 ^a	10/15 ^a
Tetrabutylzinn	-	1461-25-2	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Tributylzinn-Kation	TBT	56573-85-4	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Triphenylzinn-Kation	TPT	668-34-8	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Dibutylzinn-Kation	DBT	1002-53-5	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Diphenylzinn-Kation	DPT	1135-99-5	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Diethylentriaminpentaacetat	DTPA	14047-41-7	μ g/L	5	2,5
Ethylendiamintetraacetat	EDTA	60-00-4	μ g/L	1	0,5
Nitriloessigsäure	NTA	139-13-9	μ g/L	1	0,5
1,3-Propylendiamintetraacetat	1,3 PDTA	1939-36-2	μ g/L	1	0,5
Galaxolid	HHCB	1222-05-5	ng/L	40	20
Tonalid	AHTN	1506-02-1	ng/L	40	20
Diuron	DIU	330-54-1	ng/L	2,9	1,5
Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	78-51-3	ng/L	7,8	3,6
Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP	13674-87-8	ng/L	19	9,3
Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP	115-96-8	ng/L	130	63
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP	13674-84-5	ng/L	5,5	2,8
Trikresylphosphat	TKP	1330-78-5	ng/L	7,7	3,8
Triethylphosphat	TEP	78-40-4	ng/L	7,1	3,5
Tri-n-butylphosphat	TBP	126-73-8	ng/L	84	42
Triphenylphosphat	TPP	115-86-6	ng/L	16	8
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	78-42-2	ng/L	29	7,9
1,3,6-Naphthalintrisulfonat	1,3,6 NTS	-	μ g/L	0,6	0,3
1,5-Naphthalindisulfonat	1,5 NDS	1655-29-4	μ g/L	0,12	0,06
1,6-Naphthalindisulfonat	1,6 NDS	1655-43-2	μ g/L	0,08	0,04
1-Naphthalinsulfonat	1 NS	85-47-2	μ g/L	0,18	0,09
2,6-Naphthalindisulfonat	2,6 NDS	1655-45-4	μ g/L	0,06	0,03
2-Naphthalinsulfonat	2 NS	120-18-3	μ g/L	0,08	0,04
1H-Benzotriazol	1H-BT	95-14-7	ng/L	15	4,1
4-Tolyltriazol	4-TT	29878-31-7	ng/L	8,3	2,3
5-Tolyltriazol	5-TT	136-85-6	ng/L	13	3,5

a,b,c abweichende BG/NG während Messkampagne 1 (30.09.2008), 2 (24.02.2009) bzw. 3 (14.07.2009)

8 Anhang

Tabelle 33 *Verfahrensbeschreibung zum Grünalgen-Vermehrungshemmtest*

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Pseudokirchneriella subcapitata
Synonyme	Selenastrum capricornutum, Raphidocelis subcapitata
Herkunft	MicroBiotests Inc. Gent, ALGALTOXKIT F™
Ruhestadium	Algen immobilisiert in inerter Matrix („algal beads“)
Testorganismen zu Expositionsbeginn	Algendichte $1 \cdot 10^4 \text{ mL}^{-1}$
Verfahrensrichtlinien	DIN EN ISO 8692 Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen (ISO 8692:2004); Deutsche Fassung EN ISO 8692:2004 - 2005-01 OECD (1984): OECD Chemicals Testing Guidelines. Section 2: Effects on Biotic Systems. 201 Algal Growth Inhibition Test. EC (1992): EC – Testing Methods Annex V - Part C: Ecotoxicity C.1-C.8. C3: Algal Inhibition Test: Directive 92/69/EEC, Official Journal L 383 A 1992, ATP 17th.
Testtyp	Chronisch, subletal, Süßwasser, Phytoplankton
Expositionsdauer	72 h
Wirkkriterium	Hemmung der Zellvermehrung
Ermittlung	Messung der Algenkonzentration bei Expositionsbeginn sowie nach 24, 48 und 72 Stunden nach Expositionsbeginn als optische Dichte bei einer Wellenlänge von 670 nm mit einem Filterphotometer (Jenway 6062 Long Cell Colorimeter; Direktmessung in den Testgefäßen).
Testgefäß	10 cm Photometerküvette (10 cm „long cells“).
Volumen Testmedium je Gefäß	25 ml
Abstufung der Konzentrationsstufen	Ganzzahlige Volumenverhältnisse
Anzahl paralleler Replikationen	3 je Behandlung
Verdünnungsmedium	Algenkulturmedium nach OECD Guideline 201
Beleuchtung	3000-4000 Lux an der Küvettenunterseite (Dauerlicht)
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	$23^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$
pH – Wert in der Kontrollgruppe	Anstieg um maximal 1,5
Wachstumsrate in der Kontrollgruppe	67-fache Erhöhung der anfänglichen Zellzahl
Referenz-Testsubstanz	Kaliumdichromat
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	72 h - EBC50 = $0,36 \text{ mg L}^{-1}$

