

# BEHANDELBARKEIT VON ABWASSER MIT OZON

## TESTVERFAHREN ZUR BEURTEILUNG

**Eine Ozonung als zusätzliche Reinigungsstufe auf einer kommunalen Abwasserreinigungsanlage (ARA) bewirkt eine deutliche Abnahme der Mikroverunreinigungen. Bei speziellen Belastungen, z.B. aufgrund bedeutender Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitungen, können durch die Ozonung jedoch neue Stoffe, sogenannte Transformationsprodukte, gebildet werden. Daher soll künftig im Einzelfall ein Testverfahren aus fünf Modulen prüfen, ob sich ein bestimmtes Abwasser für eine Ozonbehandlung eignet oder nicht.**

*Pascal Wunderlin, Eawag/VSA; Hana Mestankova; Elisabeth Salhi, Eawag;*

*Yael Schindler Wildhaber; Michael Schärer, Bundesamt für Umwelt BAFU; Kristin Schirmer; Urs von Gunten, Eawag/EPFL*

### RÉSUMÉ

#### MÉTHODE D'ESSAI POUR L'ÉVALUATION DE LA TRAITABILITÉ DES EAUX USÉES À L'OZONE

Diverses études sur les stations d'épuration des eaux usées (STEP) communales ont démontré que l'ozonation en tant qu'étape de purification supplémentaire mène à une diminution significative des micropolluants mesurables dans le fonctionnement de la STEP. Ainsi, de nombreux effets posant problèmes de ces substances sur les eaux usées traitées et les cours d'eau peuvent être réduits. En cas de charges spéciales, par exemple en raison de rejets importants d'eaux usées industrielles ou commerciales, de nouvelles substances potentiellement néfastes peuvent être formées par ozonation. Par conséquent, il convient à l'avenir d'examiner au cas par cas si des eaux usées spécifiques conviennent à un traitement à l'ozone. Aussi, la méthode d'essai consistant en cinq modules décrite dans cet article a-t-elle été mise au point. Les quatre premiers modules ont été effectués en laboratoire; un cinquième module peut être réalisé à l'échelle pilote sur place :

#### Module 1

Les effets de la matrice des eaux usées sur la stabilité de l'ozone peuvent être examinés en mesurant les expositions d'ozone ( $O_3$ ) et de radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ) par rapport à une dose spécifique d'ozone et en les comparant aux eaux usées de référence. Cela

### AUSGANGSLAGE

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ozonung als zusätzliche Reinigungsstufe zu einer deutlichen Abnahme der Mikroverunreinigungen im Ablauf von kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) führt. Damit lassen sich viele durch diese Stoffe verursachten Wirkungen messbar verringern [1]. Bisher wurden jedoch kaum ARA mit spezieller Belastung (z.B. bedeutende Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitung) untersucht. Durch die Oxidation von Inhaltsstoffen in hohen Konzentrationen könnten sich problematische Produkte bilden. Wann genau jedoch eine Ozonung zu einer Erhöhung der Toxizität führen kann, ist bisher unklar. Für eine gezielte Vorabklärung der Eignung eines bestimmten Abwassers für eine Ozonung wurde daher das hier präsentierte Testverfahren entwickelt. Zudem sollen mit der Anwendung dieses Verfahrens auf verschiedene Abwässer die bisherigen Erfahrungen erweitert werden.

### ABLAUF UND STRUKTUR DES TESTVERFAHRENS

Das Testverfahren ist in fünf Module gegliedert (Fig. 1). Die Module 1 bis 4 werden im Labor durchgeführt und das Modul 5 direkt vor Ort in einer Pilotanlage. In Modul 1 werden die

\* Kontakt: [pascal.wunderlin@eawag.ch](mailto:pascal.wunderlin@eawag.ch)

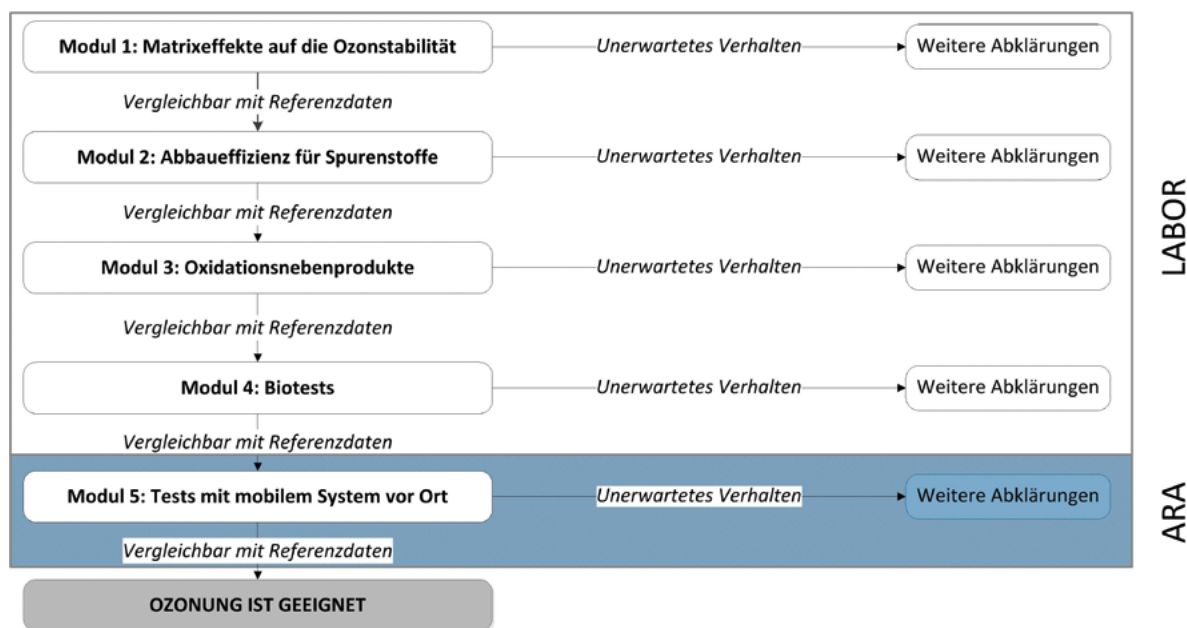


Fig. 1 Übersicht über den Ablauf des Testverfahrens. Die Module 1 bis 4 werden im Labor, Modul 5 direkt auf der jeweiligen ARA im Pilotmassstab durchgeführt (adaptiert aus [3])

Vue d'ensemble du déroulement de la méthode d'essai. Les modules de 1 à 4 sont effectués dans le laboratoire; le module 5 est effectué directement à la STEP respective à une échelle pilote (adaptées de [3])

Matrixeffekte auf die Ozonstabilität getestet, in Modul 2 wird die Abbaueffizienz von ozonresistenten Mikroverunreinigungen gemessen, und in Modul 3 wird die Bildung von bekannten Oxidationsnebenprodukten (Bromat, NDMA) untersucht. Zur Ergänzung der Module 1 bis 3 werden in Modul 4 eine Reihe von Biotests durchgeführt (*in vitro* und *in vivo*; s. Kienle et al., S. 18). Anschliessend können durch umfassendere Tests auf der ARA weitere Abklärungen im Pilotmassstab durchgeführt werden (Modul 5). Treten in einem Modul unerwartete Resultate auf, sind vertiefte Abklärungen zur Eignung einer Ozonung notwendig.

In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Module detailliert beschrieben und die Resultate der ersten Anwendungen auf verschiedene Schweizer Abwässer erläutert und diskutiert. Zusätzlich zu den Referenzdaten aus [2] dienen diese Messungen nun als Vergleichswerte für kommende Abklärungen im Rahmen dieses Testverfahrens.

## METHODIK UND DETAILLIERTES VORGEHEN

Das Testverfahren wird mit gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf des Nachklärbeckens durchgeführt. Die Proben sollten dabei möglichst repräsentativ sein, weshalb eine 5-Tages-Mischprobe empfohlen wird, im Idealfall von Mittwoch bis Sonntag, damit am Montag umgehend mit der Probenbearbeitung begonnen werden kann. Probennahmen während Starkregenperioden sollten vermieden werden.

Das konkrete Vorgehen für die Labormodule wird im Folgenden erläutert (Fig. 2).

### INFOS AUF WWW.MICROPOLL.CH

Eine detaillierte Arbeitsanweisung zum Testverfahren ist zusammen mit den relevanten Daten der Referenzabwässer unter [www.micropoll.ch](http://www.micropoll.ch) aufgeschaltet.

Im Testverfahren werden die Abwässer in drei Stadien untersucht:

#### «Vor Ozonung» (Ablauf Nachklärung)

Hier werden chemische Parameter wie totaler und gelöster organischer Kohlenstoff (TOC, DOC), pH, Alkalinität, gesamt Stickstoff, Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ), Nitrit ( $\text{NO}_2^-$ ), Bromid/Bromat und NDMA gemessen. Mit Modul 4 wird die Toxizität anhand von Biotests untersucht.

#### «Ozonung»

In diesem Schritt werden die  $\text{O}_3$ - und  $\cdot\text{OH}$ -Expositionen bei verschiedenen spezifischen Ozondosen (0,5 1, 1,5 g  $\text{O}_3$ /g DOC) bestimmt (Modul 1) sowie der Abbau von ausgewählten Mikroverunreinigungen (Modul 2) untersucht. Nach der Behandlung mit  $\text{O}_3$  wird auf die Bildung von unerwünschten bekannten Oxidationsnebenprodukten (Bromid/Bromat, NDMA; Modul 3) sowie die Veränderung der Toxizität (Modul 4) fokussiert.

