

Minderung der Bildung von Nebenprodukten bei der Ozonung von Abwasser durch auf dem Markt verfügbare Ozoneintragssysteme

Projekt Abschlussbericht

Jan Svojitska, Jessica Morath, Jule Lutz, Armin Zenker und Thomas Wintgens
Institut für Ecopreneurship
Hochschule für Life Sciences FHNW

Muttenz, 03-12-2018

© FHNW
Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW)
Hochschule für Life Sciences (HLS)
Institut für Ecopreneurship (IEC)
Hofackerstrasse 30
CH-4132 Muttenz

Inhalt

1	Einleitung	9
2	Literaturstudie zur Bildung von Oxidationsnebenprodukten bei Ozonung	10
2.1	Oxidationsmechanismen	10
2.2	Direkte Reaktionen	11
2.3	Indirekte Reaktionen	11
2.4	Reaktionsprodukte	12
2.5	Advanced Oxidation Processes: Gezielte Erzeugung von Radikalen	14
3	Experimentelle Durchführung	16
3.1	Pilotanlage	16
3.2	Charakterisierung der O ₃ -Eintragssysteme	18
3.3	Betriebsparameter bei Ozonierungsversuchen	18
3.4	Charakterisierung des Abwassers	20
3.5	Ozonierungsexperimente in der Pilotanlage	21
3.6	Biologische Nachbehandlung/Bestimmung des BSB ₅	22
3.7	Quantifizierung der organischen Mikroverunreinigungen	24
3.8	Quantifizierung der Nitrosamine	26
3.9	Biologische Tests	27
3.10	Überprüfung der Toxizität auf <i>Daphnia magna</i>	29
4	Ergebnisse und Diskussion	31
4.1	Vorversuche	31
4.2	Hauptversuche	36
4.3	Ozonierungsexperimente in der Pilotanlage	39
4.4	Nitrosamine nach Ozonierung	47
4.5	Bromat nach Ozonierung	49
4.6	Verlauf der Ozonkonzentration in der Pilotanlage	52
4.7	SAK	53
4.8	BSB / Biologische Nachbehandlung	55
4.9	biologische Toxizitätstest	55

5	Fazit	61
6	Literaturverzeichnis	62
7	Appendix	65

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema der Ozonierungsanlage	17
Abbildung 2: Gesamtansicht der Anlage	17
Abbildung 3: Detailansicht der Ozon-Eintragssysteme	18
Abbildung 4: Versuchsaufbau	22
Abbildung 5: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 6: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 7: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 8: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 9: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 10: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	33
Abbildung 11: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 12: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 13: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 14: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 15: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 16: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor	34
Abbildung 17: Konzentration von Bromat im Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Vorversuch). BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor.	35
Abbildung 18: NDEA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben	36
Abbildung 19: NDPA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben	36
Abbildung 20: NDBA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben	36
Abbildung 21: Ozonexposition der Abwassercharge 1. Referenzbereich nach (Lee <i>et al.</i> , 2013)	38
Abbildung 22: Ozonexposition der Abwassercharge 2	38
Abbildung 23: Bromatbildung bei Ozonexposition – Abwassercharge 1	39
Abbildung 24: Bromatbildung bei Ozonexposition – Abwassercharge 2	39
Abbildung 25: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41

Abbildung 26: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41
Abbildung 27: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41
Abbildung 28: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41
Abbildung 29: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41
Abbildung 30: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	41
Abbildung 31: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 32: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 33: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 34: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 35: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 36: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	42
Abbildung 37: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	44
Abbildung 38: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	44
Abbildung 39: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	44
Abbildung 40: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	44

Abbildung 41: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	45
Abbildung 42: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	45
Abbildung 43: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	45
Abbildung 44: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	45
Abbildung 45: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	46
Abbildung 46: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	46
Abbildung 47: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	46
Abbildung 48: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	46
Abbildung 49: NDMA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ (Abwassercharge 1)	48
Abbildung 50: NDEA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ (Abwassercharge 1)	48
Abbildung 51: NDPA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ (Abwassercharge 1)	48
Abbildung 52: NPIP – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ (Abwassercharge 1)	48
Abbildung 53: NDBA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ (Abwassercharge 1)	48
Abbildung 54: Bromat Konzentration im Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Abwassercharge 1). BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	49
Abbildung 55: Bromatertrag bei Ozonierung (Abwassercharge 1) - BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	49
Abbildung 56: Bubble column – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1).	50

Abbildung 57: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1)	50
Abbildung 58: Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1). Einige Proben (0.5 g/g wurden vor Analyse beschädigt).	50
Abbildung 59: Konzentration von Bromat in Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Abwassercharge 2). BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	51
Abbildung 60: Bromatertrag bei Ozonierung Abwassercharge 2.....	51
Abbildung 61: Bubble column – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).	52
Abbildung 62: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2)	52
Abbildung 63: Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).....	52
Abbildung 64: Bubble column – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).....	53
Abbildung 65: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).....	53
Abbildung 66: Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂ – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).....	53
Abbildung 67: Abbau von SAK ₂₅₄ in den ozonierten Proben (Abwassercharge 1).....	54
Abbildung 68: Abbau von SAK ₂₅₄ in den ozonierten Proben (Abwassercharge 2).....	54
Abbildung 69: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 1)	54
Abbildung 70: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 1)	54
Abbildung 71: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 2)	54
Abbildung 72: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 2)	54
Abbildung 73: Inhibition Photosystem II (PS II) nach 2 h Exposition dargestellt als logistischer Fit durch die Daten. Die Konzentration der Probe ist logarithmisch dargestellt. 3 x SD (blaue Linie): 3-fache Standardabweichung der Lösungsmittelkontrollen. A und B: Native Proben, C und D: Probenextrakte	56
Abbildung 74: Inhibition des Algenwachstums während 24 h Exposition. Dargestellt als logistischer Fit durch die Daten. Die Konzentration der Probe ist logarithmisch dargestellt. 3 x SD (blaue Linie): 3-fache Standardabweichung der Lösungsmittelkontrollen. A und B: Native Proben, C und D: Probenextrakte	57
Abbildung 75: Durchschnittliche Überlebensrate von <i>D. magna</i> mit variierenden Konzentrationen (C1-C5) unbehandelter und behandelter Wasserproben mit Bezug zur Negativkontrolle (NC) nach 48h für T1-T5 (von oben links bis unten rechts).....	58
Abbildung 76: Durchschnittliche Überlebensrate von <i>D. magna</i> in den ozonierten Proben mit variierenden Konzentrationen (C1-C5) nach der biologischen Behandlung mit Bezug zur Negativkontrolle (NC) nach 48h für T6-T9 (von oben links bis unten rechts)	59
Abbildung 77: Ergebnisse des Ames Tests für ausgewählte Proben mit dem Bakterienstamm <i>Salmonella typhimurium</i> TA98 ohne ein exogenes Stoffwechselaktivierungssystem. Die orange gestrichelte Linie stellt die Baseline dar, welche aus den Negativkontrollen abgeleitet wurde und anzeigt ab welchem Wert auf eine Toxizität gegenüber Bakterien geschlossen werden kann. .	60
Abbildung 78: Ozoneintrag mit der Bubble column 1. Charge; dargestellt sind alle 3 Dosierungen einzeln und zusammen in einer Graphik (von links oben nach rechts unten).....	71
Abbildung 79: Ozoneintrag mit der Bubble column 2. Charge	71

Abbildung 80: Ozoneintrag mit der Membran 1. Charge	72
Abbildung 81: Ozoneintrag mit der Membran 2. Charge	72
Abbildung 82: Ozoneintrag mit der Schlaufe 1. Charge	73
Abbildung 83: Ozoneintrag mit der Schlaufe 2. Charge	73
Abbildung 84: Ozoneintrag mit der Schlaufe + H ₂ O ₂ 1. Charge	74
Abbildung 85: Ozoneintrag mit der Schlaufe + H ₂ O ₂ 2. Charge;.....	74

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Betriebsparameter bei Ozonierungsexperimenten	19
Tabelle 2: Übersicht Experimente in der Ozonierungsanlage	21
Tabelle 3 Für die Positivkontrolle verwendete Substanzen	29
Tabelle 4: Übersicht zu den Vorversuchen	31
Tabelle 5: Zusammensetzung des Abwassers für die Vorversuche	32
Tabelle 6: Durchschnittliche Spurenstoffabbau nach Ozonierung im Vorversuch	32
Tabelle 7: Zusammensetzung der Abwassercharge 1	37
Tabelle 8: Zusammensetzung der Abwassercharge 2	37
Tabelle 9: Betriebsparameter bei Ozonierungsversuche mit Abwassercharge 1	39
Tabelle 10: Betriebsparameter bei Ozonierungsversuche mit Abwassercharge 2.....	40
Tabelle 11: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 1 – Kategorie 1	43
Tabelle 12: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 2	43
Tabelle 13: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 1	46
Tabelle 14: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 2.....	47
Tabelle 15: BSB ₅ (mg/L) in den Abwasserproben vor und nach Ozonierung (Mittelwerte für alle Eintragsverfahren).....	55

Appendixverzeichnis

Appendix 1: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Mikroverunreinigungen – Charge 1..	65
Appendix 2: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Mikroverunreinigungen – 2. Charge.	66
Appendix 3: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Nitrosamine – 1. Charge	67
Appendix 4: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Nitrosamine – 2. Charge	68
Appendix 5: Übersicht der Proben Algen	69
Appendix 6: Übersicht der Proben Toxizitätstests auf <i>Daphnia magna</i>	69
Appendix 7: Übersicht der Proben AMES-Test	70
Appendix 8: Grafischer Verlauf der Ozonkonzentration im Gas und berechneter Ozondosis während Pilotexperimenten	71

1 Einleitung

Im Zuge der Umsetzung des geänderten Gewässerschutzgesetzes und der Gewässerschutzverordnung sollen in der Schweiz ca. 100 der gut 800 zentralen ARA mit zusätzlichen Behandlungsstufen für die weitergehende Entfernung von Mikroverunreinigungen ausgerüstet werden. Eines der Hauptverfahren, mit dem der gesetzlich geforderte Spurenstoffabbau (> 80%) erreicht werden kann, ist die Behandlung des Abwassers mit Ozon (Abegglen & Siegrist, 2012).

Bei diesem Verfahren können allerdings je nach Abwasserzusammensetzung unerwünschte Nebenprodukte entstehen, z.B. Bromat, Nitrosamine oder chlorierte bzw. bromierte Oxidationsprodukte.

Bromat ist im Trinkwasser von der WHO mit einem Grenzwert von 10 µg/L reglementiert. Im Rahmen des ARA-Ausbaus soll das Verschmutzungsverbot in Bezug auf die Gewässer berücksichtigt werden und daher eine Bromat-Emission weitgehend vermieden werden.