8 Anhang

Tabelle 34 Verfahrensbeschreibung zum Daphnien-Immobilisationstest

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Daphnia magna; Crustacea (Krebstiere)
Herkunft	MicroBiotests Inc. Gent, DAPHTOXKIT F™ MAGNA
Ruhestadium	Dauereier (Ehippien)
Testorganismen zu Expositionsbeginn	Zum Schlupf der Jungtiere aus den Dauereiern wurden diese für 72 -78 h bei 20-22°C und unter Dauerbeleuchtung (6000 Lux) in standardisiertem Medium inkubiert. Der Testansatz erfolgte mit frisch geschlüpften, maximal 24 Stunden alten Jungtieren, denen unmittelbar vor Expositionsbeginn für die Dauer von zwei Stunden eine Algensuspension (Spirulina) als Futter zur Verfügung gestellt worden war.
Verfahrensrichtlinien	DIN (1982): DIN 38412-11 Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L) - Bestimmung der Wirkung von Wasserinhaltsstoffen auf Kleinkrebse (Daphnien-Kurzzeittest) (L 11) - 1982-10-01 OECD (1984): OECD Chemicals Testing Guidelines. Section 2: Effects on Biotic Systems. 202 Daphnia sp., Acute Immobilisation Test. EC (1992): EC – Testing Methods Annex V - Part C: Ecotoxicity C.1-C.8. C.2: Acute toxicity for Daphnia: Directive 92/69/EEC, Official Journal L 383 A 1992 ATP 17th.
Testtyp	Akut, letal, Süßwasser Zooplankton
Anzahl der Testorganismen zu Expositionsbeginn	5 je Testgefäß 20 je Behandlung
Expositionsdauer	48 h
Wirkkriterium	Mortalität als Immobilisation
Ermittlung	Zählung der immobilen Testorganismen pro Testgefäß nach 24 und 48 Stunden auf einem Leuchttisch.
Testgefäß	Mikrotiter-Platte
Volumen Testmedium je Gefäß	10 ml
Parallelreplikationen	4 je Behandlung
Verdünnungsmedium	Daphnienkulturmedium nach EN/ ISO 6341
Medientausch	keiner
Beleuchtung	keine (dunkel)
Futter während der Exposition	keines
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	20°C ± 1 °C
Sauerstoffkonzentration	≥ 2 mg L ⁻¹ O ₂
Immobilisation in der Kontrollgruppe	< 10 %
Referenz-Testsubstanz	Kaliumdichromat
Sensibilität gegenüber Kaliumdichromat	48h-EC50 = 0,81 mg L ⁻¹