#### Biologische Nachbehandlung

Zusätzlich wird eine biologisch aktive Nachbehandlung simuliert, da eine solche Stufe zu einem Abbau von unerwünschten Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten führen kann.

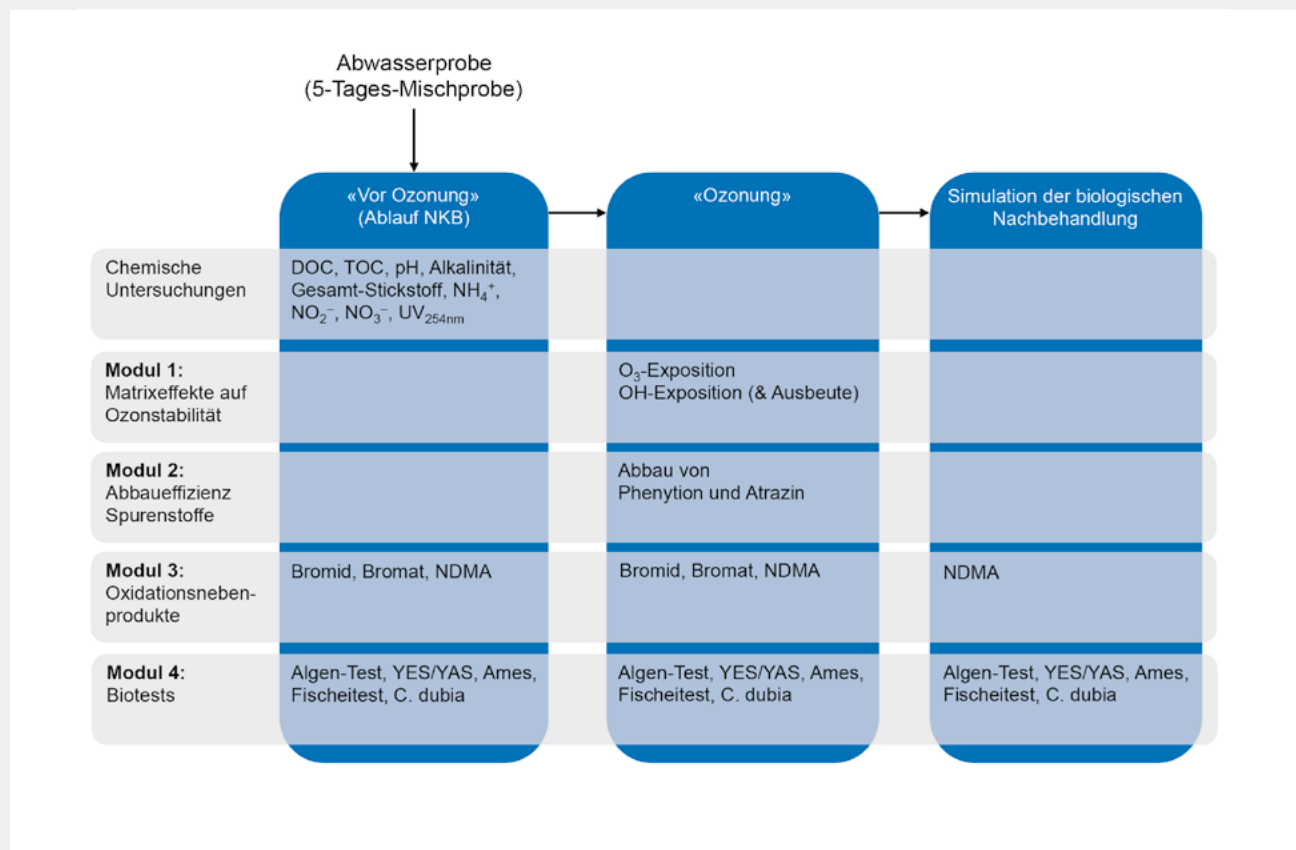


Fig. 2 Detaillierte Übersicht über das Vorgehen sowie die Aufteilung der Module auf die verschiedenen Abwasserproben

*Vue d'ensemble détaillée de la procédure, ainsi que la distribution des modules sur les différents échantillons d'eaux usées*

Dazu wird die behandelte Probe mit einem kleinen Volumen einer Probe aus der Nachklärung versetzt und während sieben Tagen bei 25 °C inkubiert. Anschliessend werden die Oxidationsnebenprodukte gemessen (Modul 3) sowie die Veränderung der Toxizität (Modul 4) untersucht.

## ERSTE DURCHFÜHRUNG DES TESTVERFAHRENS

Das Testverfahren wurde mit sieben verschiedenen Schweizer Abwässern durchgeführt. Dazu wurden drei hauptsächlich kommunale ARA (A, B, E) sowie ARA (C, D, F, G) mit bekannten «problematischen» Abwässern (Industrieinleiter, Anteile an Deponiesickerwässern) untersucht, bei denen ein von Refe-

renzabwässern abweichendes Verhalten denkbar war (Tab. 1). Zusätzlich wurden zwei weitere Abwässer untersucht, um ein möglichst breites Spektrum abzudecken und um die Durchführbarkeit des Ozontestverfahrens durch ein Umweltlabor zu testen (diese Resultate werden hier nicht diskutiert).

## CHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER ABWÄSSER

Die Resultate der chemischen Charakterisierung der getesteten Abwässer sind in Tabelle 1 dargestellt. Es fällt auf, dass die Bromid-Konzentrationen der einzelnen Abwässer relativ stark schwanken und bei ARA G mit 48 mg/l extrem hoch sind. Die  $\text{NO}_2^-$ - und DOC-Konzentrationen, wichtig für die Berechnung der  $\text{O}_3$ -Dosierung (s. rechts), sind ebenfalls variabel.

|   | Abwasserzusammen-<br>setzung | Abwasserbehandlung      | TOC<br>mg/l | DOC<br>mg/l | $\text{NO}_2^-$ µgN/l | $\text{NH}_4^+$ µgN/l | $\text{Br}^-$ µg/l | pH<br>– | Alkalinität<br>mmol/l |
|---|------------------------------|-------------------------|-------------|-------------|-----------------------|-----------------------|--------------------|---------|-----------------------|
| A | Kom                          | C,P                     | 8,9         | 7,6         | 103                   | 12370                 | 199                | 8,0     | 5,4                   |
| B | Kom                          | C,P, $\text{NH}_4^+$ ,N | 5,7         | 5,4         | 9                     | 82                    | 34                 | 8,1     | 4,1                   |
| C | Kom + I + D                  | C, $\text{NH}_4^+$      | 8,5         | 8,3         | 17                    | 37                    | 237                | 8,1     | 4,1                   |
| D | Kom + I                      | C,P, $\text{NH}_4^+$    | 18,7        | 18,4        | 2                     | 21                    | 77                 | 8,1     | 4,4                   |
| E | Kom                          | C,P, $\text{NH}_4^+$ ,N | 5,4         | 5,1         | 40                    | 653                   | 288                | 8,0     | 3,7                   |
| F | Kom + I                      | C,P, $\text{NH}_4^+$ ,N | 9,7         | 9,4         | 460                   | 21580                 | 155                | 8,2     | 10,4                  |
| G | Kom + I                      | C                       | 10,4        | 10,3        | 5                     | 61                    | 48000              | 8,0     | 4,5                   |

Tab. 1 Getestete ARA und Wasserqualitätsparameter der 5-Tages-Mischprobe aus dem Ablauf des Nachklärbeckens, Abwasserzusammensetzung (Kom = Kommunal, I = Industrie, D = Deponie), Abwasserbehandlung (C = mechanisch biologische Reinigung, Abbau von Kohlenstoffverbindungen, P = Phosphorelimination,  $\text{NH}_4^+$  = Nitrifikation, N = Denitrifikation). Adaptiert aus [3]

STEP testée et paramètre de qualité de l'eau de l'échantillon composite de 5 jours à la sortie du décanteur secondaire, composition des effluents (Kom = communal, I = industrie, D = décharge), traitement des eaux usées (C = mécanique de traitement biologique, réduction des composés de carbone, P = élimination du phosphore,  $\text{NH}_4^+$  = nitrification, N = dénitrification). Adaptées de [3]



### MODUL 1: AUSWIRKUNGEN DER MATRIX AUF DIE OZONSTABILITÄT

Anhand der Untersuchungen zur Ozonstabilität kann festgestellt werden, ob die Expositionen (= Restkonzentration  $\times$  Reaktionszeit) von Ozon ( $O_3$ ) und von Hydroxyl-Radikalen ( $^{\bullet}OH$ ) bei einer bestimmten Ozondosis (g  $O_3$ /g DOC) im erwarteten Bereich für unproblematische Abwässer liegen. Treten im Vergleich zu Referenzabwässern signifikante Abweichungen auf, muss davon ausgegangen werden, dass sich die Abwassermatrix stark von den bereits untersuchten Abwasserproben unterscheidet. Dies weist auf andere ozonzehrende Inhaltsstoffe hin, was potenziell zu einer erhöhten Bildung von Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten und erhöhten Ozondosen führen kann. Die Expositionsmessungen werden für jede Abwasserprobe bei drei verschiedenen spezifischen Ozondosen durchgeführt (0,5, 1 und 1,5 g  $O_3$ /g DOC). Da die im Abwasser enthaltene organische Matrix mit  $O_3$  reagiert, wird die  $O_3$ -Dosis auf den DOC bezogen. Zusätzlich ist die Korrektur der  $O_3$ -Dosierung für  $NO_2^-$  notwendig, da  $NO_2^-$  sehr rasch mit  $O_3$  reagiert (mit einer Stöchiometrie von 1:1; 0,3 mg  $NO_2^-$ -N verbraucht 1,04 mg  $O_3$ ; Tab. 1).