Neben der Abwasserzusammensetzung ist die Bildung von Oxidationsnebenprodukten von den Betriebsparametern beeinflusst: Die Reaktionsbedingungen können zugunsten direkter oder indirekter Reaktionswege optimiert werden, welche oft zu unterschiedlichen Produkten führen. Neben pH, Temperatur oder der spezifischen Ozondosis spielt hier auch die Reaktorgeometrie (Rührreaktor oder Strömungsreaktor) und Betriebsmodus (ansatzweiser oder kontinuierlicher Betrieb) eine Rolle. Ebenfalls führt die Ausführung des Ozoneintragssystems zu unterschiedlichen Profilen der Ozonkonzentration im Reaktionsgemisch und folglich zu unterschiedlichen Reaktionsbedingungen (Wert, Lew, & Rakness, 2017).

Das Projekt zielt auf eine vergleichende Untersuchung und erste Bewertung von Verfahrensoptionen zur Verminderung der Bildung von unerwünschten Oxidationsnebenprodukten bei der Behandlung von Abwässern, insbesondere mit hohem Industrieanteil. Weil die Art der Ozonzugabe Einfluss beispielsweise auf das entstehende Bromat hat (Wert *et al.*, 2017) soll insbesondere die Frage verfolgt werden, durch welche Prozessführung die Nebenproduktbildung minimiert werden kann. Dabei sollen insbesondere die Kombination oxidativer Verfahren zur Verminderung von Mikroverunreinigungen und biologischer Nachbehandlung betrachtet werden, sowie verschiedene Eintragsoptionen für das Ozon (mit/ohne zusätzlicher H₂O₂-Dosierung, mehrstufige Ozon-Dosierung). Weiterhin wird im Projekt ein Membrankontaktor mit beschichteten Membranen zur Ozondosierung eingesetzt.

2 Literaturstudie zur Bildung von Oxidationsnebenprodukten bei Ozonung

Im Allgemeinen sind im Wasser eine Vielzahl organischer Stoffe gelöst (Gottschalk, 2010). Da es sich hierbei um sehr viele unterschiedlichste Substanzen handelt, werden sie oft unter Summenparametern zusammengefasst. Natural Organic Matter (NOM) ist hierbei als eine komplexe Matrix organischer Materialien, die in natürlichen Gewässern vorkommt, definiert. NOM wird oft durch die Messung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC), dem gelösten organischen Kohlenstoff (DOC), der Adsorption des UV-Lichtes bei 254 nm (SUVA/SAK) und/oder dem chemischen Sauerstoffbedarf (COD) charakterisiert. Weiterhin kann NOM nach molekularem Gewicht (MW) oder der Affinität zum Wasser (bspw. hydrophil, neutral, hydrophob) unterteilt werden (Silanpää, 2015).

Neben den natürlicherweise vorkommenden Stoffen wurden in Grund- und Oberflächengewässern immer mehr künstlich erzeugte, anthropogene Stoffe nachgewiesen, wie zum Beispiel Arzneimittelrückstände oder Pestizide (Kunz, Schindler-Wildhaber, & Dietzel, 2016). Vielfach haben diese anthropogenen Stoffe auch in sehr geringen Konzentrationen einen schädlichen Einfluss auf aquatische Organismen (Schwarzenbach, 2006; Purdom *et al.*, 1994; Kunz *et al.*, 2016). Daraum sollten auch Mikroverunreinigungen im Sinne der allgemeinen Sorgfaltspflicht (Art. 3 GSchG) und des allgemeinen Verunreinigungsverbots (Art. 6 GSchG) vor Abgabe des Abwassers in die Umwelt möglichst vermieden oder entfernt werden (Kunz *et al.*, 2016). Die Gewässerschutzverordnung (GSchV) fordert einen Reinigungseffekt von ARAs bezüglich organischer Spurenstoffe von 80 % (Der Schweizerische Bundesrat, 2015). Eine Möglichkeit, vorhandene Spurenverunreinigungen teilweise zu entfernen, stellt die Ozonung des Abwassers dar.

Ozon war schon im 19. Jahrhundert für seine desinfizierenden Eigenschaften bekannt. Obwohl bereits um die Jahrhundertwende zum 20. Jahrhundert erstmals grosstechnisch zur Wasseraufbereitung eingesetzt, stand die Anwendung von Ozon lange Zeit im Schatten der günstigeren Desinfektion mit Chlor. Erst mit zunehmendem Nachweis und dem Gewahrwerden der Risiken von Desinfektionsnebenprodukten der Chlorierung wurde Ozon als Desinfektions- und Oxidationsmittel im Wasser seit den 1970er und 80er Jahren intensiv erforscht (von Sonntag & von Gunten, 2012).

Im Folgenden soll eine Übersicht der generellen Oxidationsmechanismen von Ozon in der Wasseraufbereitung, die zum Zweck einer (Teil-) Oxidation der im Wasser vorliegenden Stoffe angewendet wird, gegeben werden. Generelle Reaktionsprodukte, zu denen auch unerwünschte Desinfektionsnebenprodukte (DBPs) gehören, werden aufgezeigt. Abschliessend werden einige Prozesse zur gezielten Bildung von Hydroxidradikalen ($^{\bullet}\text{OH}$), den sogenannten Advanced Oxidation Processes (AOPs), kurz erläutert.

2.1 Oxidationsmechanismen

Bei der Anwendung von Ozon im Wasser, insbesondere in Bezug auf NOM, werden zwei Reaktionspfade beobachtet. Der erste stellt Reaktionen von Ozon mit Edukten dar. Solche Reaktionen werden direkte Reaktionen genannt. Daneben werden auch sogenannte indirekte Reaktionen von $^{\bullet}\text{OH}$ mit Edukten beobachtet. Indirekt werden sie genannt, weil $^{\bullet}\text{OH}$ als Nebenprodukt direkter Ozonreaktionen entstehen können. Während Ozon in der Regel recht spezifisch v.a. mit elekt-

ronenreichen Domänen reagiert (Oxidationspotential: 2.07 mV), reagieren ${}^{\circ}\text{OH}$ unspezifisch (Oxidationspotential: 2.33 mV) (von Sonntag & von Gunten, 2012). Ein häufig verwendeteter Parameter, der die Exposition von ${}^{\circ}\text{OH}$ zur Ozon-Exposition darstellt, ist die Kennzahl R_{ct} (Elovitz & von Gunten, 1999):

$$R_{\text{ct}} = \int [{}^{\circ}\text{OH}] \, dt / \int [\text{O}_3] \, dt$$

$[{}^{\circ}\text{OH}]$ und $[\text{O}_3]$ stellen hierbei die zeitabhängigen Konzentrationen der Hydroxidradikale und des Ozons dar. Es wurde beobachtet, dass R_{ct} in zwei Abschnitten konstant ist: In den ersten Sekunden nach Einbringung reagiert Ozon insbesondere im Abwasser mit schnell reagierenden Stoffen. Hierdurch kommt es zum schnellen Absinken der Ozonkonzentration, gleichzeitig werden sehr viele ${}^{\circ}\text{OH}$ freigesetzt (M. Buffle J. S., 2006; M. Buffle J. S., 2006; M. Buffle U. v., 2006). In dieser Zeit ist R_{ct} etwa zehn bis 100 Mal höher als in der nachfolgenden Phase, in der R_{ct} einen Wert der Größenordnung $10^{-9} - 10^{-7}$ einnimmt (Elovitz, 1999; M. Buffle J. S., 2006).

Nachfolgend werden die direkten und indirekten Reaktionsmechanismen kurz zusammengefasst.

2.2 Direkte Reaktionen

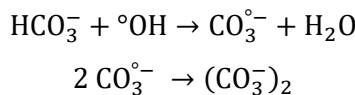
Direkte Reaktionen mit anderen im Wasser vorliegenden Stoffen finden besonders mit elektronenreichen Verbindungen statt, wie z.B. mit ungesättigten Kohlenstoffbindungen, aktivierten Phenolen oder nicht-protonierten Aminen (Gunten, 2003). Direkte Reaktionen weisen oft Reaktionskonstanten in der Größenordnung $1 - 10^6 \text{ M/s}$ auf (Gottschalk, 2010).

Ein wichtiger Schlüssel ist der Crigée-Mechanismus (Criegee, 1975). In einer mehrstufigen Reaktion bildet Ozon mit der C-Doppelbindung zunächst ein primäres Ozonid. Nach weiteren Zwischenschritten werden so Ketone, Aldehyde oder Carboxylsäuren gebildet (von Sonntag & von Gunten, 2012).

2.3 Indirekte Reaktionen

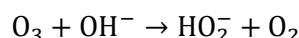
Während der Reaktionen von Ozon können ${}^{\circ}\text{OH}$ als Nebenprodukte entstehen. Diese reagieren oft sehr schnell mit Reaktionsraten nahe des Diffusionslimits, $k=10^8 - 5 \times 10^9 \text{ M/s}$ (von Sonntag & von Gunten, 2012).

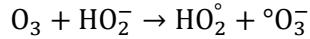
Ein gängiges Modell, das die Dynamik der Reaktionen von NOM und Ozon mit gleichzeitiger Radikal-Formierung und -Zehrung beschreibt, ist das Promotoren-Inhibitoren-Konzept (Staehelin & Hoigne, 1985; Hoigne, 1988). Einzelne NOM-Bestandteile können als Promotor, andere als Inhibitor wirken. Promotoren werden hierbei Stoffe genannt, die den Ozonabbau beschleunigen, Inhibitoren verlangsamen dessen Abbau (von Sonntag & von Gunten, 2012). Ein Beispiel für einen Inhibitor stellt Bicarbonat dar (HCO_3^-) (von Sonntag & von Gunten, 2012):



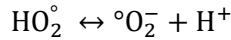
Durch seine Reaktion mit Hydroxidradikalen wird die Radikalkette unterbrochen.

Doch wie kommt es zu der Radikal-Kettenreaktion? In einer Initialreaktion reagiert Ozon mit Hydroxid-Ionen, was die pH-Abhängigkeit der Stabilität des Ozons erklärt (Staehelin & Hoigne, 1982):

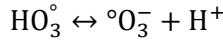
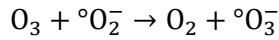




Das Hydroperoxy-Radikal HO_2° hat einen pK_s -Wert von 4.8 (Buehler, Staehelin, & Hoigne, 1984):

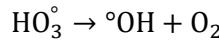


Das Superoxid-Radikal (O_2^-) reagiert in einer Elektronenübertragungsreaktion unter Abpaltung von Sauerstoff mit Ozon (Buehler *et al.*, 1984):



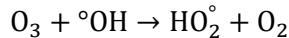
pK_s des Ozonradikals: 6.15 ± 0.15 (Buehler *et al.*, 1984), revidiert auf 8.2 (von Sonntag & von Gunten, 2012), geschätzt auf -2.0 (Merényi, Lind, Naumov, & von Sonntag, 2010).