8 Anhang

Tabelle 35 *Verfahrensbeschreibung zum Fischeitest*

Allgemeine Versuchsbedingungen	
Prüforganismen	Danio rerio, Eier; Teleostei, Cyprinidae (Karpfenfische)
Synonyme	Brachydanio rerio
Herkunft	Aquatische Ökotoxikologie Veterinärmedizinische Universität Wien
Testorganismen zu Expositionsbeginn	Befruchtete Eier (ab 4 Zell Stadium eindeutig als solche definiert) werden spätestens 60 min nach Eiablage in das Testmedium eingesetzt.
Verfahrensrichtlinien	DIN 38415-6: 2003-08: Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen. OECD Guideline, Fish Embryo Toxicity (FET) Test (Draft Guideline 30.5.2006, 1 st Version).
Testtyp	Akut, letal Süßwasser Fischembryonen
Anzahl der Testorganismen zu Expositionsbeginn	1 je Testgefäß 10 je Behandlung
Expositionsdauer	48 h
Wirkkriterium	Mortalität nach 4 toxikologischen Endpunkten: Koagulation, Somitenanlage, Herzschlag, Ablösung des Schwanzes vom Dotter
Ermittlung	Zählung der toten Embryonen nach 48 Stunden unter einem Auflicht-Stereomikroskop bei 12 bis 25 -facher Vergrößerung auf einem Leuchttisch.
Testgefäß	Mikrotiter-Platte
Volumen Testmedium je Gefäß	2 ml
Anzahl Parallelreplikationen	10 je Behandlung
Verdünnungsmedium	DIN EN ISO 7346-3
Medientausch	keiner
Beleuchtung	keine (dunkel)
Gültigkeitskriterien	
Temperatur	26°C ± 1 °C
O ₂ -Konzentration	≥ 4 mg L ⁻¹ O ₂
pH-Wert	6.8-8 in der Kontrolle (OECD 2006); Testdurchführung ohne pH-Wert Adjustierung
Befruchtungsrate (geschätzt)	> 50 %
Mortalität in der Kontrollgruppe	≤ 10 %
Referenz-Testsubstanz	3,4- Dichloranilin (3,4- DCA)
Positivkontrolle mit 3,4- DCA [3,7 mg L ⁻¹]	> 10 % Effekt
Sensibilität gegenüber 3,4- Dichloranilin	48h-EC50 = 3,31 mg L ⁻¹

8 Anhang

Tabelle 36 Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage

Spurenstoff	Abk	Einheit	Messkampagne		
			1	2	3
Diclofenac	DCF	ng/L	2300	970	2000
Ibuprofen	IBP	ng/L	<10	31	<20
Erythromycin	ERY	ng/L	170	170	210
Roxithromycin	ROX	ng/L	160	27	<20
Sulfamethoxazol	SMZ	ng/L	140	73	100
Trimethoprim	TMP	ng/L	320	240	150
Carbamazepin	CBZ	ng/L	900	500	900
Bezafibrat	BZF	ng/L	1500	1600	1500
Diazepam	DZP	ng/L	7	6,8	7,1
Iopromid	IPM	ng/L	n.a.	n.a.	730
Estradiol	E2	ng/L	<1,5	<1,5	<1,2
Estriol	E3	ng/L	<3,7	<7,3	<3,1
Estron	E1	ng/L	1,6	2	<1,1
Ethinylestradiol	EE2	ng/L	7,4	<4,3	<1,5
Bisphenol A	BPA	ng/L	36	400	73
4-Nonylphenol techn.	NP	ng/L	210	65	93
Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO	ng/L	49	120	<40
Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO	ng/L	<30	96	<60
Octylphenol	OP	ng/L	<15	38	30
Tetrabutylzinn	-	ng/L	<0,1	<4	<0,1
Tributylzinn-Kation	TBT	ng/L	<0,2	<4	0,32
Triphenylzinn-Kation	TPT	ng/L	<0,1	<4	<0,1
Dibutylzinn-Kation	DBT	ng/L	3,8	<4	1,3
Diphenylzinn-Kation	DPT	ng/L	0,4	<4	<0,1
Diethylentriaminpentaacetat*	DTPA	µg/L	8,4	10	<5
Ethylendiamintetraacetat*	EDTA	µg/L	140	100	140
Nitriloessigsäure*	NTA	µg/L	8	11	16
1,3-Propylendiamintetraacetat*	1,3 PDTA	µg/L	<0,5	<0,5	<0,5
Galaxolid	HHCB	ng/L	n.a.	n.a.	1200
Tonalid	AHTN	ng/L	n.a.	n.a.	170
Diuron	DIU	ng/L	n.a.	n.a.	49
Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	ng/L	19	n.a.	n.a.
Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP	ng/L	120	n.a.	n.a.
Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP	ng/L	<63	n.a.	n.a.
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP	ng/L	94	n.a.	n.a.
Trikresylphosphat	TKP	ng/L	<3,8	n.a.	n.a.
Triethylphosphat	TEP	ng/L	57	n.a.	n.a.
Tri-n-butylphosphat	TBP	ng/L	330	n.a.	n.a.
Triphenylphosphat	TPP	ng/L	<8	n.a.	n.a.
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	ng/L	<7,9	n.a.	n.a.
1,3,6-Naphthalintrisulfonat	1,3,6 NTS	µg/L	<0,3	n.a.	n.a.
1,5-Naphthalindisulfonat	1,5 NDS	µg/L	0,18	n.a.	n.a.
1,6-Naphthalindisulfonat	1,6 NDS	µg/L	0,52	n.a.	n.a.
1-Naphthalinsulfonat	1 NS	µg/L	<0,09	n.a.	n.a.
2,6-Naphthalindisulfonat	2,6 NDS	µg/L	0,1	n.a.	n.a.
2-Naphthalinsulfonat	2 NS	µg/L	0,64	n.a.	n.a.
1H-Benzotriazol	1H-BT	ng/L	6400	n.a.	n.a.
4-Tolyltriazol	4-TT	ng/L	3000	n.a.	n.a.
5-Tolyltriazol	5-TT	ng/L	3300	n.a.	n.a.