#### Ozon-Expositionsmessung

Die Resultate der  $O_3$ -Expositionsmessungen sind in *Figur 3a* dargestellt. Für die Vergleichbarkeit werden zusätzlich die Daten der Referenzabwässer aus [2] gezeigt (*graue Fläche*). Es ist klar zu erken-

nen, dass mit zunehmender spezifischer Ozondosis (g  $O_3$ /g DOC) die  $O_3$ -Exposition steigt. Zusätzlich zeigen die Daten, dass sich bei gleicher Ozondosis die  $O_3$ -Exposition stark unterscheiden kann. So ist beispielsweise die  $O_3$ -Exposition des Abwassers C, das einen Industrie- und Depo-niesickerwasseranteil aufweist (*Fig. 3a, dunkelgrüne Punkte*), deutlich geringer als die der Referenzwerte (*graue Fläche*). Dies weist auf einen hohen Anteil von ozonzehrenden Substanzen hin. Um bei solchen Abwässern eine ausreichende Elimination der Mikroverunreinigungen zu erreichen, müsste deutlich mehr  $O_3$  eingesetzt werden als üblich. Die übrigen getesteten Abwässer – auch diejenigen mit Industrieabwasseranteilen – lagen jedoch im Referenzbereich und sind diesbezüglich unauffällig.

#### Hydroxyl-Radikal-Expositionsmessung

Die Resultate der  $^{\bullet}OH$ -Expositions-Messungen sind in *Figur 3b* dargestellt. Wiederum charakterisiert die *graue Fläche* die Bandbreite der Daten aus früheren Untersuchungen, welche hier als Referenzwerte verwendet werden [2]. *Figur 3b* zeigt, dass die  $^{\bullet}OH$ -Exposition mit zunehmender  $O_3$ -Dosis linear ansteigt. Die Werte der getesteten kommunalen Abwässer (ARA A, B und E) befanden sich im Bereich der Referenzwerte. Bei den Abwässern mit Industrieabwasseranteilen sind jedoch deutliche Abweichungen aufgetreten. So waren die  $^{\bullet}OH$ -Expositionen bei Abwässern der ARA D und F deutlich höher als die Referenzwerte (*hellgrüne und*

*orange Punkte in Fig. 3b*), während sie bei den Abwässern C und G (*dunkelgrüne und rosarote Punkte in Fig. 3b*) deutlich tiefer ausgefallen sind. Es kann somit spekuliert werden, dass gewisse Industriekomponenten zu einer höheren  $^{\bullet}OH$ -Ausbeute durch Elektronen-Transfer-Reaktionen beitragen können. Die extrem hohe Bromidkonzentration (48 mg/l in Abwasser G; Tab. 1) führt zu einer raschen  $^{\bullet}OH$ -Zehrung und somit zu einer tiefen  $^{\bullet}OH$ -Exposition [3, 4].

### MODUL 2: ABBAUEFFIZIENZ DER MIKRO-VERUNREINIGUNGEN

In Modul 2 wird die Abbaueffizienz von gezielt ausgewählten Mikroverunreinigungen untersucht. Dazu wurde den untersuchten Abwässern Phenytoin (ein Arzneistoff zur Dauerbehandlung der Epilepsie) und Atrazin (ein Pflanzenschutzmittel) beigegeben. Beide Substanzen werden langsam durch  $O_3$  abgebaut, so dass die Oxidation hauptsächlich über die  $OH$ -Radikale stattfindet [2]. Mit  $O_3$  schnell reagierende Mikroverunreinigungen werden in jedem Abwasser bereits mit kleinen  $O_3$ -Dosen vollständig eliminiert und sind daher kein limitierender Faktor für eine Ozonung.

Die Geschwindigkeiten der Oxidation von Phenytoin und Atrazin lassen sich mit einer Kinetik zweiter Ordnung beschreiben, in die die Reaktionskonstanten für  $O_3$  ( $k_{O_3}$ ) und  $^{\bullet}OH$  ( $k_{OH}$ ) sowie die  $O_3$ - und  $^{\bullet}OH$ -Exposition einfließen. Während die Reaktionskonstanten für viele Mikroverunreinigungen bekannt und unabhängig

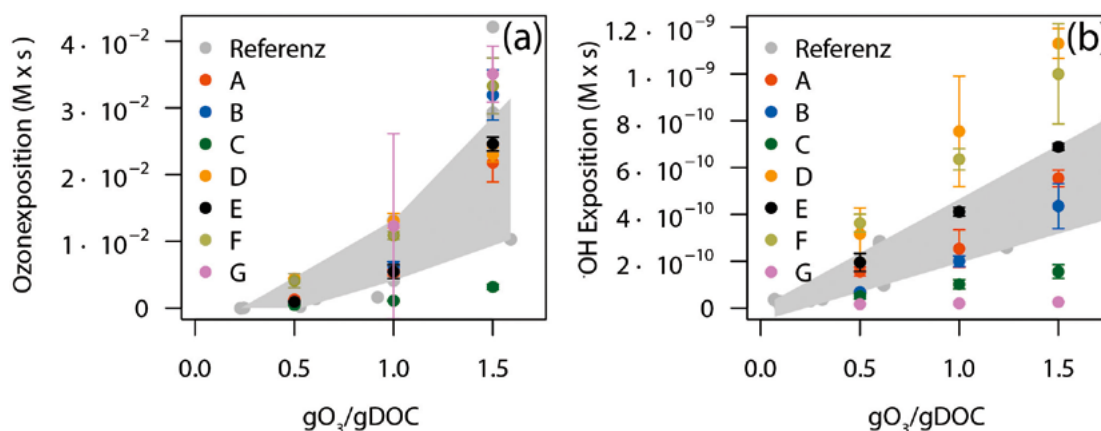


Fig. 3 (a)  $O_3$ -Exposition und (b)  $^{\bullet}OH$ -Exposition bei verschiedenen spezifischen Ozondosen. In Grau sind die Referenzwerte aus [2] dargestellt, in Farbe diejenigen der untersuchten Schweizer Abwässer (adaptiert aus [3])

(a) Exposition  $O_3$  et (b) exposition  $^{\bullet}OH$  avec différentes doses d'ozone spécifiques. Les valeurs de référence de [2] sont représentées en gris; celles des eaux usées suisses examinées (adaptées de [3]) apparaissent en couleur

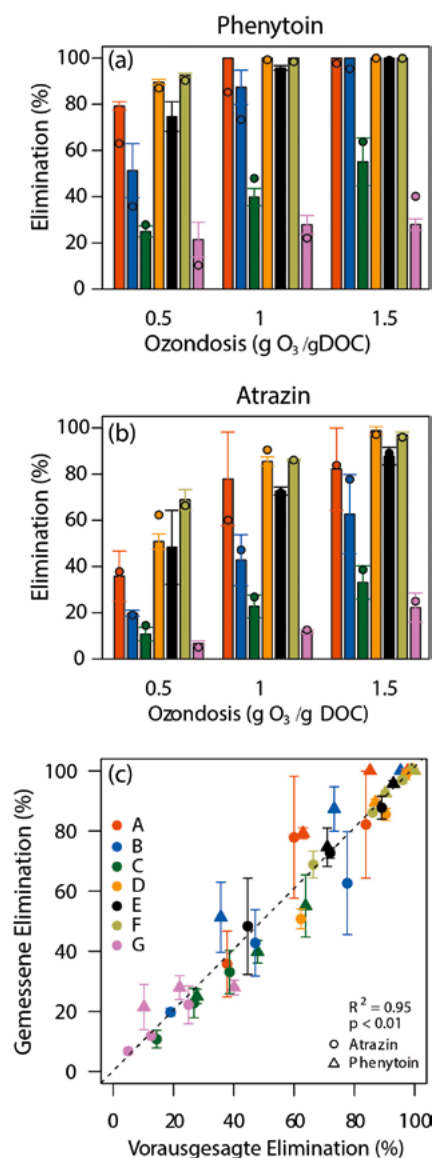


Fig. 4 Gemessene Elimination von Phenytoin (a) und Atrazin (b) in den verschiedenen Abwässern bei unterschiedlichen Ozondosen. Die farbigen Punkte repräsentieren die berechneten Eliminationsraten. (c) Gemessene und berechnete Elimination für Atrazin und Phenytoin in den untersuchten sieben Abwässern. Adaptiert aus [3]

Mesure de l'élimination de phénytoïne (a) et d'atrazine et (b) dans les différentes eaux usées à diverses doses d'ozone spécifiques. Les points colorés représentent les taux d'élimination calculés. (c) Mesure et calcul de l'élimination d'atrazine et de phénytoïne dans les sept eaux usées étudiées. Adaptées de [3]

vom jeweiligen Abwasser sind, müssen die Expositionswerte für jedes Abwasser experimentell ermittelt werden (Modul 1). Mit diesem Ansatz lässt sich die Elimination der einzelnen Mikroverunreinigungen sehr gut voraussagen (Fig. 4c; [2, 8, 23]). Figuren 4a–4c zeigen, dass in den unter-

suchten Abwässern die Eliminationseffizienz der zwei Stoffe (Phenytoin, Atrazin) bei gleicher spezifischer Ozondosis stark variieren kann, was auf die unterschiedlichen  $\cdot\text{OH}$ -Expositionen zurückzuführen ist (Modul 1). Die gemessene Elimination kann insgesamt aber sehr gut vorausgesagt werden (Fig. 4c). Anhand von Modul 2 kann somit die Elimination der Mikroverunreinigungen gut abgeschätzt werden und dient zudem zur Überprüfung der in Modul 1 ermittelten  $\cdot\text{OH}$ -Expositionswerte.