Das HO_3° zerfällt unter Abgabe von Sauerstoff, wodurch schliesslich ${}^{\circ}\text{OH}$ -Radikale gebildet werden (Buehler *et al.*, 1984):



Die Radikale reagieren anschliessend auf mehreren Pfaden weiter:

1. Durch ihre direkte Reaktion mit Ozon wird ein neues Superoxid-Radikal gebildet (Mizuno, Tsuno, & Yamada, 2007):



Der Reaktionskreislauf beginnt erneut und das Ozon im Wasser wird destabilisiert (von Sonntag & von Gunten, 2012).

2. Reaktionen mit Promotoren: Durch Umsetzung mit Stoffen, an deren Ende wiederum HO_2° oder O_2^- gebildet wird, was ebenfalls zu einem Wiederbeginn des Reaktionskreislaufs führt.
3. Reaktionen mit Inhibitoren: ${}^{\circ}\text{OH}$ können auch mit Stoffen reagieren, wobei keine weiteren HO_3° oder O_2^- entstehen. Solche Stoffe werden auch Scavenger genannt.

2.4 Reaktionsprodukte

Verschiedene Studien haben den Einfluss einer Ozonung auf die scheinbare Gewichtsverteilung von NOM untersucht (Thomson 2004; Yoon 2013, Lamsal 2010, Stöcklin 2016). Generell wurde festgestellt, dass Ozon nicht spezifisch mit langkettigen Molekülen reagiert, sondern eine Ozonung eher zu einer gleichmässigen Abnahme aller NOM-Fraktionen führt.

Wie bei der Vorstellung des Crigée-Mechanismus beschrieben, führt eine Ozonung von NOM-haltigem Wasser zur Bildung von Ketonen, Carboxylsäuren und Aldehyden (von Sonntag & von Gunten, 2012). Weiterhin wurden als Reaktionsprodukte bereits Ketoaldehyde, Aldosäuren, Ketosäuren, Hydroxysäuren, Alkohole, Ester und Alkane nachgewiesen (Richardson 1999).

Zu den nachgewiesenen Aldehyden zählen unter anderem Formaldehyde (FA), Acetaldehyde (AA), Glyoxal, Methylglyoxal und Trichloroacetaldehyde (Richardson 2007). FA und AA sind einerseits sehr wahrscheinlich humantoxisch, andererseits leicht biologisch abbaubar (Richardson 2007).

Oft lässt sich nach der Ozonung ein Anstieg der biologischen Abbaubarkeit, ausgedrückt in einem höheren Anteil biologisch verfügbaren Kohlenstoffs (AOC bzw. BDOC), feststellen (Ramseier *et al.*, 2011, Zimmermann 2011).

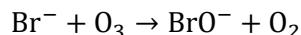
Liegen bei der Ozonung neben Kohlenstoffverbindungen natürlichen und/oder anthropogenen Ursprungs auch Halogene vor, können als Nebenprodukte auch halo-organische Verbindungen wie Trihalomethane und halo-azidische Säuren entstehen (Richardson, Plewa, Wagner, Schoeny, & DeMarini, 2007).

2.4.1 Bromat

Bei der Ozonung von bromidhaltigem (Br^-) Wasser kann Bromat (BrO_3^-) entstehen. Bromat gilt als krebsverregend, weshalb für Trinkwasser in den USA und Europa ein obligatorischer Grenzwert von 10 $\mu\text{g/L}$ etabliert wurde. Für Oberflächengewässer wurde ein Qualitätskriterium von 50 $\mu\text{g/L}$ vorgeschlagen (Oekotoxzentrum, 2015). Insbesondere bei Abwasserreinigungsanlagen mit Bromidquellen im Einzugsgebiet (z.B. chemische Industrie, Sonderabfallindustrie, Kehrichtverbrennungsanlagen) besteht das Risiko, diesen Grenzwert für die Einleitung zu überschreiten (Soltermann, Abegglen, Götz, Zimmermann-Steffens, & Von Gunten, 2016).

Auch wenn Details des Bildungsmechanismus für Bromat noch immer nicht vollständig aufgeklärt werden konnten (Rayne, Forrest, 2014), herrscht weitgehender Konsens über den grundsätzlichen Reaktionspfad (von Sonntag & von Gunten, 2012).

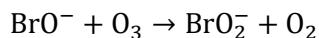
In einer ersten Reaktion mit Ozon wird Br^- zu Hypobromit (BrO^-) oxidiert (Haag & Hoigne, 1983):



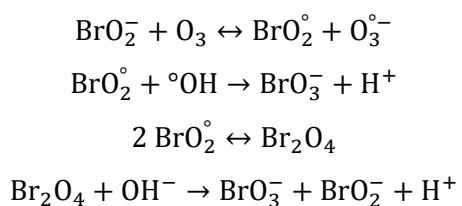
Dieses steht mit der hypobromigen Säure (BrOH) im Gleichgewicht, $\text{pK}_s = 8.8 - 9.0$ (Haag & Hoigne, 1983):



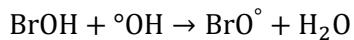
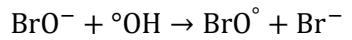
BrO^- oxidiert in anschliessenden Reaktionen mit Ozon zu Bromit (BrO_2^-) (Haag & Hoigne, 1983):



Nach einer Gleichgewichtsreaktion mit Ozon entsteht ein Bromitradikal (BrO_2°) (Nicoson *et al.*, 2002), welches mit ${}^\circ\text{OH}$ zu BrO_3^- weiteroxidiert (R. J. Field, Raghavan, & Brummer, 1982) und im Gleichgewicht mit Br_2O_4 steht (Richard J. Field & Foersterling, 1986). Letzteres zerfällt mit Hydroxidionen schnell zu Bromat (Richard J. Field & Foersterling, 1986):



Neben diesem Reaktionspfad tragen auch die Hydroxidradikale zur Bromatbildung bei. So reagiert das wichtige Intermediat BrO^- , gleichwie BrOH , in einer Radikalreaktion zum Hypobromitradikal (BrO°) (Buxton & Dainton, 1968; Kläning & Wolff, 1985):



BrO° kann unter Freisetzung eines BrO^- zu BrO_2^- rekombiniert werden (Buxton & Dainton, 1968), welches wie oben beschrieben zu Bromat umgeformt werden kann:



Ausserdem konnte gezeigt werden, dass in einer radikalinduzierten Reaktion mit Bromid ebenfalls über mehrere Zwischenprodukte BrOH entstehen kann (von Sonntag & von Gunten, 2012).

Aufgrund der pH-abhängigen Verfügbarkeit der schneller reagierenden BrO^- -Ionen ist die Bromatbildung unter anderem durch den pH-Wert beeinflussbar. So gilt z.B. eine Anpassung unter pH 6 als effektive Strategie zur Bromatvermeidung (Gunten, 2003).

2.4.2 NDMA

NDMA kann als Nebenprodukt einer Ozonung entstehen. Im Allgemeinen können vor allem Stoffe zur NDMA-Bildung beitragen, die eine Struktur wie $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}-\text{R}$ oder $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{L}-\text{N}-\text{R}$ aufweisen, wobei L Gruppen darstellt, die das Molekül leicht verlassen können, z.B. $-\text{SO}_2$ oder $-\text{CO}_2$ (Marti *et al.*, 2015). Bekannte NDMA-Vorläufer sind u.a. Dimethylsulfamid (DMS), 4,4'-hexamethylenbis(1,1'-dimethylsemicarbizid) (HDMS), oder 1,1,1',1'-Tetramethyl-4,4'(methylene-di-p-phenylen)disemicarbizid (TMDS) (von Sonntag & von Gunten, 2012). Bei einigen Stoffen kann vorliegendes Bromid als Katalysator zur NDMA-Bildung führen, z.B. DMS.

DMS ist ein Abbauprodukt des weit verbreiteten Fungizids Tolylfouanid (von Sonntag & von Gunten, 2012). Es reagiert schnell mit BrOH zu Br-DMS. Quantenmechanische Computerberechnungen ergaben, dass das Br-DMS einen pK_s -Wert von etwa 9.0 aufweist. Der deprotoniert vorliegende Stoffmengenanteil reagiert schnell mit Ozon, was nach Bildung instabiler Zwischenprodukte zur Bildung von NDMA (enthalpiegetrieben) oder nicht-NDMA-Produkten (entropiegetrieben) führen kann (Trogolo, 2015). Limitierend ist für diese Reaktionsfolge die Bildung der hypobromigen Säure (von Sonntag & von Gunten, 2012).

2.5 Advanced Oxidation Processes: Gezielte Erzeugung von Radikalen

Wie beschrieben haben ${}^\circ\text{OH}$ ein höheres Oxidationspotenzial als Ozon (2.33 mV zu 2.07 mV, (von Sonntag & von Gunten, 2012)). Sie sind in der Lage, Stoffe zu oxidieren, die mit anderen Oxidationsmitteln nicht reaktionsfähig sind. Es kann deswegen interessant sein, diese Radikale gezielt zu erzeugen. Solche Prozesse werden Advanced Oxidation Processes genannt (AOPs). Verschiedene Varianten haben sich etabliert, um diesen Zweck zu erfüllen. Nachfolgend werden die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und die Bestrahlung mit UV-Licht kurz vorgestellt.

2.5.1 Zugabe von Wasserstoffperoxid

Durch Zugabe von H_2O_2 und O_3 kommt es zur Reaktion der zwei Edukte und dem nachfolgenden Zerfall in ${}^{\circ}\text{OH}$. Grundlegend erforscht wurden diese Reaktionen von den Forschern Stähelin, Bühler und Hoigné (Stähelin und Hoigné, 1982; Bühler *et al.*, 1984; Stähelin *et al.*, 1984; Stähelin und Bühler, 1985).

Demnach steht H_2O_2 im Gleichgewicht mit seiner konjugierten Säure, HO_2^- ($\text{pK}_\text{S} = 11.6$). HO_2^- reagiert schnell mit Ozon, wobei die gewünschten ${}^{\circ}\text{OH}$ freigesetzt werden, sowie ${}^{\circ}\text{O}_2^-$ und O_2 .

${}^{\circ}\text{O}_2^-$ wiederum kann in einer Reaktion mit Ozon dieses radikalieren, wodurch ${}^{\circ}\text{O}_3^-$ entsteht. ${}^{\circ}\text{O}_3^-$ steht wiederum im Gleichgewicht mit der konjugierten Base HO_3° . Über den pK_S -Wert besteht keine Einigkeit (6.1, 8.2, -2.0) (Bühler *et al.*, 1984; von Sonntag & von Gunten, 2012; Merényi *et al.*, 2010). HO_3° zerfällt unter Abgabe von Sauerstoff wiederum in ein weiteres ${}^{\circ}\text{OH}$.

Mechanistische Details der Reaktionen werden noch heute diskutiert (z.B. Sein *et al.* 2007, Merényi *et al.* 2010).

Besonders interessant ist die Zugabe von H_2O_2 mit dem Ziel, die Bildung von Bromat zu vermeiden. Das Zwischenprodukt BrOH wird nämlich sowohl mit H_2O_2 , als auch mit HO_2^- zu Bromid reduziert.