Messkampagne 1 (30.09.2008), 2 (24.02.2009), 2 (14.07.2009)

8 Anhang

Tabelle 37 Konzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren und erreichte Entfernung, gegliedert nach Stoffgruppen

Abk		0,65 g O ₃ /g DOC				0,81 g O ₃ /g DOC				1,08 g O ₃ /g DOC			
		R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2	R1	R2
		% Entfernung				% Entfernung				% Entfernung			
DCF	ng/L	25	<10	97	>99	<10	<10	>99,5	>99,5	<20	<10	>99,1	>99,6
IBP	ng/L	<20	<20	>36	>36	<20	<10			<10	<10		
ERY	ng/L	<20	<20	>88	>88	<10	<10	>95	>95	52	40	69,4	76
ROX	ng/L	<10	<10	>63	>63	<10	<10			<10	<10	>93,8	>93,8
SMZ	ng/L	<10	<10	>86	>86	<10	<10	>90	>90	<10	<10	>92,9	>92,9
TMP	ng/L	<10	<10	>96	>96	<10	<10	>93	>93	<10	<10	>96,9	>96,9
CBZ	ng/L	2,1	<2	99,6	>99,6	5,4	3,8	99	99,6	<1	<1	>99,9	>99,9
BZF	ng/L	510	310	68	81	330	360	78	76	250	200	83,3	87
DZP	ng/L	2,4	2,8	65	59	3	3,6	58	49	<2	<2	>71,4	>71,4
IPM	ng/L	n.a.	n.a.			230	310	68	58	n.a.	n.a.		
E2	ng/L	<1,5	<1,5			<1,2	<1,2			<1,5	<1,5		
E3	ng/L	<3,7	<3,7			<3,1	<3,1			<3,7	<3,7		
E1	ng/L	<0,8	<0,8	>60	>60	<0,56	<0,56			<0,8	<0,8	>50	>50
EE2	ng/L	<2,1	<2,1			<1,5	<1,5			<2,1	<2,1	>71,6	>71,6
BPA	ng/L	<10	<10	>98	>98	<10	<10	>86	>86	<7,5	<15	>79,2	>58,3
NP	ng/L	<30	32	>54	51	64	48	31	48	100	110	52,4	48
OP	ng/L	<20	<20	>47	>47	36	34	-20	-13	<15	<15		
-	ng/L	<4	<4			<0,1	<0,1			<0,1	<0,1		
TBT	ng/L	<4	<4			<0,2	<0,1	>38	>69	<0,1	<0,1		
TPT	ng/L	<4	<4			<0,1	<0,1			<0,1	<0,1		
DBT	ng/L	<4	<4			0,98	0,69	25	47	1,8	26	52,6	-584
DPT	ng/L	<4	<4			<0,1	<0,1			0,24	<0,2	40,0	>50
DTPA	µg/L	<5	<5	>50	>50	<2,5	<5			<2,5	<2,5	>70,2	>70,2
EDTA	µg/L	67	71	33	29	87	98	38	30	83	66	40,7	53
NTA	µg/L	3,7	9,9	66	10	16	15	0	6	10	4,6	-25,0	43
1,3 PDTA	µg/L	<0,5	<0,5			<0,5	<0,5			<0,5	<0,5		
HHCB	ng/L	n.a.	n.a.			270	300	78	75	n.a.	n.a.		
AHTN	ng/L	n.a.	n.a.			61	74	64	56	n.a.	n.a.		
DIU	ng/L	n.a.	n.a.			11	10	78	80	n.a.	n.a.		
TBoEP	ng/L									17	27	10,5	-42
TDCPP	ng/L									130	120	-8,3	0
TCEP	ng/L									<63	<63		
TCPP	ng/L									110	110	-17,0	-17
TKP	ng/L									<3,8	<3,8		
TEP	ng/L									66	69	-15,8	-21
TBP	ng/L									130	97	60,6	71
TPP	ng/L									<16	<16		
TEHP	ng/L									<7,9	<7,9		
1,3,6 NTS	µg/L									<0,3	<0,3		
1,5 NDS	µg/L									<0,06	<0,06	>66,7	>66,7
1,6 NDS	µg/L									0,1	0,12	80,8	77
1 NS	µg/L									<0,09	<0,09		
2,6 NDS	µg/L									<0,03	<0,03	>70	>70
2 NS	µg/L									0,082	0,092	87,2	86
1H-BT	ng/L									1200	1100	81,3	83
4-TT	ng/L									230	210	92,3	93
5-TT	ng/L									300	270	90,9	92