### MODUL 3: OXIDATIONSNEBENPRODUKTE (BROMAT, NDMA)

Bei der Oxidation von Abwasser werden neben den Mikroverunreinigungen auch

Inhaltsstoffe der Abwassermatrix (vor allem Bromid, gelöstes organisches Material,  $\text{NO}_2^-$ , organische Amine) oxidiert. Dabei können Oxidationsnebenprodukte mit teilweise toxischen Eigenschaften entstehen, wie beispielsweise Bromat und Nitrosodimethylamin (NDMA).

#### Bromat

Bromat wird durch die Oxidation von Bromid gebildet. Da Bromat unter aeroben Bedingungen nicht abgebaut wird (Tab. 2), ist eine Messung nach der biologischen Nachbehandlung nicht zwingend notwendig. Es ist daher ausreichend, wenn in diesem Modul die Bromid- und Bromat-Konzentrationen jeweils vor und nach der Ozonung bestimmt werden.

| ARA |                           | Bromid ( $\mu\text{g/l}$ ) | Bromat ( $\mu\text{g/l}$ ) | Bromat Ausbeute (%) | NDMA ( $\text{ng/l}$ )          |
|-----|---------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------|---------------------------------|
| A   | vor $\text{O}_3$          | 199                        | 1                          |                     | $25 \pm 10$                     |
|     | $\text{O}_3$              | 184/182/136                | 25/27/101                  | 7,8/8,7/31,7        | $39 \pm 6/37 \pm 9/45 \pm 7$    |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | 182                        | 28                         |                     | $16 \pm 11$                     |
| B   | vor $\text{O}_3$          | 34                         | < LOQ                      |                     | $33 \pm 4$                      |
|     | $\text{O}_3$              | 38/36/35                   | < LOQ/< LOQ/ 9,8           | –/–/17,9            | $32 \pm 17/37 \pm 4/40 \pm 7$   |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | 35                         | < LOQ                      |                     | $36 \pm 14$                     |
| C   | vor $\text{O}_3$          | 237                        | < LOQ                      |                     | < LOQ                           |
|     | $\text{O}_3$              | 237/236/231                | < LOQ/< LOQ / 9            | –/–/2,3             | < LOQ/< LOQ/< LOQ               |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | 222                        | < LOQ                      |                     | < LOQ                           |
| D   | vor $\text{O}_3$          | 77                         | < LOQ                      |                     | < LOQ                           |
|     | $\text{O}_3$              | 64/66/54                   | 3/18/38                    | 2,0/14,4/30,4       | n. a./111 $\pm$ 32/128 $\pm$ 11 |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | 67                         | 17                         |                     | $12 \pm 3$                      |
| E   | vor $\text{O}_3$          | 288                        | < LOQ                      |                     | < LOQ                           |
|     | $\text{O}_3$              | 279/257/256                | 16/33/72                   | 3,5/7,2/15,6        | $12 \pm 1/12 \pm 1/11 \pm 5$    |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | n. a.                      | n. a.                      |                     | < LOQ                           |
| F   | vor $\text{O}_3$          | 155                        | < LOQ                      |                     | n. a.                           |
|     | $\text{O}_3$              | n. a.                      | 10/32/66                   | 4,0/12,9/26,6       | n. a.                           |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | n. a.                      | n. a.                      |                     | n. a.                           |
| G   | vor $\text{O}_3$          | 48000                      | < QL                       |                     | n. a.                           |
|     | $\text{O}_3$              | n. a.                      | 192/291/408                | 0,3/0,4/0,5         | n. a.                           |
|     | $\text{O}_3 + \text{Bio}$ | n. a.                      | n. a.                      |                     | n. a.                           |

Tab. 2 Bromid- und Bromat-Konzentrationen, Bromatausbeute (Bromat pro Bromid) und NDMA-Konzentration (Mittelwert von zwei Messungen) der getesteten Abwasserproben vor der Ozonung (vor  $\text{O}_3$ ), nach der Ozonung ( $\text{O}_3$ ) und nach der Ozonung mit anschließender biologischer Nachbehandlung ( $\text{O}_3 + \text{Bio}$ ). Es sind jeweils die Resultate aus der Ozonung mit drei spezifischen Ozondosen (0,5/1/1,5 g  $\text{O}_3$ /g DOC) angegeben. Die Bestimmungsgrenze (LOQ) für Bromid lag bei 20  $\mu\text{g/l}$ , für Bromat bei 2  $\mu\text{g/l}$  und für NDMA bei 3  $\text{ng/l}$ , n. a. = Daten sind nicht vorhanden. Adaptiert aus [3]

Les concentrations de bromure et de bromate, le rendement chimique du bromate (bromate par bromure) et la concentration de NDMA (moyenne des deux mesures) des échantillons d'eau testés avant l'ozonation (avant  $\text{O}_3$ ), après l'ozonation ( $\text{O}_3$ ) et après l'ozonation avec un traitement biologique ultérieur ( $\text{O}_3 + \text{Bio}$ ). Les résultats respectifs de l'ozonation avec trois doses d'ozone spécifiques (0,5/1/1,5 g  $\text{O}_3$ /g DOC) sont donnés. La limite de quantification (LOQ) était de 20  $\mu\text{g/l}$  pour le bromure, de 2  $\mu\text{g/l}$  pour le bromate et de 3  $\text{ng/l}$  pour la NDMA, n. a. = les données ne sont pas disponibles – Adaptées de [3]

Die Untersuchungen der sieben Abwässer haben gezeigt, dass bei höheren spezifischen Ozondosen tendenziell auch mehr Bromat gebildet wird (Tab. 2). Die gemessenen Bromat-Konzentrationen bewegen sich dabei im Bereich von sehr tief (unterhalb der Bestimmungsgrenze von  $2\mu\text{g/l}$ ) bis  $408\mu\text{g/l}$ . Dies ist auf den grossen Konzentrationsbereich von Bromid ( $34$  bis  $48\,000\mu\text{g/l}$ ) in den unbehandelten Abwässern zurückzuführen (Tab. 1 und 2).

Insgesamt lagen die Bromat-Konzentrationen von fünf ozonierten Abwässern für eine spezifische Ozondosis von  $1\text{ g O}_3/\text{g DOC}$  oberhalb des Trinkwassertoleranzwerts/Trinkwasserstandards ( $10\mu\text{g/l}$ ) der Schweiz, EU und WHO [5, 6, 7]. Eine Verdünnung im Vorfluter sollte hier entsprechend berücksichtigt werden.

#### NDMA

In früheren Studien wurde eine Bildung von NDMA während der Ozonung von Abwasser beobachtet [8, 9]. Eine biologische Nachbehandlung konnte dieses jedoch teilweise wieder reduzieren. Daher wird NDMA nicht nur vor und nach der Ozonung gemessen, sondern auch nach der biologischen Nachbehandlung.

Die Messungen der sieben untersuchten Abwässer bestätigen, dass (i) die NDMA-Bildung nicht von der spezifischen Ozondosis abhängt, und dass (ii) das gebildete NDMA durch eine biologisch aktive Nachbehandlungsstufe grösstenteils wieder eliminiert werden kann (Tab. 2). Der durch die WHO empfohlene Trinkwasserrichtwert von  $100\text{ ng/l}$  [10] wurde lediglich im Abwasser D, direkt nach der Ozonung überschritten. Durch die Nachbehandlung konnten die Konzentrationen aber wieder unter diesen Richtwert gesenkt werden. Das kalifornische Gesundheitsdepartement gibt einen Wert von  $10\text{ ng/l}$  vor, für den eine Meldepflicht besteht [11]. Dieser Wert wurde in den Abwässern A und B überschritten. Direkt nach der Ozonung lagen zusätzlich auch die Abwässer D und E über diesem Wert. Aufgrund der zu erwartenden Verdünnungen im Vorfluter können diese Konzentrationen für das Trinkwasser aber als unproblematisch betrachtet werden.

#### MODUL 4: BIOTESTS IM LABOR

Zur Ergänzung der Module 1 bis 3 werden in diesem Modul gezielt ausgewählte Biotests durchgeführt, um ökotoxikologische Wirkungen von möglichen Reaktionsprodukten (Transformationsprodukte, Oxidationsnebenprodukte) besser beurteilen zu können. Dazu wird ein Set von Tests angewendet, um möglichst verschiedene Wirkungen auf die Organismen erfassen zu können. Eine Ozonung sollte grundsätzlich zu einer Verbesserung bei diesen Tests führen.

Das Abwasser (Ablauf Nachklärung) wurde mit einer  $\text{O}_3$ -Dosis von  $1\text{ g O}_3/\text{g DOC}$  behandelt, und danach mit folgenden Biotests untersucht: (i) YES/YAS-Test (*in vitro*), (ii) Ames-Test (*in vitro*), (iii) kombinierter Algentest mit Grünalgen (*in vitro*), (iv) chronischer Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen (*in vivo*) und (v) Fischeitest mit dem Zebrafisch (*in vivo*).

Bei den Untersuchungen mit nativen Proben, d.h. ohne vorgängige Aufkonzentrierung des Abwassers, haben sich keine Effekte gezeigt. Daher werden im Folgenden lediglich die Resultate mit aufkonzentrierten Proben diskutiert. Diese Biotests sind im Artikel von Kienle *et al.* (S. 18) detailliert beschrieben und werden deshalb hier nur sehr kurz eingeführt.

#### YES- und YAS-Test

Mit dem YES-(Yeast Estrogen Screen; Hefezell-Östrogentest) und YAS-(Yeast Androgen Screen; Hefezell-Androgentest)Test können anhand genetisch veränderter Bäckerhefe östrogene/anti-östrogene sowie androgene/anti-androgene hormonelle Wirkungen ermittelt werden.