2.5.2 Bestrahlung mit UV-Licht

Durch Bestrahlung mit UV-Licht bei 254 nm zerfällt Ozon schnell in ${}^{\circ}\text{O}^-$ und ${}^{\circ}\text{O}_2^-$ (3300 M/s (von Sonntag & von Gunten, 2012)). ${}^{\circ}\text{O}_2^-$ nimmt an nachfolgenden Reaktionen teil, wie bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid beschrieben.

3 Experimentelle Durchführung

3.1 Pilotanlage

Im Rahmen des Projektes wurde eine Ozonungsanlage aufgebaut, welche einen quasikontinuierlichen Betrieb ermöglicht (Betrieb für einen Zeitraum von mehreren Stunden). Es wurden drei unterschiedliche am Markt verfügbare Ozoneintragssysteme eingebaut. Die Anlage ist mit einem Ozongenerator mit einer Kapazität von bis zu 10 g O₃/h ausgestattet. Weiterhin ist die Anlage mit elektronischen Sensoren und einer Steuerung ausgerüstet, sodass ein sicherer Betrieb unter kontrollierten Bedingungen und eine grundlegende Charakterisierung des Zulaufs und Ablaufs ermöglicht werden. Eine weitere Analytik erfolgt mittels Laboranalysen. Die Ozonungsanlage ermöglicht zusätzlich eine Dosierung von H₂O₂ in das zu behandelnde Wasser, so dass die Oxidation der Abwasser-Inhaltstoffe verstärkt durch °OH Radikale statt durch Ozon abläuft. Ein Fliessschema der Ozonungsanlage ist in Abbildung 1 dargestellt.

Die Pilotanlage hat drei Ozoneintragssysteme:

- **Bubble column** (DN100 x 1780 mm), in der das Wasser wahlweise aufsteigend oder absteigend fliessen kann. Der Gaseintrag erfolgt über eine keramische Membran am Boden der Säule. Die Säule kann in einem Durchfluss-Bereich von etwa 100 - 700 L/h Wasser und 0.5 - 10 L/min Gas betrieben werden.
- **Schlaufenreaktor** (DN13 x 8500 mm) mit drei Dosierpunkten für Ozon. Die Einmischung nach jedem Dosierpunkt erfolgt mittels statischen Mischern. Der Schlaufenreaktor kann mit etwa 100 - 130 L/h Wasser- und 0.5 - 3 L/min Gasdurchfluss pro Dosierpunkt arbeiten.
- **Membrankontaktor** mit tubularen PTFE-Membranen. Für die Versuche wurde ein Membranmodul mit einer Gesamtfläche von 0.25 m² montiert. Beim Betrieb ist Wasser in den Fasern und Gas ausserhalb. Der Wasserdurchsatz ist zwischen 10 - 60 L/h regulierbar. Zusätzlich wurde Wasser zwischen Modulausgang und -Eingang rezirkuliert, damit in den Fasern eine stärkere Durchströmung herrscht und der Stoffübergang erhöht wird. Die Zirkulation beträgt etwa 130 L/h.

Nach den Eintragssystemen Bubble column und Schlaufenreaktor fliesst das ozonierte Wasser über einen Kontaktbehälter, in dem sich das Wasser und Gas trennen und das gelöste Ozon mit den im Wasser enthaltenen Stoffen reagieren kann. Beim Betrieb mit dem Membrankontaktor wird der Kontaktbehälter nicht verwendet, weil sich nach dem Eintrag keine Bläschen im Wasser befinden und der Wasserdurchfluss niedrig ist.

Die Anlage misst und regelt den Gasdurchfluss mittels Massendurchflussregler und einer photometrischen Messung der Ozonkonzentration im eingetragenen Gas sowie im Abgas aus der Anlage. Eine Messung des gelösten Ozons im Ablauf ist auch vorhanden sowie SAK-Messungen im Zu- und Ablauf. Zur Sicherheit sind Sensoren für die Raumluftüberwachung innerhalb und ausserhalb der Anlageneinhausung installiert.

Es besteht eine Möglichkeit, H₂O₂ flussproportional in den Zulauf zu dosieren; weitere Dosierpumpen können zur pH Einstellung verwendet werden.

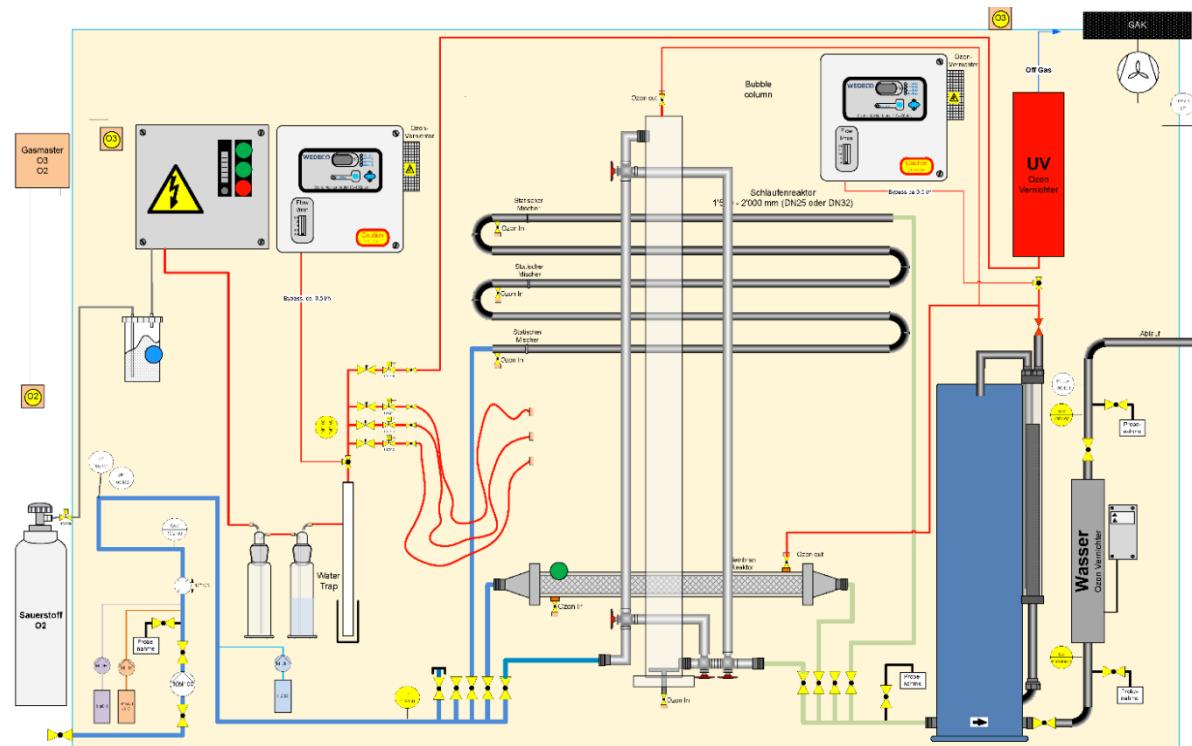


Abbildung 1: Schema der Ozonierungsanlage

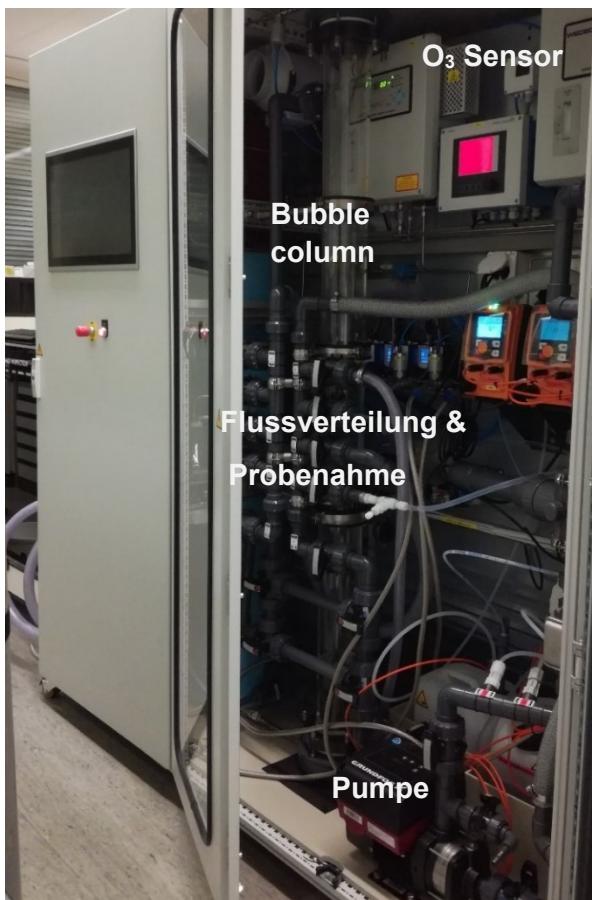


Abbildung 2: Gesamtansicht der Anlage

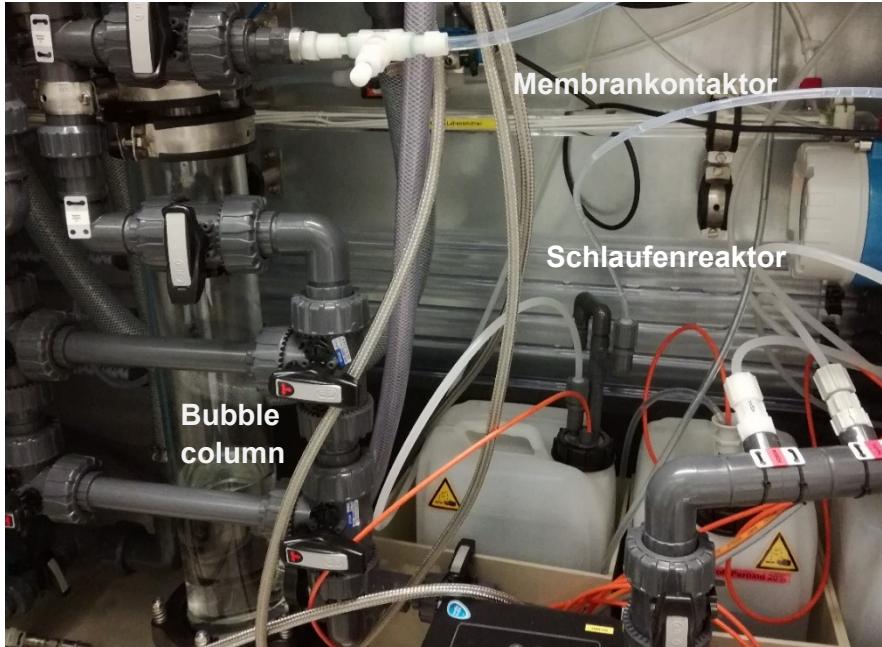


Abbildung 3: Detailansicht der Ozon-Eintragssysteme

3.2 Charakterisierung der O₃-Eintragssysteme

Nach der Fertigstellung der Ozonungsanlage wurde der O₃-Eintrag aller drei Module charakterisiert: zuerst wurden Versuche mit Leitungswasser durchgeführt, bei denen der optimale Betriebsbereich für die einzelnen Eintragssysteme bestimmt und der Stoffübergang von O₃ und O₂ gemessen wurde. Dazu wurden On-line-Analysen der Zu- und Abluft sowie Analysen des behandelten Wassers ausgewertet. Anschliessend wurden die Versuche mit den realen Abwässern wiederholt und die Werte verglichen. Das Vorgehen ist in Gottschalk *et al.* (2010) genauer beschrieben.