8 Anhang

Tabelle 38 Anzahl der revertanten Zellen ohne Aufkonzentrierung der Proben

Probe	Dosis [µL pro Platte]	ohne Aktivierung			mit Aktivierung		
		TA 98	TA 100	TA 102	TA 98	TA 100	TA 102
Negativ- kontrolle	-	20,3±4,9	110,7±2,1	251,7±23,6	25,7±6,8	134,0±11,5	321,0±39,4
In	100	22,0± 2,0	116,7±5,7	269,7±15,1	26,0±2,0	114,0±7,9	300,3±5,0
	200	24,3±3,1	114,3±1,5	284,3±9,0	26,3±1,5	126,7±3,8	328,3±15,3
	500	23,0±3,6	112,7±19,6	319,0±66,8	31,7±1,5	141,3±8,4	419,0±24,4
Ab-R1	100	21,7±4,0	113,0±2,6	272,7±6,8	26,3±2,5	124,0±5,6	315,3±16,9
	200	23,7±2,5	114,7±9,1	282,7±7,6	25,7±2,5	122,3±6,0	326,7±16,8
	500	21,7±4,4	111,0±9,6	277,7±32,1	29,7±2,3	132,7±5,5	395,3±53,5
Ab-R2	100	23,7±3,1	121,7±4,2	280,3±5,5	23,7±2,5	125,3±3,2	310,3±12,9
	200	26,3±6,4	122,0±4,6	284,0±15,1	28,0±1,0	124,7±2,1	333,7±11,0
	500	21,0±4,4	140,0±33,8	278,0±36,5	30,0±2,0	122,3±6,7	429,7±13,3
Positiv- kontrolle	-	983±161*	1023±191*	2409±396*	1489±190*	1883±539*	1481±185*

* signifikanter Anstieg = Verdoppelung gemäß 2-fold rule

Tabelle 39 Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und neutraler Elution
($Z_{spez} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$)