Die Untersuchung der sieben Schweizer Abwässer hat bezüglich der östrogenen Wirkungen ergeben, dass das Umweltqualitätskriterium von  $0,4\text{ ng/l}$  [22] für die Abwässer A, E und F überschritten war, somit konnte eine erhöhte östrogene Aktivität (angegeben als  $17\beta$ -Estradiol-Äquivalente; EEQ) festgestellt werden. Durch die Behandlung mit  $\text{O}_3$  konnte diese östrogene Aktivität aber vollständig eliminiert werden. Die Abwässer B, C, D und G wiesen keine östrogene Aktivität auf und waren somit diesbezüglich schon vor der Ozonung unproblematisch (Fig. 5). Bereits aus früheren Studien ist bekannt, dass durch die Behandlung mit  $\text{O}_3$  die östrogene Aktivität sehr effizient eliminiert werden kann [12, 13, 14].

Die Androgenität, Anti-Androgenität und die Anti-Östrogenität waren in allen untersuchten Abwasserproben unterhalb der Bestimmungsgrenze (Daten nicht gezeigt).

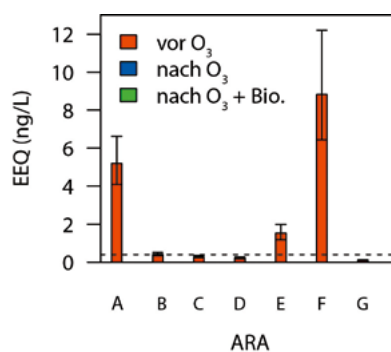


Fig. 5 Östrogenität der untersuchten Abwasserproben. Angegeben wird diese in  $17\beta$ -Estradiol-Äquivalenten (EEQ). Während in den Abwasserproben eine Östrogenität messbar ist, verschwindet sie nach der Ozonung vollständig. Resultate sind als Mittelwerte angegeben mit  $\pm 95\%$  Konfidenzintervall. Gestrichelte Linie: Umweltqualitätskriterium ( $0,4\text{ ng/l}$ ; [22]). Adaptiert aus [3]

*Œstrogénicité des échantillons d'eaux usées examinées indiquée en équivalents  $17\beta$ -estradiol (EEQ). Lorsqu'une œstrogénicité est mesurable dans les échantillons d'eaux usées, elle disparaît après l'ozonation. Les résultats sont exprimés sous forme de valeurs moyennes avec un intervalle de confiance de  $\pm 95\%$ . Ligne pointillée: Critère de qualité de l'environnement ( $0,4\text{ ng/l}$ ; [22]). Adaptées de [3]*

#### Ames-Test

Mit dem Ames-Test werden vererbare Veränderungen des Erbguts (mutagene Wirkung) anhand von zwei verschiedenen Strängen des Bakteriums *Salmonella typhimrium* (TA98, TA100) ermittelt. Dadurch können verschiedene mutagene Wirkungen erfasst werden. Da gewisse Chemikalien ein Toxizitätspotenzial erst zeigen, wenn sie durch Leberenzyme metabolisiert werden, wurden die Experimente jeweils mit und ohne Zugabe von Rattenleberenzymen durchgeführt (mit [+S9] und ohne [-S9] Aktivierung).

Die Resultate der Untersuchungen sind in *Tabelle 3* zusammengefasst. Der TA98-Strang (mit und ohne S9-Aktivierung) hat direkt nach der Ozonung eine Abnahme der Mutagenität für die Abwässer A, B und E, eine gleichbleibende Mutagenität für Abwasser F und eine Zunahme der Mutagenität für die Abwässer C und G ergeben. Dies konnte durch eine biologische Nachbehandlung nicht verändert werden, ausser bei Abwasser D, wo sich eine Abnahme der mutagenen Wirkung beim Strang TA98 mit S9-Aktivierung gezeigt hat.

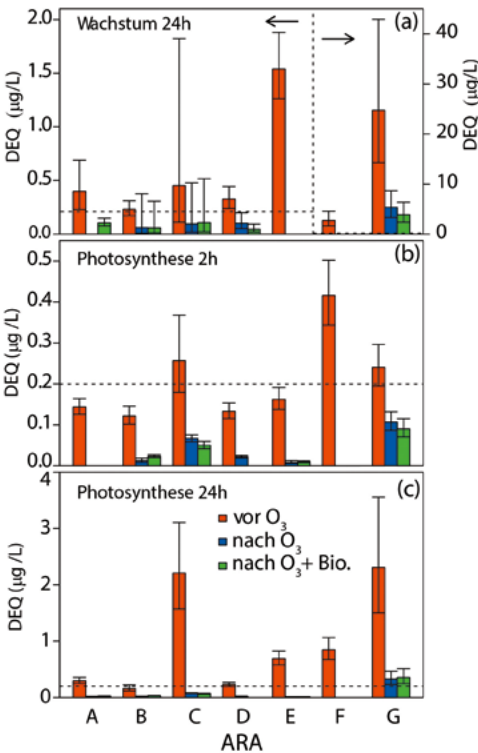
Der Strang TA100 (mit und ohne S9-Aktivierung) hat bei fünf (A bis E) der sieben untersuchten Abwässer keine Mutagenität angezeigt. Für Abwasser F wurde eine nicht eindeutige Mutagenität mit TA100 (-S9) festgestellt, welche jedoch durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> wieder verringert werden konnte. Direkt nach der Ozonung war ebenfalls eine nicht eindeutige Mutagenität für den Strang TA100 (+S9) feststellbar, die durch die biologische Nachbehandlung wieder eliminiert werden konnte. Beim Abwasser G hat der Strang TA100 (mit und ohne S9) eine Mutagenität angezeigt, die weder durch eine Behandlung mit O<sub>3</sub> noch durch eine biologische Nachbehandlung reduziert werden konnte.

Kombinierter Algentest mit Grünalgen

Der kombinierte Algentest wurde mit der einzelligen Süßwasser-Grünalge *Pseudokirchneriella subcapitata* durchgeführt. Dabei wurden zwei Aspekte untersucht: (i) die Algenwachstumshemmung bedingt durch eine allgemeine Toxizität des Abwassers (gemessen anhand der Zelldichte nach 24 Stunden und ausgedrückt als Toxizität-Äquivalente, gemessen als Diuron-Äquivalente, DEQ), (ii) die Hemmung der Photosynthese-Aktivität bedingt durch spezifische Toxizität (Anwesenheit von Herbiziden) nach 2 und 24 Stunden [15] (gemessen als Diuron-Äquivalente, DEQ, und mit den Umweltqualitätsstandards verglichen; [www.oekotoxzentrum.ch](http://www.oekotoxzentrum.ch)).

Die Untersuchungen zur Wachstumshemmung haben gezeigt, dass durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> rund 75 bis 100% (Mittelwert: 86%) der Algentoxizität abgebaut werden konnte (*Fig. 6a*), was in derselben Größenordnung liegt wie die Resultate aus den Untersuchungen auf der ARA Lausanne [13].

Die Untersuchungen zur Photosynthese-Hemmung nach zwei Stunden zeigten eine deutliche Abnahme sowohl durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> als auch durch die biologische Nachbehandlung (um zirka 88%; *Fig. 6b*), was im selben Bereich lag wie bei den Untersuchungen auf der ARA Lausanne und der ARA



*Fig. 6 Resultate der Algentests. Untersucht wurden drei Endpunkte: das Wachstum nach 24 Stunden (a), die Photosyntheseaktivität nach 2 Stunden (b) und die Photosyntheseaktivität nach 24 Stunden (c). Angegeben werden die Werte jeweils als Diuron-Äquivalenz-Konzentrationen (DEQ). Sind keine Balken vorhanden, waren keine Effekte messbar. Gestrichelte horizontale Linie entspricht dem Umweltqualitätsstandard [17, 24]. Resultate sind als Mittelwerte angegeben mit ± 95% Konfidenzintervall. Adaptiert aus [3]*

*Résultats des tests d'algues. Trois paramètres ont été examinés : la croissance après 24 heures (a), l'activité photosynthétique après 2 heures (b) et l'activité photosynthétique après 24 heures (c). Les valeurs respectives de concentrations équivalentes de Diuron (DEQ) sont indiquées. Si aucune barre n'est présente, c'est qu'il n'y avait aucun effet mesurable. La ligne horizontale pointillée correspond à la norme de qualité environnementale [17, 24]. Les résultats sont exprimés sous forme de valeurs moyennes avec un intervalle de confiance de ± 95%. Adaptées de [3]*

| ARA      | A   |      |       | B   |      |       | C   |      |       | D   |      |       | E   |      |       | F   |      |       | G   |      |       |
|----------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|
|          | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) |
| TA98-S9  |     |      |       |     | ↓    | ↓     |     | ↑    | ↑     |     |      |       |     | ↓    | ↓     |     |      |       |     | ↑    | ↑     |
| TA98+S9  |     | ↓    | ↓     |     |      |       |     | ↑    | ↑     |     |      | ↓     |     | ↓    | ↓     |     |      |       |     | ↑    | ↑     |
| TA100-S9 |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     | ↓    | ↓     |     |      |       |
| TA100+S9 |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     | ↑    |       |     |      |       |

*Tab. 3 Resultate des Ames-Tests. (I): vor der Ozonung, (II): nach der Ozonung (1 g O<sub>3</sub>/g DOC), (III): nach der Ozonung mit anschliessender biologischer Nachbehandlung. Rot: mutagen (d. h. ≥ zweimal die Anzahl der zurück mutierten Kolonien in der Kontrolle); grün: nicht mutagen; orange: nicht eindeutig. ↑: höhere mutagene Wirkung als das Abwasser vor der Ozonung, ↓: niedrigere mutagene Wirkung als das Abwasser vor der Ozonung. Adaptiert aus [3]*

*Résultats du test d'Ames. (I): avant l'ozonation, (II): après l'ozonation (1 g O<sub>3</sub>/g DOC), (III): après l'ozonation avec post-traitement biologique complémentaire. Rouge: mutagène (à savoir ≥ deux fois le nombre de colonies rétro-mutées dans le contrôle); vert: non mutagène; orange: univoque. ↑: activité mutagène plus élevée que les eaux usées avant l'ozonation, ↓: activité mutagène plus faible que les eaux usées avant l'ozonation. Adaptées de [3]*



Regensdorf [13, 16]. Die Hemmung der Photosynthese nach 24 Stunden zeigte ebenfalls eine Abnahme der Algentoxizität (um zirka 94%; Fig. 6c). Lediglich in Abwasser G lag die Diuron-Äquivalent-Konzentration auch nach der Ozonung noch oberhalb des Umweltqualitätsstandards (EQS) für Diuron von 0,2 µg/l [17, 24].