Die Angaben zum Stoffübergang der Eintragssysteme wurden anschliessend für die Justierung der Betriebsparameter bei den Ozonierungsexperimenten mit Spurenanalytik genutzt, damit die gewünschte Ozondosis eingestellt werden konnte.

3.3 Betriebsparameter bei Ozonierungsversuchen

Bei der Ozonierung in der Pilotanlage wurde darauf geachtet, dass die Betriebsparameter (Gasdurchfluss und Wasserdurchfluss) bei den unterschiedlichen Eintragssystemen möglichst gleich sind, damit die Resultate vergleichbar sind. Der Wasserdurchfluss in der Bubble column sowie im Schlaufenreaktor wurde bei 120 L/h und der Gasdurchfluss bei 1.5 L/min (90 L/h) gehalten. Die gewünschte Ozondosis wurde deswegen anhand der O₃ Konzentration im Gas geregelt; schwankte diese während des Versuchs, wurde die applizierte Dosis nachträglich anhand der Betriebsdaten berechnet.

Beim Membranmodul erlaubte die limitierte Membranfläche nur einen kleineren Durchfluss. Um einen möglichst hohen Übergang von Ozon über die Membran zu erzielen, wurde der Ozonge-

nerator bei möglichst hohen Ozonkonzentrationen betrieben; dabei war die Regulierung des Generators nicht fein genug, um die Dosis exakt einzustellen. Deswegen wurde die gewünschte Dosis auch anhand des Wasserdurchflusses über das Membranmodul geregelt.

In dem Eintragssystem Schlaufenreaktor mit H_2O_2 Zugabe wurde zusätzlich eine Wasserstoffperoxidlösung (500 mg/L) in den Wasserzulauf mittels einer Dosierpumpe zugegeben. Das Durchflussverhältnis zwischen Wasser und H_2O_2 wurde bei 100 gehalten, so dass die resultierende Konzentration von H_2O_2 5 mg/L betrug. Die Betriebsparameter sind in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1: Betriebsparameter bei Ozonierungsexperimenten

	Membran-kontaktor	Bubble column	Schlaufen-reaktor	Schlaufenreaktor + H_2O_2
Durchfluss Wasser Q_L (L/h)	20 – 40	120	120	120
HRT Eintragssystem (min)	1.5 – 3	6.5	0.5	0.5
HRT Reaktionsbecken (min)	-	25	25	25
Durchfluss Gas Q_G (L/min)	0.85	1.5	3 x 0.5	3 x 0.5
Dosiermenge H_2O_2 (500 mg/L) (L/h)	-	-		1.2

HRT: hydraulic retention time, hydraulische Verweilzeit im System

Bei jedem Ozonierungsexperiment wurden die Betriebsparameter (Durchfluss, Ozonkonzentration im Gas) für etwa 90 min möglichst konstant gehalten, damit sich das System bei 3-4 HRT stabilisieren konnte. Die Ozondosis wurde anhand der im Steuerungssystem der Pilotanlage gespeicherten Daten (im 1 s Takt aufgezeichnet) wie folgt berechnet (Gottschalk et al., 2010):

$$D(O_3) = \frac{Q_G \times (c_{G,in} - c_{G,out})}{Q_L}$$

$D(O_3)$...Ozondosis [mg O_3 /L]

Q_G ...Durchfluss Wasser (L/h)

Q_L ...Durchfluss Gas (L/h)

$c_{G,in}$...Ozonkonzentration im Gas vor Eintrag (mg/L)

$c_{G,out}$...Ozonkonzentration im Abluft (mg/L)

Die spezifische Ozondosis in g O_3 /g DOC, die bei allen Experimenten als wichtigster Betriebsparameter eingestellt wurde, wird von der Ozondosis und DOC Konzentration des jeweiligen Abwassers berechnet:

$$D(O_3)_{spec} = \frac{D(O_3)}{c(DOC)}$$

Am Ende des Versuchs wurde eine Probe des behandelten Abwassers (5-10 L) entnommen und anschliessend analysiert. Zusätzlich wurden auch Proben nach dem Eintragssystem (vor Reaktionsbecken) entnommen, in denen Bromat- und Ozonkonzentrationen gemessen wurden.

Wegen einer Störung am Kühlungssystem im Lagerraum (Temperatur deutlich unter 0°C) gingen einige in Glasflaschen aufbewahrte Proben verloren, bevor sie analysiert werden konnten. Das betrifft zwei Proben für die biologische Behandlung/BSB Messung und neun Zwischenproben direkt nach der Ozondosierung.

3.4 Charakterisierung des Abwassers

Die Ozonierungsexperimente wurden mit zwei biologisch gereinigten Abwässern durchgeführt. Es wurde immer eine Abwassercharge für alle Ozonierungsexperimente verwendet, damit die Resultate vergleichbar sind.

3.4.1 Abwasser Vorversuch und 1. Charge des Hauptversuchs

Das Abwasser für die Vorversuche und den Hauptversuch der 1. Charge stammt aus dem Ablauf einer SBR-Pilotanlage, welche von einem SBR-Becken (387 L) und einem Pufferbehälter (345 L) für das gereinigte Abwasser besteht. Die Pilotanlage ist auf der Abwassereinigungsanlage ProRheno AG in Basel installiert und wird mit einer konstanten Wassermenge beschickt. Der Zulauf ist eine Mischung von Zulauf Biologie (kommunales Abwasser) und Ablauf Vorklärung Chemie (industrielles Abwasser). Die zwei Abwasserströme werden so gemischt, dass der TOC-Frachtanteil der ARA Chemie 20% darstellt; das entsprechende hydraulische Zulaufverhältnis beträgt 10% Chemieabwasser und 90% Abwasser aus der ARA Basel. Die hydraulische Verweilzeit im SBR-Becken beträgt ca. 15 h.

Die mittleren Konzentrationen im Zulauf des SBR sind etwa 400 mg/L CSB und 50 mg/L N_{tot}; im Ablauf wurden durchschnittlich 8.8 mg/L DOC und 15 mg/L N_{tot} gemessen. Die Einmischung von Industrieabwasser führt zu einer hohen Br⁻ Konzentration im SBR Zulauf von einigen mg/L.

Für die Vorversuche wurde 1 m³ SBR-Ablauf in einem IBC-Container gesammelt und in das FHNW-Labor transportiert. Weil sich im Vorversuch gezeigt hat, dass diese Menge Abwasser nicht für alle Versuche ausreicht, wurden für die Messkampagne der 1. Charge 2 m³ gesammelt. Diese Probennahme, die etwa 3 Tage dauerte, erfolgte in zwei IBCs, die mittels Umpumpen zusammengemischt wurden.

Der Inhalt der zwei IBCs wurde im Verlauf der Experimente separat analysiert. Für die Ozonierung im Membrankontaktor und der Bubble column wurde IBC1 benutzt, für den Schlaufenreaktor (mit und ohne H₂O₂ Zugabe) IBC2.

3.4.2 Abwasser 2. Charge des Hauptversuchs

Das Abwasser stammt von der ARA Neugut (Dübendorf, Schweiz), welche Abwasser von etwa 105,000 Einwohnergleichwerten reinigt. Sie enthält einen industriellen (hauptsächlich aus der Nahrungsmittelindustrie) Abwasseranteil von ca. 50%. Der Durchfluss in der ARA beträgt in etwa 13,000 und 57,000 m³/d mit einem durchschnittlichen Wert von 19,000 m³/d bei trockenen Wetterbedingungen. Das gereinigte Abwasser für die Versuche wurde nach Nachklärung (Zulauf Ozonierung) entnommen.

Gemäss Durchfluss-Menge hat die Chargen-Entnahme nur einige Minuten gedauert und die zwei IBCs (IBC3 und IBC4) wurden nicht mehr zusammengemischt. Der Inhalt der zwei IBCs wurde im Verlauf der Experimente separat analysiert. Für die Ozonierung im Membrankontaktor und der Bubble column wurde IBC3 benutzt, für den Schlaufenreaktor IBC4 und für den Schlaufenreaktor mit H₂O₂ Zugabe eine Mischung von IBC3+IBC4.

Das Abwasser der 2. Charge beinhaltete nur eine niedrige Konzentration von Br⁻ (34.6 µg/L), was vermutlich nur zu niedriger Bromatbildung in allen Versuchen führen würde. Deswegen wurde nur ein Ozonierungsexperiment mit dem Abwasser durchgeführt; für die restlichen Experimente wurden beide IBCs auf eine Zielkonzentration von 250 µg/L Br⁻ mittels NaBr-Lösung gespikt.

3.5 Ozonierungsexperimente in der Pilotanlage

Für jede Abwassercharge wurden kontinuierliche Ozonierungsversuche mit den vier vorhandenen Eintragsverfahren durchgeführt; in jedem Eintragsverfahren wurden drei verschiedenen Ozondosen getestet: 0.5, 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC (siehe Tabelle 2).

Tabelle 2: Übersicht Experimente in der Ozonierungsanlage

Charge	IBC	Eintragsverfahren	Ozon-Dosis [mg O ₃ /mg DOC]
1	IBC1	Bubble column	0.5 1.0 1.5
		Membrankontaktor	0.5 1.0 1.5
		Schlaufenreaktor	0.5 1.0 1.5
	IBC2	Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	0.5 1.0 1.5
		Bubble column	1.0
		Bubble column	0.5 1.0 1.5
2	IBC3 ohne Br ⁻ spiking	Membrankontaktor	0.5 1.0 1.5
		Schlaufenreaktor	0.5 1.0 1.5
		Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	0.5 1.0 1.5
	IBC4 mit Br ⁻ spiking	Bubble column	0.5 1.0 1.5
	Mix IBC3 + IBC4 mit Br ⁻ spiking	Schlaufenreaktor	0.5 1.0 1.5

Die ozonierten Wasserproben jedes Experiments wurden analysiert und die Werte mit der Ausgangsprobe verglichen. Folgende Parameter wurden gemessen: pH, DOC, CSB, BSB, SAK₂₅₄, Stickstoff (NH₄⁺, NO₂⁻, NO₃⁻), O₃, Phosphat, Alkalinität, Leitfähigkeit, Br⁻ und BrO₃⁻.