Probe	- S9		+ S9	
(100 µL/Platte) ¹	TA 98	TA 100	TA 98	TA 100
Negativkontrolle	21,0 ±5,6	139,3 ±25,1	27,3 ±2,5	110,0±6,6
In	21,3 ±1,5	131,7 ±4,7	18,3 ±2,1	104,3±4,0
Ab-R1	21,3 ±4,7	152,0 ±6,1	33,0 ±7,2	113,7±14,0
Ab-R2	20,3 ±2,5	124,3 ±9,5	21,7 ±1,5	111,0±6,9
Positivkontrolle	1733 ±67*	1064 ±201*	1523±46*	1699±135*

* signifikanter Anstieg = Verdoppelung gemäß 2-fold rule

¹ Dosisäquivalent, entspricht 200 mL Probe ohne Anreicherung

8 Anhang

Tabelle 40 Ergebnisse des Ames-Tests mit Extrakt von Blue Rayon mit und ohne Aktivierung (S9)

Probe	Dosis [g E ¹ pro Platte]	TA 98		YG1024	
		-S9	+S9	-S9	+S9
Negativkontrolle	-	18,3±1,5	30,3±4,0	16,7±1,2	28,7±4,2
In	0,025	17,7±1,5	31,3±2,5	17,3±3,5	41,7±4,0
	0,05	17,3±3,8	42,3±3,2	22,3±4,5	35,7±3,1
	0,1	22,3±4,2	38,3±4,9	18,7±3,1	42,7±5,1
	0,025	20,0±4,6	25,0±7,9	20,0±4,6	28,0±3,0
Ab-R2	0,05	20,0±3,5	27,7±4,0	22,3±2,1	27,0±2,6
	0,1	26,3±4,0	31,0±5,0	18,3±1,2	37,7±8,6
Positivkontrolle	-	1477±261*	1413±168*	1734±372*	1529±364*

¹ E...Grammäquivalent von Blue Rayon

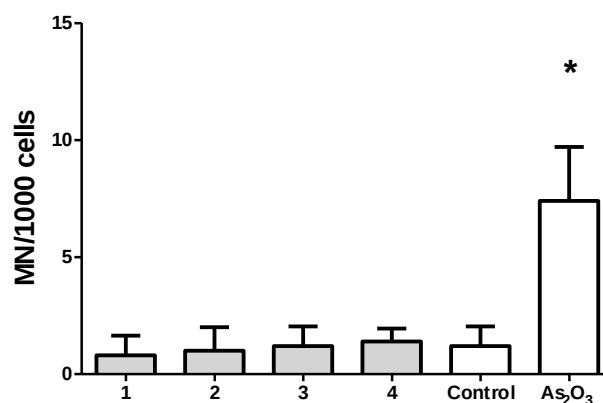


Abbildung 27 Mikrokernbildung (MN) der untersuchen Proben bei 0,81 g O₃ g⁻¹ DOC (As₂O₃ = Positivkontrolle; Control = Negativkontrolle; 1 = In; 2 = Ab-R1; 3 = Ab-R2; 4 = Ab-R2 mit 0,1 mM Na₂S₂O₃)

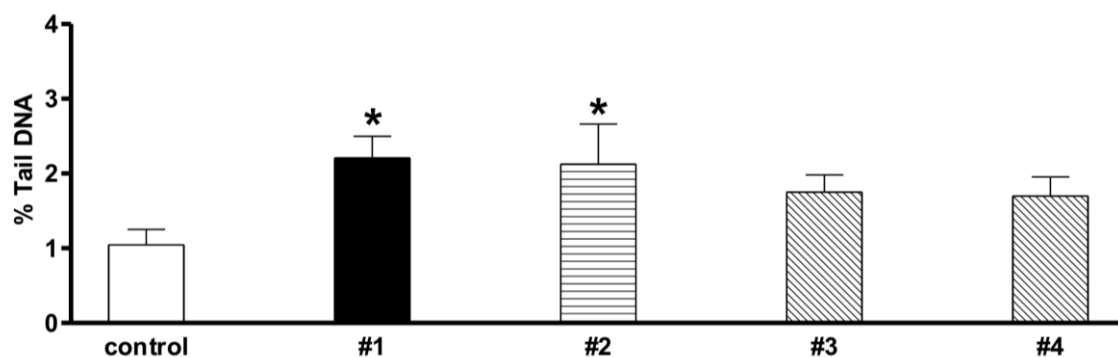


Abbildung 28 Ergebnisse des Comet-Assays bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle); control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit 0,1 mM Na₂S₂O₃