#### Chronischer Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen

Die chronische Toxizität wurde mit dem Wasserfloh *Ceriodaphnia dubia* untersucht. Als Resultat wird der Anteil des Abwassers angegeben, bei welchem 50% der Tiere in ihrem Populationswachstum gehemmt werden (EC<sub>50</sub>), verglichen mit einer Kontrollpopulation. Dies bedeutet, dass ein höherer EC<sub>50</sub>-Wert einer besseren Wasserqualität entspricht (da anteilmässig mehr Abwasser benötigt wird, um einen negativen Effekt zu erzeugen).

Die Resultate dieses Tests zeigen kein einheitliches Bild (Fig. 7): Eine Verbesserung der Wasserqualität durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> konnte lediglich für Abwasser C festgestellt werden, während für die Abwässer B und E keine Toxizität gemessen werden konnte. Bei Abwasser A blieb die Toxizität gleich und bei Abwasser D (direkt nach der Ozonung) hat sie sich sogar verschlechtert. Überraschend waren die Resultate der Abwässer F und G: Die Wasserqualität verbesserte sich zunächst durch die Behandlung mit O<sub>3</sub>, verschlechterte sich aber wieder durch die biologische Nachbehandlung, wobei dieses Verhalten lediglich für Abwasser G signifikant war.

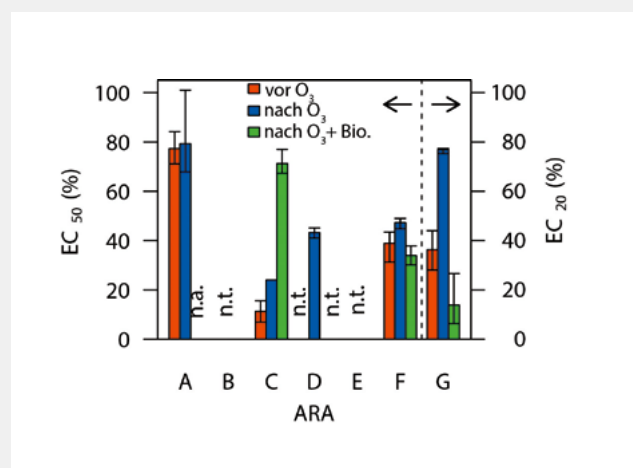


Fig. 7 Resultate des chronischen Fortpflanzungstests mit Wasserflöhen. Auf der linken y-Achse sind die EC<sub>50</sub>-Werte angegeben. Eine Berechnung der EC<sub>50</sub>-Werte war für die Probe «nach Ozonung» des Abwassers G nicht möglich. Aus diesem Grund wurden die EC<sub>20</sub>-Werte für die ARA G angegeben (rechte y-Achse). Es gilt: Ein höherer EC-Wert entspricht einer besseren Wasserqualität. n. a. = keine Daten vorhanden, n. t. = nicht toxisch. Resultate sind als Mittelwerte angegeben mit ± 95% Konfidenzintervall. Adaptiert aus [3]

Résultats des tests de reproduction chroniques avec des puces d'eau. L'axe des y de gauche montre les valeurs EC<sub>50</sub>. Un calcul des valeurs EC<sub>50</sub> n'a pas été possible pour l'échantillon «après ozonation» des eaux usées G. Pour cette raison, les valeurs EC<sub>20</sub> pour la STEP G ont été indiquées (axe y de droite). Ainsi: Une valeur EC plus élevée équivaut à une meilleure qualité de l'eau. n. a. = aucune donnée disponible, n. t. = non toxique. Les résultats sont exprimés sous forme de valeurs moyennes avec un intervalle de confiance de ± 95%. Adaptées de [3]

Es kann spekuliert werden, dass die Ozonung alleine oder in Kombination mit einer biologischen Stufe eine Veränderung der Komplexierung der Metalle bewirkt, was einen Einfluss auf die Toxizität haben kann [3].

#### Fischeitest mit dem Zebrafisch

Der Fischeitest wird mit Eiern des Zebrafischs (*Danio rerio*) durchgeführt, da diese Fische leicht zu halten sind und ganzjährig transparente, nichtklebende Eier produzieren. Die Entwicklung von befruchteten Fischeiern kann durch Abwasser beeinträchtigt werden. In diesem Test werden die Eier während 48 Stunden den unterschiedlich stark konzentrierten Abwässern ausgesetzt: 100% (d.h. Abwasser ohne Verdünnung), 50%, 25%, 12,5%. Anschliessend werden die Entwicklungsstörungen (Missbildungen) sowie die Sterblichkeit der Embryonen untersucht. Als Testergebnis wird die niedrigste Verdünnungsstufe angegeben, bei der mindestens 90% der Eier überlebt haben [18]. Die Resultate für Proben vor der Ozonung haben gezeigt, dass lediglich Abwasser C eine leicht toxische Wirkung hatte (niedrigste Verdünnungsstufe von 50%), während bei den übrigen sechs untersuchten Abwässern keine toxischen Effekte festgestellt werden konnten (keine Verdünnung; Tab. 4). Bei Abwasser C wurde diese Toxizität durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> sogar noch etwas erhöht: Eier in einer Probe mit lediglich 25% Abwasser haben bereits toxische Effekte aufgewiesen. Durch die biologische Nachbehandlung konnte diese Toxizität aber wieder eliminiert werden.

Obwohl bekannt ist, dass dieser Test in der Regel nicht empfindlich genug ist, um eine schwache Toxizität anzuzeigen [19, 20], wurde er dennoch bewusst in dieses Testverfahren aufgenommen: Einerseits weil er für die breite Öffentlichkeit relativ einfach zu verstehen ist, und andererseits weil er Teil der deutschen Abwasserverordnung [21] ist.

#### GESAMTDISKUSSION DER MODULE 1 BIS 4 UND RESULTIERENDE EMPFEHLUNGEN

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Module 1 bis 4 zusammengefasst. Es ist klar zu erkennen, dass anhand der Resultate aus Modul 1 (Matrixeffekte auf die Ozonstabilität) bereits erste Hinweise über die Behandelbarkeit eines Abwassers mit O<sub>3</sub> vorliegen. So zeigte sich, dass die drei Abwässer A, B und E eine ähnliche O<sub>3</sub>- und \*OH-Exposition wie die untersuchten Referenzabwässer aufwiesen. Dies wurde durch die gute Abbaubarkeit der Spurenstoffe Atrazin und Phenytoin bestätigt (nicht aufgeführt in Tab. 4). Zudem war anhand der Biotests eine signifikante Verbesserung der Wasserqualität zu erkennen. Die Abwässer dieser drei ARA, die hauptsächlich aus kommunalen Quellen stammen (Tab. 1), scheinen somit für eine Ozonung geeignet zu sein, und die Wasserqualität wird durch die Behandlung mit O<sub>3</sub> bedeutend verbessert. Es muss hier aber auch erwähnt werden, dass die Bromid-Konzentrationen im Abwasser stark schwanken können, und daher die Untersuchungen zur Bromatbildung aus Modul 3 mehrfach und über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden sollten.

Die Abwässer C und G weisen Industrieanteile auf und wichen in den O<sub>3</sub>- und \*OH-Expositions-Untersuchungen von den Referenzwerten ab. Dies zeigt sich auch darin, dass die Abbaueffizienz für die Spurenstoffe Atrazin und Phenytoin in diesen beiden Abwässern aufgrund der tiefen \*OH-Expositionen gering war (Fig. 4). Im Weiteren ergaben die Biotests zwar eine Abnah-



me der Algentoxizität (Wachstumshemmung, Photosynthesehemmung), jedoch waren bei anderen Biotests deutlich negative Effekte erkennbar: Beispielsweise hat bei Abwasser G die Mutagenität wie auch die Toxizität gegenüber den Wasserflößen sowohl nach der Behandlung mit  $O_3$  wie auch bei der biologischen Nachbehandlung zugenommen. Bei Abwasser C war ebenfalls eine Zunahme der Fischeitoxizität nach der Ozonung zu erkennen, die allerdings durch die biologische Nachbehandlung wieder stark reduziert wurde. Im Abwasser G wurden nach der Ozonung zudem hohe Bromat-Konzentrationen beobachtet. Basierend auf diesen Resultaten wird eine Ozonung für die Abwässer C und G nicht empfohlen.