Zusätzlich wurden auch ausgewählte Mikroverunreinigungen gemessen: Benzotriazol, Sulfamethoxazol, Carbamazepin, Mecoprop, Diclofenac, Amisulpride, Metoprolol, Venlafaxin, Citalopram, Clarithromycin, Irbesartan, Candesartan und Hydrochlorothiazid (HCT). Ebenso wurden Nitrosamine analysiert (N-nitrosodimethylamine, N-nitrosomorpholine, N-nitrosodiethylamine, N-nitrosopiperidine, N-nitrosodibutylamine, N-nitrosodipropylamine).

Um die allgemeine Toxicität bzw. die Mutagenität der Proben zu untersuchen, wurden zwei *in vivo* Verfahren (Alge und Daphnia) bzw. ein *in vitro* Verfahren (AMES) verwendet.

In allen ozonierten Proben wurde BSB₅ gemessen; durch diese Messung wurden die Proben biologisch behandelt und wurden nach der BSB Messung für weitere Analysen verwendet.

Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt.

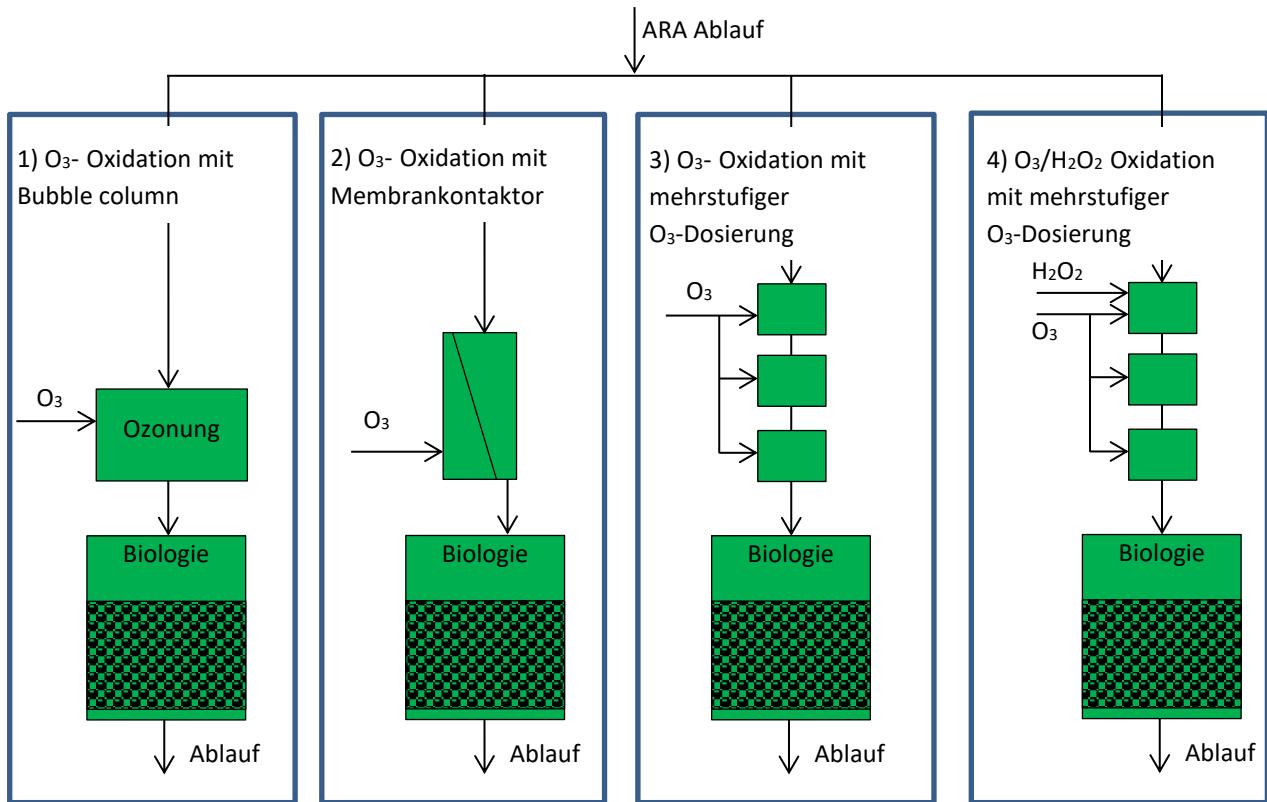


Abbildung 4: Versuchsaufbau

3.6 Biologische Nachbehandlung/Bestimmung des BSB₅

Eine grosstechnische Ozonung wird in der Regel mit einer biologischen Nachbehandlung in einem biologisch aktiven Filter gekoppelt, um die biologisch abbaubaren Oxidationsprodukte zu entfernen. In diesem Projekt wurde die biologische Behandlung mittels der BSB₅-Messung durchgeführt, bei der als Inokulum Belebtschlamm mit niedriger Konzentration eingesetzt wurde. Die Schlammprobe wurde von einer kommunalen Kläranlage (ARA Birs in Birsfelden BL) entnommen, mit einem Mineralmedium (nach OECD Guideline 301; OECD, 2012) mehrmals gewaschen, zentrifugiert und anschliessend 7 Tage belüftet bevor die BSB Messung startete. Für die BSB Messung wurde in jede Abwasserprobe das Inokulum dosiert, sodass die Zielkonzentration 6 mg/L als Trockensubstanz (TS) beträgt. Es wurden Allythiobarnstoff (5 mg/L) als Nitrifikationshemmstoff, Pentanatriumtrophosphat (1.6 mg/L) und Harnstoff (4 mg/L) als Nährstoffe zugegeben. Die Messung erfolgte respirometrisch mit dem OxiTop® – System von WTW (WTW Germany, D-82362 Weilheim, Deutschland).

Nach der biologischen Behandlung/BSB Messung wurden ausgewählte Proben für die Toxizität auf *Daphnia magna* überprüft und mit den Proben direkt nach der Ozonung verglichen.

3.6.1 Quantifizierung von allgemeinen Parameter

Die folgenden Parameter wurden mit spezifischen Küvetten-Tests von Hach Lange (Hach Lange GmbH, 40549 Düsseldorf, Deutschland) photometrisch bestimmt: NH₄- N (LCK304), NO₂- N (LCK 341), NO₃-N (LCK 339), Phosphat (LCK 349), CSB (LCK 1414), O₃ (LCK310). Für die DOC Messung wurde der Analysator TOC-L-CSH (Shimadzu), für die SAK der DR6000 UV-VIS Spektralphotometer (Hach) und für die Leitfähigkeit inoLab® pH/ION/Cond 750 mit einer TetraCon® 325 Elektrode (WTW) verwendet. Für die Alkalinität-Messung wurden 100 mL Probe mit 0.1 N HCl titriert; für die Bestimmung des Äquivalenzpunktes wurde ein Mischindikator (Methylrot-Bromkresolgrün) verwendet.

3.6.1.1 Quantifizierung von Bromid und Bromat

Bromid und Bromat wurden via IC-ICP-MS bestimmt, wobei keine Probenvorbereitung vorgenommen wurde. Die Verwendung eines induktiv gekoppelten Plasmas (ICP) zur Ionisierung hat den Vorteil, dass das Plasma jede chemische Bindung zerstört, wodurch diese Methode robust ist und matrixunabhängig wird (Seubert et al., 2000).

Das Messprinzip (Online Aufkonzentrierung – IC-ICP-MS) entsprach weitgehend der an der FHNW etablierten Methode zur Selenquantifizierung (Lenz et al., 2012). Die Proben wurden mit einem 0.45 µm Spritzenfilter filtriert und in das IC-System (Dionex ICS-2100, Dionex) eingeführt (Einspritzvolumen 25 µL). Dieses besteht aus einem Eluent- Generator (EGC II KOH, Dionex), einem selbstgenerierendem Suppressor (ASRS®300, 2-mm, Dionex), einer Vorsäule (AG18, 2 x 50 mm, Dionex) und der Hauptsäule (AS18, 2 x 250 mm, Dionex). Die chromatographische Auftrennung der Analyten (BrO₃⁻ und Br⁻) erfolgte mit einem Durchfluss von 0.5 mL/min bei 35 °C und folgendem Gradienten (KOH bzw. OH⁻): Von 0 – 6 Minuten gehalten bei 32 mM, von 6 – 8 min bei 60 mM, zwischen 8 – 10 min eine Re-equilibrierung bei 32 mM. Die IC war an ein 8800 ICP-MS Triple Quad (Agilent) gekoppelt.

Für die Berechnung der Bestimmungs- und Detektionsgrenze (LOQ und LOD) wurde die Methodik von Creed, Brockhoff und Martin (1997) übernommen. LOD und LOQ wurden anhand von sieben Analysen von einer mit (5 µg/L Br als BrO₃⁻) gespikten Abwasserprobe (Charge 2) gemessen.

$$LoD = t_{n-1,0.99} \times S$$

$$LoQ = 10 \times S$$

$t_{n-1, 0.99}$... t-Test Wert für 99% Konfidenz-Niveau und einer Standardabweichungs-Schätzung für n-1 Freiheitsgrade (t = 3.14 für 7 Replikate).

S... Standardabweichung der 7 Messungen

Es ergaben sich folgende LOD/LOQ-Werte:

$$LOD = 1.68 \mu\text{g/L BrO}_3^-$$

$$LOQ = 5.33 \mu\text{g/L BrO}_3^-$$

3.6.2 Ozonexposition

Bei der Expositionsmessung wurden kleinere Abwasserproben in Labor-Batchversuchen mit Ozon behandelt, bei denen das Ozon als wässrige Lösung zugegeben wurde. Die Ozonexposition wurde bei drei verschiedenen Ozondosen (0.5, 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC) gemessen. Die

Experimente wurden nach der Methodik von Schindler-Wildhaber *et al.* (2015) durchgeführt. Insbesondere wurden auch Br⁻ und BrO₃⁻ vor und nach der Ozonung gemessen. Für die Ozonung des Abwassers wurde mit einem Ozongenerator (TOG C2, Ozonia, Schweiz) eine Stammlösung hergestellt. Um eine möglichst hohe Ozonkonzentration zu erreichen, wurde die Stammlösung mit Eis gekühlt. Die Konzentration der Stammlösung sowie die entnommenen Abwasserproben während der Messung wurden mittels Indigoentfärbung (näher in Kapitel 3.6.2.1) gemessen. Die zu den Abwassermengen dazugegebene Ozonmenge wurde proportional zur DOC Konzentration des Wassers gewählt.

Die Ozonkonzentrationen der ozonierten Abwasserproben wurden direkt nach Zugabe der Ozonstammlösung und danach in bestimmten Zeitabständen mehrmals gemessen bis das Ozon vollständig abgebaut war. Mit diesen Messungen konnte die Ozonexposition, welche die Ozonmenge mal die Einwirk-Zeit beschreibt, und welcher ein Stoff im Wasser ausgesetzt ist (Nöthe *et al.*, 2009), bestimmt werden. Für diese Messungen wurden mehrere Vials mit der Indigostammlösung vorbereitet und von der ozonierten Abwasserprobe jeweils in definierten Zeitabständen die entsprechenden Mengen zur Stammlösung dazugegeben, um die Proben anschliessend mit einem Spektrometer zu messen.