8 Anhang

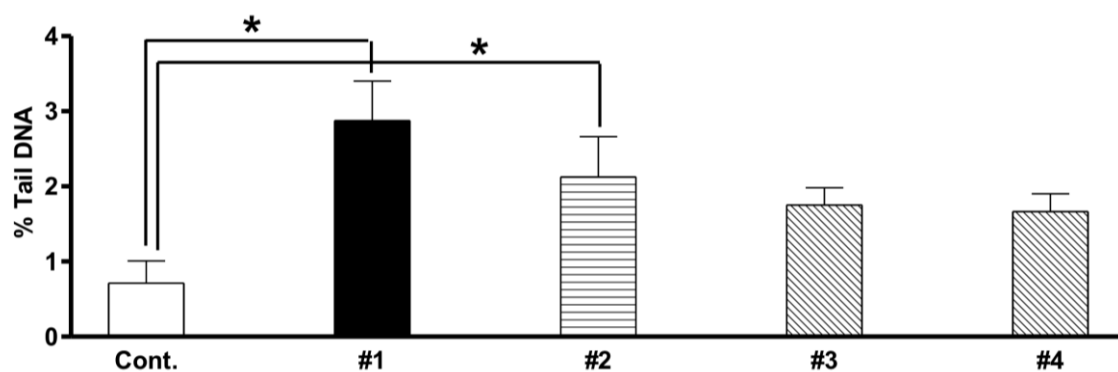


Abbildung 29 Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle); control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tabelle 41 Gegenüberstellung der Werte der EU-Badegewässerrichtlinie (2006/7/EG) mit den gemessenen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage

Parameter	Binnengewässer			O ₃ in				O ₃ in			
	ausgezeichnet	gut	ausreichend								
Intest. Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	3100	3113	5257	5468	12491	16659	10791	11562
Escherichia coli in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	14911	19532	19608	20685	36162	38410	35530	62155

Parameter	Binnengewässer			O ₃ ab				O ₃ ab			
	ausgezeichnet	gut	ausreichend	0,63 g O ₃ /g DOC				0,87 g O ₃ /g DOC			
Intestinale Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	127	78	94	78	120	204	204	255
Escherichia coli in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	143	270	292	253	< 39	77	78	< 39

* 95-Perzentil-Bewertung; ** 90-Perzentil-Bewertung

8 Anhang

Tabelle 42 Rückgang des SAK_{254} und SAK_{436} in Abhängigkeit von Z_{spez}

Z_{spez}	Z_{spez} (NO ₂ -komp)	ΔSAK_{254}	ΔSAK_{436}
g O ₃ g ⁻¹ DOC	g O ₃ g ⁻¹ DOC	%	%
0,62	0,58	39	54
0,63	0,6	34	61
0,65	0,56	37	47
0,65	0,62	35	61
0,67	0,64	43	65
0,67	0,65	38	64
0,69	0,55	40	48
0,7	0,66	44	62
0,74	0,7	46	62
0,79	0,76	45	56
0,8	0,77	40	61
0,83	0,79	48	71
0,84	0,8	46	64
0,87	0,87	44	53
0,87	0,86	45	65
0,9	0,88	48	88
0,93	0,9	49	75
0,96	0,91	48	62
0,98	0,95	53	61
1,04	1,02	52	76
1,07	1,03	49	72
1,1	1,08	52	75
1,11	1,05	50	57
1,25	1,2	52	67
1,35	1,3	54	73
1,36	1,32	55	77
1,46	1,41	55	61