Die Abwässer D und F zeigten zwar eine mit den Referenzwerten vergleichbare  $O_3$ -Exposition, die  $\cdot OH$ -Expositionen waren jedoch deutlich höher. Bei den Biotests waren weitere Auffälligkeiten zu erkennen: Im Abwasser D führte die Anwendung von  $O_3$  zu einer Zunahme der Toxizität

gegenüber den Wasserflößen und zu keiner Verringerung der Mutagenität gegenüber dem TA98-Strang. Beim Abwasser F zeigten die Biotests eine Abnahme der Toxizität sowie der Mutagenität durch die Behandlung mit  $O_3$ . Aufgrund der vorliegenden Daten ist es daher schwierig, eine klare Empfehlung abzugeben. Deshalb werden bei diesen Abwässern zusätzliche Beprobungen und weitere Untersuchungen empfohlen, um Klarheit über die Eignung der Ozonung für das jeweilige Abwasser zu erhalten. Diese weiteren Untersuchungen können durch gezielte Wiederholungen der Module 1 bis 3 erfolgen, oder im Rahmen von Modul 5 (Pilotierung vor Ort) durchgeführt werden.

Die Biotests zeigten in den vorliegenden Untersuchungen nach der Ozonung beziehungsweise nach Ozonung und biologischer Nachbehandlung nur in Einzelfällen eine Toxizität an. Trotzdem ist es sehr wichtig, diese Tests durchzuführen, da sie summarische Effekte erfassen und Hinweise auf problematische Umwandlungsprodukte geben.

#### KLASSIERUNG DER GETESTETEN ABWÄSSER

Die Resultate der Tests der Module 1 bis 4 haben gezeigt, dass die Abwässer in die unten aufgelisteten drei Kategorien eingeteilt werden können, wobei die Einzelfälle unbedingt kritisch diskutiert werden müssen (Interpretationshilfe):

##### Geeignete Abwässer

Für eine Ozonung geeignete Abwässer, da keine gravierenden Anzeichen für negatives Verhalten während der Tests aufgetreten ist (Kennzeichnung *grün* in Tab. 4). Wie allerdings abweichende Resultate (z.B. *orange*) zu bewerten sind, muss unbedingt genau diskutiert werden. Ein von *grün* abweichendes Resultat bedeutet nicht notwendigerweise, dass eine Ozonung ausgeschlossen werden muss.

##### Problematische Abwässer

Problematische Abwässer, die sich nicht für eine Ozonung eignen, da beispielsweise problematische Reaktions- und Oxidationsnebenprodukte gebildet werden, Auffälligkeiten in den Expositionen

| Modul             | ARA                   | A   |      |       | B   |      |       | C   |      |       | D   |      |       | E   |      |       | F    |      |       | G    |      |       |
|-------------------|-----------------------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|-----|------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
|                   |                       | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I) | (II) | (III) | (I)  | (II) | (III) | (I)  | (II) | (III) |
| 1                 | $O_3$ Exp.            |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      |      |       |      |      |       |
|                   | $\cdot OH$ Exp.       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      |      |       |      |      |       |
| 3                 | Bromat ( $\mu g/l$ )  | 1   | 27   | 28    | <QL | <QL  | <QL   | <QL | <QL  | <QL   | <QL | 18   | 17    | <QL | 33   | n.a.  | n.a. | 32   | n.a.  | <QL  | 291  | n.a.  |
|                   | NDMA ( $ng/l$ )       | 25  | 39   | 16    | 33  | 36   | 34    | <QL | <QL  | <QL   | <QL | 111  | 12    | <QL | 12   | <QL   | n.a. | n.a. | n.a.  | n.a. | n.a. | n.a.  |
| 4                 | TA98-S9 (Ames)        |     |      |       |     | ↓    | ↓     |     | ↑    | ↑     |     |      |       |     | ↓    | ↓     |      |      |       |      | ↑    | ↑     |
|                   | TA98+S9 (Ames)        |     | ↓    | ↓     |     |      |       |     | ↑    | ↑     |     |      | ↓     |     | ↓    | ↓     |      |      |       |      | ↑    | ↑     |
|                   | TA100-S9 (Ames)       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      | ↓    | ↓     |      |      |       |
|                   | TA100+S9 (Ames)       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      | ↑    |       |      |      |       |
|                   | YES                   |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |
|                   | YAS                   |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      |      |       |      |      |       |
|                   | Algen Phot. (2h, 24h) |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |
|                   | Algen Wachstum        |     |      | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |     | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |      | ↓    | ↓     |
|                   | <i>C. dubia</i>       |     |      | n.a.  |     |      | n.a.  |     |      | ↓     |     | ↑    |       |     | ↓    | ↓     |      |      |       |      | ↓    | ↑     |
| Gesamtbeurteilung |                       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |     |      |       |      |      |       |      |      |       |

Tab. 4 Zusammenstellung der Resultate der Labormodule für die sieben Abwässer A bis G. (I): vor Ozonung, (II): nach Ozonung ( $1 gO_3/gDOC$ ), (III) nach Ozonung und biologischer Nachbehandlung. Rot: Werte unterscheiden sich von den Referenzdaten (Modul 1), sind oberhalb Grenzwerten (Modul 3) oder sind mutagen/toxisch (Modul 4). Orange: oberhalb des Trinkwasserstandards, jedoch unter dem PNEC (Predicted No Effect Concentration) von Bromat (Modul 3) oder geringe Mutagenität/Toxizität (Modul 4). Grün: vergleichbar mit den Referenzwerten (Modul 1), unterhalb der Grenzwerten (Modul 3) oder nicht mutagen/toxisch (Modul 4). ↑: Zunahme der Mutagenität/Toxizität im Vergleich zum Abwasser vor Ozonung. ↓: Abnahme der Mutagenität/Toxizität im Vergleich zum Abwasser vor Ozonung. QL = Bestimmungsgrenze, n.a. = keine Daten vorhanden. Adaptiert aus [3]

Compilation des résultats des modules de laboratoire pour les sept eaux usées de A à G. (I): avant l'ozonation, (II): après l'ozonation ( $1 gO_3/gDOC$ ), (III): après l'ozonation et le post-traitement biologique. Rouge: les valeurs diffèrent des données de référence (module 1), sont au-dessus des valeurs limites (module 3) ou sont mutagènes/toxiques (module 4). Orange: au-dessus des normes d'eau potable, mais en dessous de la PNEC (Predicted No Effect Concentration) du bromate (Module 3) ou faible mutagénicité/toxicité (module 4). Vert: comparable aux valeurs de référence (module 1), en-dessous des valeurs limites (module 3) ou non mutagène toxique (module 4). ↑: Augmentation de la mutagénicité/toxicité par rapport aux eaux usées avant ozonation. ↓: Diminution de la mutagénicité/toxicité par rapport aux eaux usées avant ozonation. QL = limite de quantification, n.a. = aucune donnée disponible

auftreten oder die Mikroverunreinigungen nicht ausreichend abgebaut werden (Kennzeichnung *rot* in Tab. 4).

Ohne abschliessende Beurteilung

Abwässer mit uneinheitlichem, unklarem Verhalten, die anhand der durchgeführten Tests nicht abschliessend beurteilt werden können (Kennzeichnung *orange* in Tab. 4). Eine gezielte Wiederholung der Untersuchungen ist daher notwendig eine Pilotierung vor Ort (Modul 5) empfohlen. Ebenfalls ist es denkbar, problematische Einleiter im Einzugsgebiet zu identifizieren.

#### MODUL 5: DURCHFÜHRUNG VOR ORT

Um ein möglichst umfassendes Bild der Effekte der Ozonung zu erlangen – beispielsweise bei unklaren Resultaten aus den Modulen 1 bis 3 (Kennzeichnung *orange* in Tab. 4) –, wird zusätzlich zu den Labortests eine Pilotierung vor Ort empfohlen. Dabei sollen neben der Ozonung auch eine biologisch aktive Nachbehandlungsstufe betrieben werden. Die Versuche müssen mit gezielt ausgewählten Biotests begleitet werden. Auf der ARA ProReno in Basel wurden Pilotierungen mit  $O_3$  in kleinem Massstab durchgeführt, was ein mögliches Beispiel für Untersuchungen im Rahmen von Modul 5 darstellt. Ein Beispiel einer umfassenden Pilotierung vor Ort wird im Artikel von *Fux et al.* (S. 10) gegeben.

#### WICHTIGE PRAKTISCHE HINWEISE

- Es wird empfohlen, alle Labormodule (Module 1 bis 4) möglichst zeitnah durchzuführen, um ein allzu langes Lagern der Proben zu vermeiden.
- Bei Zweifeln über die Eignung der Ozonung für ein spezifisches Abwasser (z. B. Abwässer mit problematischen Industrie-einleitern wie die Abwässer D und F) können allenfalls nur die Module 1 bis 3 durchgeführt werden. Auf diese Weise kann bei negativen Resultaten auf die im Vergleich zu Modul 1 bis 3 relativ teuren Laborbiotests im Modul 4 verzichtet werden.
- Eine 5-Tages-Trockenwetter-Mischprobe wird für eine kommunale ARA als repräsentativ betrachtet. In ARA mit Industrie-Einleitern kann die Zusammensetzung des Abwassers jedoch stark variieren. Beispielsweise wurde eine zweite Abwasserprobe der ARA C zirka einen Monat nach der Durchführung des Testverfahrens genommen und mit Modul 1 ein zweites Mal getestet. Während die erste Durchführung aussergewöhnlich hohe  $O_3$ - und  $^*OH$ -Expositionen ergaben, lagen die Daten bei der zweiten Durchführung im Bereich der Referenzwerte. Daher wird empfohlen, bei Abwasser von ARA mit Industrie-Einleitern die Module 1 und allenfalls 3 mehrmals durchzuführen.
- Bromid-Konzentrationen können im Abwasser stark schwanken. Aus diesem Grund wird empfohlen, die Bromid-/Bromat-Untersuchungen aus Modul 3 mehrfach und über einen längeren Zeitraum durchzuführen.
- Schwierig ist die Simulation der biologischen Nachbehandlung im Labormassstab. Anhand der hier verwendeten 7-Tages-Inkubation (mit Ablauf aus der Nachklärung) kann nicht klar ausgesagt werden, ob Substanzen biologisch oder chemisch abgebaut werden. Aus diesem Grund wurden durch  $O_3$  behandelte Abwasserproben aus der ARA F und G zusätzlich während sieben Tagen bei 24 °C gelagert, ohne Zugabe von

gereinigtem Abwasser. Alle anschliessenden Untersuchungen (Bromat- und NDMA-Messungen sowie alle Biotests) ergaben keine signifikanten Unterschiede zwischen den Proben «nach Ozonung inkl. biologischer Nachbehandlung» und den Proben «nach Ozonung mit anschliessender Lagerung». Der Datenumfang ist jedoch aktuell zu gering, um eine abschliessende Beurteilung vorzunehmen.