3.6.2.1 Quantifizierung von Ozonkonzentration mittels Indigoentfärbung

Bei der Messung der Ozonexposition wurde die Ozon-Konzentration in den entnommenen Proben mittels Entfärbung von Indigotrisulfonsäure bestimmt. Die Proben wurden bei einer Wellenlänge von 600 nm photometrisch gemessen und mit einer Blindmessung verglichen.

$$O_3[mg/l] = \frac{V_{Indigo} + V_{Probe}}{V_{Probe}} \cdot \frac{(E_{Blind} - E_{Probe})}{\varepsilon \cdot d} \cdot 1000 \cdot M_{O_3}$$

V_{Indigo} ... Volumen Indigolösung [mL]

V_{Probe} ... Volumen Probe [mL]

E_{Blind} ... gemessene Extinktion der Blindprobe (bei 600 nm) [-]

E_{Probe} ...gemessene Extinktion der Probe (bei 600 nm) [-]

ε ...molarer Extinktionskoeffizient von Indigo bei 600 nm [20'000 L mol⁻¹ cm⁻¹]

d ...Dicke der Messküvette [1 cm]

M_{O_3} ...Molekulare Masse von Ozon [48 g/mol]

3.7 Quantifizierung der organischen Mikroverunreinigungen

Da einerseits Mikroverunreinigungen in Gewässern im Konzentrationsbereich von wenigen ng - µg/L vorkommen (Abegglen und Siegrist, 2012) und andererseits Nitrosamine und Vorstufen durch die Ozonierung im niedrigen ng/L Bereich entstehen können, ist es wichtig, ein geeignetes Anreicherungsverfahren anzuwenden. Hierfür hat sich die Festphasenextraktion mit anschliessender Gaschromatographie/Massenspektrometrie etabliert (Krauss und Hollender, 2008).

3.7.1 Festphasenextraktion zur Anreicherung von Mikroverunreinigungen

Alle Ausgangsabwasserproben sowie die ozonierten Proben wurden mit der hier beschriebenen Methode angereichert und analysiert. Alle Dosierungen jedes Eintragssystems und Zulaufs wurden in Doppelbestimmungen durchgeführt. Die Details können Appendix 1 und Appendix 2 entnommen werden.

Zur Anreicherung der Mikroverunreinigungen wurden 500 mL Probe über einen Glasfaserfilter (GF-5, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 52313 Düren, Deutschland) mit einem Porendurchmesser von 0.45 µm und unter Vakuum in eine ausgeglühte 500 mL Schottflasche filtriert. Die verwendete Nutsche wurde vor der Anwendung mit Aceton gereinigt und mit Trinkwasser, nachdem es für ca. 30 s aus der Leitung gelaufen ist, gespült. Nach jeder Filtration wurde der Filter verworfen und die Nutsche erneut mit Trinkwasser gespült. Danach wurde der pH-Wert jedes Filtrats mithilfe von verdünnter Schwefelsäure (H₂SO₄) (Sigma-Aldrich, Buchs AG, Switzerland) oder Natronlauge (NaOH) (Batch-Nr. 16456801, CAS 1310-73-2, Scharlab, S.L., Barcelona, Spanien) auf einen Wert zwischen 7.45 und 7.55 eingestellt. Jedem Filtrat wurde anschliessend 10 µL des internen Standards hinzugegeben. Die Endkonzentration der Analyten nach der SPE betrug 200 ng/mL.

Um die Analyten (Spurenstoffe) während der SPE an eine geeignete Festphase binden zu können, musste ein geeignetes Material (Sorbens) gewählt werden. Hierfür hat sich das Umkehrphasen-Sorbens OASIS® HLB von Waters (Waters, Milford, USA) bewährt. Dieses Polymer besitzt die Eigenschaft, eine breite Anzahl an sauren, basischen und neutralen Substanzen aus unterschiedlichen Matrizen zu extrahieren. Die OASIS® HLB Kartuschen (200 mg, 6cc) wurden folgendermassen konditioniert: 2 mL Heptan, 2 mL Aceton, 2 x 3 mL Methanol und 2 x 4 mL Reinstwasser. Anschliessend lief die SPE mit einem Fluss von ca. 10 mL/min bei ca. 400 mbar für ca. 1.5 h. Das Trocknen der Kartuschen erfolgte mit Stickstoff bei 1.5 bar für ca. 1.5 h.

Mithilfe von 2 x 4 mL Methanol wurden die Analyten aus dem Sorbens in eine braune, ausgeglühte 15 mL Probenflasche eluiert. Darauf folgend wurde das Eluat bei 64.7 °C und unter einem Stickstofffluss von 0.2 bar vollständig eingedampft.

Die Rücklösung der Analyten erfolgte mit 500 µL Methanol, die in ein HPLC-Gefäß transferiert und im Tiefkühler bis zur Analyse gelagert wurden.

3.7.1.1 Interne Standards Mikroverunreinigungen

Benzotriazol-d4, Carbamazepin-d8, Diclofenac-d4, Gemfibrozil-d6, Mecoprop-d3, Sulfamethoxazol-d4 und Trimethoprim-d9 (Konzentration je 1 mg/mL in Methanol gelöst) wurden zusammen in einem Milliliter Methanol hinzugegeben. Die Endkonzentrationen dieser im internen Standard enthaltenen Substanzen betrug 10 µg/mL. Er wurde im Tiefkühler bei -20 °C aufbewahrt und zur gezielten Zugabe der Analyten (Spiken) in die Proben verwendet.

3.7.2 LC- MS- Methode zur Quantifizierung der Mikroverunreinigungen

Die mit SPE vorbereiteten Proben wurden anschliessend mittels Flüssigchromatographie + Massenspektrometrie gemessen. Die Methode ist in Löwenberg *et al.* (2014) ausführlich beschrieben. Folgende Stoffe können mit der Methode gemessen werden: Hydrochlorothiazid, Benzotriazol, Amisulpride, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Venlafaxin, Carbamazepin, Citalopram, Mecoprop, Clarithromycin, Irbesartan, Diclofenac, Candesartan.

3.8 Quantifizierung der Nitrosamine

3.8.1 Festphasenextraktion zur Anreicherung von Nitrosaminen

Die Proben wurden anhand des Protokolls von Krauss und Hollender (2008) aufgearbeitet. Es wurden nur Proben der 1. Abwassercharge gemessen. Die Details können Appendix 3 und Appendix 4 entnommen werden.

Zur Anreicherung der Nitrosamine wurden 500 mL Probe über einen Glasfaserfilter (GF/F, Whatman, Brentford, UK) mit einem Porendurchmesser von 0.7 µm und unter Vakuum in eine ausgeglühte 500 mL Schottflasche filtriert. Die verwendete Nutsche wurde vor der Anwendung mit Aceton gereinigt und mit Trinkwasser, welches für ca. 30 s aus der Leitung gelaufen ist, gespült. Nach jeder Filtration wurde der Filter verworfen und die Nutsche erneut mit Trinkwasser gespült. Jedem Filtrat wurden anschliessend 5 µL des deuterierten Standards hinzugefügt und ausgewählte Proben erhielten zusätzlich je 10 µL der sechs undeuterierten Standards. Die Endkonzentrationen der Analyten nach der SPE betrugen 50 ng/mL für den deuterierten Standard beziehungsweise 10 ng/mL für die undeuterierten Standardlösungen.

Bei der SPE wurden zwei Kartuschen miteinander kombiniert. An der oberen Position wurde das Umkehrphasen- Sorbens OASIS® HLB verwendet, um die weniger polaren Nitrosamine anzureichern und interferierende Matrixkomponenten zu entfernen (Krauss & Hollender, 2008). Dadurch wurden die meisten polaren Nitrosamine für ein kohlehaltiges Sorbens in der unteren Position zugänglich. Das kohlehaltige Sorbens bestand aus der Substanz Chromabond C18 (500 mg, Bakerbond®, J.T. Baker, Phillipsburg, NJ, USA), welches ein aktiverter sphärischer Kohlenstoff mit einem Durchmesser von 200-450 µm ist und eine Oberfläche von 1300 m²/g aufweist (Krauss & Hollender, 2008). Die OASIS® HLB Kartuschen (200 mg, 6cc) wurden folgendermassen konditioniert: 2 mL n- Pentan, 2 mL Essigsäureethylester, 2x 5 mL Methanol und 4x 5 mL Reinstwasser. Die Konditionierung der Bakerbond® Kartusche erfolgte folgendermassen: 2x 2.5 mL n- Pentan, 2x 2.5 mL Essigsäureethylester, 4x 2.5 mL Methanol und 4x 5 mL Reinstwasser.

Die Kartuschen wurden mithilfe eines Verbindungsstücks zusammengesetzt (OASIS® HLB oben, Bakerbond® unten). Auf die obere Kartusche wurde ein 50 mL Reservoir über ein Verbindungsstück gesetzt, in welches die Proben nach und nach gefüllt wurden. Anschliessend lief die SPE bei einem Fluss von ca. 3 mL/min und ca. 400 mbar für etwa 1.5 h. Nachdem die gesamte Probe über die Kartuschen gelaufen war, wurden diese mit 5 mL Reinstwasser gespült. Die Trocknung der Kartuschen erfolgte einzeln auf dem Manifold mit Vakuum für ca. 1.5 h. Die Analyten wurden aus den erneut zusammengesetzten Kartuschen mit 5 mL Dichloromethan in ein ausgeglühtes 20 mL Probengefäß eluiert. Die OASIS® HLB Kartusche wurde entfernt und die Elution der Analyten mit 4 x 2.5 mL Dichloromethan aus der Bakerbond® Kartusche fortgeführt. Das Eluat erhielt 800 µL eines Wasser-Methanol-Gemischs (95:5 % v:v). Das Dichloromethan verdampfte bei 39 °C vollständig. Das Extrakt wurde in HPLC- Gefäße transferiert und das Volumen gravimetrisch auf 1 mL mit dem Wasser- Methanol- Gemisch (95:5 % v:v) eingestellt. Die Extrakte wurden im Tiefkühler bei -20 °C bis zur Analyse gelagert.

3.8.1.1 Interner Standard Nitrosamine

Insgesamt wurden sechs undeuterierte und ein deuteriertes N-Nitrosamin als Standard verwendet. Zu den sechs undeuterierten N-nitrosamine zählten N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitroso-di-n-propylamine (NDPA), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodiethylamine (NDEA) N-nitroso-di-n-butylamine (NDBA) und N-nitrosomorpholine (NMOR), welche in einer Konzentration

von je 1 µg/mL in Methanol vorlagen. Das deuterierte N-nitrosodimethylamine-d6 (NDMA-d6) wies eine Konzentration von 10 µg/mL in Methanol auf.