- Es ist wichtig, dass die einzelnen Module gut geplant und aufeinander abgestimmt werden, da verschiedene Labors involviert sind (insbesondere bei Modul 4). Der Zeitaufwand für die Untersuchung eines «geeigneten» Abwassers (z. B. Abwasser A, B und E) wird auf rund 3 bis 4 Monate geschätzt. Sind weitere Abklärungen notwendig (z. B. die Wiederholung eines der Module oder eine Pilotierung vor Ort), kann sich die Durchführung entsprechend verlängern. Die grob geschätzten Kosten bewegen sich im Bereich von mehreren zehntausend Schweizer Franken – abhängig von den Resultaten beziehungsweise den zusätzlich notwendigen Untersuchungen.

#### TRANSFER AN DIE UMWELTLABORS

Dieses Testverfahren kann künftig durch Umweltlabors durchgeführt werden. Neben den chemischen Untersuchungen der Module 1 bis 3 werden sich die Labors ebenfalls um die Koordination der involvierten Akteure (u. a. Koordination der Durchführung der verschiedenen Biotests) kümmern. Für die Interpretation der Resultate ist relativ viel Wissen notwendig, weshalb aktuell eine Interpretationshilfe erarbeitet wird.

Das Testverfahren wurde zur Überprüfung der Praxistauglichkeit bereits mit zwei Abwässern der hier untersuchten sieben durch ein Umweltlabor angewendet. Die Resultate wurden in diesem Artikel nicht diskutiert, waren aber vergleichbar mit denjenigen der Eawag. Dadurch konnte gezeigt werden, dass das Verfahren praxistauglich ist und durch Umweltlabors durchgeführt werden kann.

Die Details bezüglich Transfer an die Umweltlabors, Qualitätssicherung, Interpretationshilfe etc. werden aktuell erarbeitet.

#### FAZIT

Durch die Behandlung der kommunalen Abwässer mit Ozon wird eine grosse Bandbreite an Mikroverunreinigungen eliminiert, wodurch sich viele problematische Effekte dieser Stoffe im Abwasser und in den Gewässern messbar verringern lassen. Es ist allerdings auch möglich, dass bei Abwässern mit spezieller Belastung, z. B. aufgrund bedeutender Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitungen, problematische Stoffe gebildet werden können. Eine Ozonung ist daher nicht für alle ARA das Verfahren der Wahl zur Elimination von Mikroverunreinigungen. Um vorgängig zu testen, ob eine Ozonung bei einem spezifischen Abwasser in Frage kommt, wurde an der Eawag das hier präsentierte Testverfahren entwickelt, welches aus fünf Modulen besteht. Das Testverfahren wurde für Abwasser aus sieben verschiedenen ARA angewendet und getestet. Aufgrund der Resultate konnte gezeigt werden, dass in mindestens zwei der untersuchten ARA eine Ozonung nicht geeignet ist. Bei zwei weiteren ARA sind vertiefte Abklärungen notwendig. Anhand dieser ersten Durchführung kann gefolgert werden, dass sich das Testverfahren bewährt hat und auch von Umweltlabors durchge-

führt werden kann. Es hat sich aber auch gezeigt, dass für die Interpretation der Resultate viel Know-how notwendig ist. Hilfestellungen (Interpretationshilfen) sind in Arbeit und werden auf [www.micropoll.ch](http://www.micropoll.ch) veröffentlicht. Wenn also eine Ozonung in Betracht gezogen wird, sollen diese Untersuchungen unbedingt vorgängig durchgeführt werden.

#### VERDANKUNG

Dieses Projekt wurde durch das Bundesamt für Umwelt (BAFU) finanziert. Ein grosses Dankeschön geht an J. Siegenthaler und N. Bramaz und für die Unterstützung im Labor und an C. Kienle, C. Abegglen, A. Joss, E. Durisch, M. Weil, S. Santiago, S. Zimmermann-Steffens, H. Siegrist und E. Vermeiren für die wertvollen Anmerkungen und Diskussionen.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] Abegglen, C.; Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser – Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bern: Bundesamt für Umwelt
- [2] Lee, Y. et al. (2013): Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. *Environmental Science & Technology* 47: 5872–5881
- [3] Schindler Wildhaber, Y. et al. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75, 324–335
- [4] Von Sonntag, C.; von Gunten, U. (2012): Chemistry of ozone in water and wastewater treatment. London, IWA Publishing
- [5] EDI (1995): (Eidgenössisches Departement des Innern). Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln. Stand 1. Januar 2014. Bern, Switzerland
- [6] EPA (2012): Drinking Water Guidance on Disinfection By-Products, Advice Note No. 4. Version 2. Disinfection By-Products in Drinking Water. [www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/DrinkingWaterGuide4\\_v8.pdf](http://www.epa.ie/pubs/advice/drinkingwater/DrinkingWaterGuide4_v8.pdf)
- [7] WHO (2005): Bromate in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinkingwater Quality
- [8] Hollender, J. et al. (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(20): 7862–7869
- [9] Zimmermann, S.G. (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(2): 605–617
- [10] WHO (2008): Guidelines for Drinking-Water Quality, 3<sup>rd</sup> edition including 1<sup>st</sup> and 2<sup>nd</sup> addenda
- [11] CDPH (2009): NDMA and Other Nitrosamines in Drinking Water Issues. California Department of Public Health. [www.cdph.ca.gov/certlic/drinking-water/Pages/NDMA.aspx](http://www.cdph.ca.gov/certlic/drinking-water/Pages/NDMA.aspx)
- [12] Escher, B.I.; Bramaz, N.; 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(10): 1836–1846
- [13] Margot, J. et al. (2013): Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of The Total Environment* 461–462(0): 480–498
- [14] Stalter, D. et al. (2011): Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity. *Water Research* 45(3): 1015–1024
- [15] Escher, B.I. (2008): Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring* 10(5): 612–621
- [16] Escher, B.I. (2008): Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery. *Journal of Environmental Monitoring* 10(5): 622–631
- [17] EU (2005): Environmental Quality Standards (EQS) – Substance Data Sheet – Priority Substance No. 13 – Diuron – CAS-No. 330-54-1, European Commission, Scientific Committee on Toxicity, Ecotoxicity and the Environment
- [18] ISO (2008): DIN EN ISO 15088: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*) (ISO 150808:2007); Deutsche Fassung EN ISO 15088: 2007 (T 6)
- [19] Abegglen, C. et al. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser; Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Dübendorf: Eawag, 80 p.
- [20] Kienle, C.; Kase, R.; Werner, I. (2011): Evaluation of Bioassays and Wastewater Quality – In vitro and in vivo Bioassays for the Performance review in the Project «Strategy Micropoll». Dübendorf: Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL
- [21] BGBl (2013): Verordnung über Anforderungen an das Einleiten von Abwasser in Gewässer (Abwasserverordnung – AbwV). [www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abwv/gesamt.pdf](http://www.gesetze-im-internet.de/bundesrecht/abwv/gesamt.pdf)
- [22] Oekotoxzentrum (2014): Proposals for acute and chronic quality criteria. [www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege](http://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/vorschlaege)
- [23] Huber, M.M. et al. (2003): Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Science and Technology*, 37(5): 1016–1024
- [24] Directive 2013/39/EU of the European Parliament and of the Council of 12 August 2013 amending Directives 2000/60/EC and 2008/105/EC as regards priority substances in the field of water policy

#### > SUITE DU RÉSUMÉ

donne une première indication de la traitabilité des eaux usées à l'ozone et des composants inconnus qui pourraient au maximum former les produits de transformation indésirables (modules 3 et 4).

##### Module 2

Dans ce module, les taux d'élimination de micropolluants sélectionnés sont mesurés et les taux déterminés sont comparés aux valeurs modélisées.

##### Module 3

Grâce à ces recherches, la formation des sous-produits d'oxydation indésirables connus qui sont les bromates et la NDMA (N-nitrosodiméthylamine) est déterminée.

##### Module 4

Tous les produits de transformation possibles ne peuvent pas être détectés avec des tests chimiques. Par conséquent, un certain nombre d'essais biologiques sélectionnés sont effectués ici pour détecter une large gamme d'effets toxiques possibles.

##### Module 5

Si, sur la base des résultats des modules 1 à 4, il ne peut clairement être établi que les eaux usées examinées sont ou non appropriées pour une ozonation, un pilotage local peut fournir de plus amples informations grâce à des recherches écotoxicologiques complémentaires spécifiques.

Les modules de 1 à 4 ont été testés avec sept eaux usées différentes à l'Eawag. Les résultats de ces recherches sont abordés et décrits dans cet article. Dans le cadre de cette étude, le module 5 n'a pas été explicitement effectué. Un exemple de pilotage local complet est donné dans l'article de Fux et al. (p. 10). Il est absolument recommandé d'effectuer la méthode d'essai présentée ici avant de planifier une ozonation.