3.8.2 GC- MS- Methode zur Quantifizierung der Nitrosamine

Mit der Methode konnten die in folgendem Abschnitt 3.8.1.1 aufgeführte Nitrosamine gemessen werden. Gaschromatografie (Agilent 7890B) gekoppelt mit Massenspektrometrie (Agilent 597xMSD) wurde für die Messung der Nitrosamine in den Eluaten verwendet. Dabei wurde die in 1 mL aufkonzentrierte Probe mit 14 mL Reinstwasser und 5 g NaCl versetzt und in 20 mL Headspace-Vials umgefüllt. Danach erfolgte die Festphasenmikroextraktion (SPME) mit dem auf dem CTC-APR11-C-WR-120/20-P3 blue Arrow. Für die GC Trennung wurde eine Rx-624Sil MS Kolonne verwendet. Alle Substanzen wurden in Single Ion Mode (SIM) detektiert.

3.9 Biologische Tests

3.9.1 Festphasenextraktion für wässrige Proben zur Anwendung in biologischen Tests

Die SPE erfolgte mit leichten Anpassungen nach dem Protokoll von Escher *et al.* (2005). Die Proben wurden über einen Glasfaserfilter (GF-5, Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, 52313 Düren, Deutschland) mit einem Porendurchmesser von 0.45 µm und unter Vakuum in eine ausgeglühte 500 mL Schottflasche filtriert. Vor der Filtration wurde die verwendete Nutsche zunächst mit Aceton gereinigt und nach vollständiger Evaporation des Lösungsmittels mit Trinkwasser gespült. Bevor die Filtration durchgeführt wurde, wurde der Filter mit Reinstwasser befeuchtet. Die Filtrationseinheit wurde anschliessend mit einer kleinen Menge Probe benetzt und diese Menge filtriert. Dieses Filtrat wurde verworfen, bevor das komplette Probenvolumen filtriert wurde. Zwischen jeder Filtration wurde die Nutsche mit Aceton gereinigt und das soeben beschriebene Prozedere wiederholt.

Als nächsten Schritte erfolgte die pH-Wert Einstellung der Filtrate auf einen Wert zwischen 2.8 und 3.1 mithilfe von Salzsäure (HCl, 3-18 %) und Natronlauge (NaOH, 4-20 %).

Zur Extraktion wurden die Kartuschen mit 200 mg Sorbensmaterial LiChrolut® EN (40 – 120 MYm; Merck KGaA, Darmstadt, Deutschland) verwendet. Die Konditionierung erfolgte folgendermassen: 2x 1 mL Hexan, 2x 1 mL Acetone, 3x 2 mL Methanol und 3x 2 mL Reinstwasser (pH = 3). Es wurde darauf geachtet, dass das Sorbensmaterial niemals trocken lief. Nach der Konditionierung wurde jede Kartusche zu 4/5 mit Reinstwasser (pH = 3) gefüllt und das Ventil geschlossen gehalten. Die SPE fand mit einem Fluss von ca. 5 mL/min und ca. 400 mbar für etwa 1 h statt. Bevor die Säule trocken lief, wurde das Ventil verschlossen. Zusätzlich wurde die Flasche, in denen sich das Filtrat befand, mit 10 mL Reinstwasser (pH = 3) gespült und durch die Kartusche extrahiert. Die Trocknung des Sorbensmaterials fand mit Stickstoff bei 1.5 bar statt. Die Elution der Analyte aus dem Sorbens erfolgte mit 4 x 1 mL Aceton und 1 mL Methanol. Ein ausgeglühtes 12 mL transparentes Probenglas fing das Eluat auf. Das Eluat wurde bis auf ± 0.5 mL eingedampft. Das Extrakt wurde mithilfe einer Hamiltonspritze, die zuvor 5 x mit Aceton gespült wurde, in ein HPLC-Gefäss transferiert und auf ein bestimmtes Volumen mit Ethanol eingestellt.

Alle Extrakte wurden bis zur Durchführung der biologischen Tests im Tiefkühler bei -20°C gelagert.

3.9.2 Überprüfung der Toxizität mit *in vivo* Tests mit Algen

3.9.2.1 Probenvorbereitung

Zur Überprüfung der Toxizität der ozonierten Proben auf Algen wurden einerseits 100 mL der Proben mit der höchsten Dosis, 1.5 g O₃/g DOC, aller vier Eintragssysteme und andererseits der Abwasserprobe vor Ozonierung als Kontrolle extrahiert. Das Volumen der Extrakte betrug 1 mL. Somit lag ein Aufkonzentrierungsfaktor von 100 vor.

Zusätzlich wurden 100 mL der Proben getestet. Diese wurden nicht extrahiert. Das führte zu einer Gesamtanzahl von 10 Proben (5 Extrakte + 5 unbehandelte Proben). Es wurden nur Proben der Abwassercharge 1 getestet (Übersicht in Appendix 5).

3.9.2.2 Testablauf

Die nativen Proben wurden über Nacht bei 4°C aufbewahrt, die Extrakte bei -20°C und mit dem kombinierten Algentest (*Raphidocelis subcapitata*, Escher *et al.*, 2008) geprüft. Der Test wurde in 96-well Mikrotiterplatten durchgeführt und umfasste zwei Endpunkte:

- Hemmung der Ausbeute des Photosystems II (PS II)
- Hemmung der Algenwachstumsrate

Die Photosynthese-Aktivität wurde nach 2 h bestimmt, die Wachstumsrate durch Absorptionsmessungen über 24 h ermittelt. Als Referenzverbindung wurde Diuron verwendet, ein potenter Hemmstoff des PS II.

Für das Testen der Extrakte wurden die Probenextrakte, sowie Diuron (in Ethanol gelöst) in 2 Replikaten auf Mikrotiterplatten pipettiert und mit Ethanol verdünnt. Als Kontrolle wurde Ethanol in 8 Replikaten getestet. Nach dem kompletten Abdampfen der Lösungsmittel wurden Diuron, Extrakte und Kontrollen mit Medium rückgelöst. Die maximale Probenkonzentration (niedrigste Verdünnung) im Test lag bei 27-facher Aufkonzentrierung.

Für das Testen der nativen Proben wurden die nativen Proben sowie Diuron (in Medium gelöst) in 2 Replikaten auf Mikrotiterplatten pipettiert und mit Medium verdünnt. Als Kontrolle wurde Medium in 8 Replikaten getestet. Die maximale Probenkonzentration (niedrigste Verdünnung) im Test lag bei 44 %.

Die 24 h Testphase beginnt mit der Zugabe der Algenkultur. Für die 2 h PS II Hemmung wurden Diuron Äquivalenzkonzentrationen (DEQ) ermittelt, für die 24 h Wachstumshemmung wurden Toxizitäts-Äquivalenzkonzentrationen (TEQ) bestimmt (Escher *et al.*, 2008). Die Bestimmungsgrenzen entsprechen dem 3-fachen der Standardabweichung (3 x SD) der Kontrollen. Ein Effekt gilt als valide, wenn der gemessene Wert grösser ist als 3 x SD und grösser als 10 % Hemmwirkung für DEQ, respektive 20 % für TEQ.

3.9.3 Überprüfung der Toxizität mit *in vitro* Tests (AMES- Test)

3.9.3.1 Probenvorbereitung

Zur Überprüfung der Mutagenität der ozonierten Proben auf Bakterien wurden alle generierten Proben aller vier Eintragssysteme und des Abwassers vor Ozonierung von Abwassercharge 1 bestimmt. Das Volumen der Extrakte betrug 2 mL. Somit lag ein Aufkonzentrierungsfaktor von 250 vor.

3.9.3.2 Testablauf

Mit dem Ames Test kann ermittelt werden, ob und wie stark ein Mutagen bei bestimmten Bakterien vorhanden ist. Mit dem hier durchgeführten Ames Test konnte ein erstes Bild von der genotoxischen Aktivität der Proben ermittelt werden. Die Proben wurden extern von der LAUS GmbH untersucht. Für die Ames MPF™ 98/100 Microplate Format Mutagenitätsprüfung wurden zwei Stämme des Bakteriums *Salmonella typhimurium* (TA98 und TA100) verwendet, welche nicht fähig sind, die Aminosäure Histidin zu produzieren und um zu überleben externes Histidin verfügbar haben müssen.

Das Prinzip des Tests beruht darauf, dass eine Lösung aus Bakterienzellen sowohl den Proben als auch Positiv- und Negativkontrollen mit und ohne exogenem Stoffwechselaktivierungs-System (S9 mix) für 48 h ausgesetzt wurde. Nach der Exposition werden die Zellen mit einem pH Indikatormedium ohne Histidin verdünnt. Die Bakterien, die sich so verändert hatten, dass sie die Fähigkeit erlangten, selbst Histidin zu produzieren, wachsen in diesem Medium. Der Metabolismus dieser Bakterien führt dazu, dass der pH des Mediums sinkt und sich die Farbe von violett zu gelb verändert. Eine Zunahme von sich anpassenden Bakterien in der Probe im Vergleich zu den Bakterien in der Kontrolllösung weist darauf hin, dass die untersuchte Probe im Ames Test-Verfahren mutagene Eigenschaften besitzt.

Als Negativkontrolle und Lösungsmittelkontrolle wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) verwendet. Als Positivkontrolle wurden die in Tabelle 3 beschriebene mutagenen Substanzen verwendet. Die Probe wurde unverdünnt für den Test verwendet.

Tabelle 3: Für die Positivkontrolle verwendete Substanzen

Stamm	Chemikalie	Lösungsmittel	25*Stamm- lsg. [µg/mL]	Finale Konz. [µg/mL]
<i>Ohne S9</i>				
TA 98	2-Nitrofluorene (2-NF)	DMSO	50	2
TA 100	4-Nitroquinoline N-oxide (4-NQO)	DMSO	2.5	0.1
<i>Mit S9</i>				
TA 98	2-Aminoanthracene (2-AA)	DMSO	25	1.0
TA 100	2-Aminoanthracene (2-AA)	DMSO	62.5	2.5

3.10 Überprüfung der Toxizität auf *Daphnia magna*

3.10.1 Proben

Das Abwasser vor Ozonierung aus ICB1 (T1) wurde mit den behandelten Wasserproben (T2 – T5) verglichen. Es wurden jeweils mit den Proben der höchsten Dosis (1.5 g O₃/g DOC) aus der Bubble column, Membrankontaktor, Schlaufe und der Schlaufe versetzt mit H₂O₂ (nur Abwassercharge 1) angesetzt. Anschliessend wurden noch die Proben der höchsten Dosis (1.5 g O₃/g

DOC) aus den vier Eintragssystemen nach der biologischen Behandlung getestet (Probenliste in Appendix 6). Die Proben wurden vor der Verwendung bei 4°C gelagert.

3.10.2 **Daphnia magna**

Für den Test wurden 24 h alte juvenile Nachkommen von adulten *D. magna* in einer Klimakammer, in der die Experimente liefen, vor Teststart gehalten.

Das Medium, in welchem die Daphnien gehalten wurden, war sogenanntes M4 – Medium und wurde wie folgt hergestellt: je 325 mL von $\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaHCO_3 und KCl , je 25 mL von H_3BO_3 , $\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, LiCl , $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, RbCl , $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, NaBr , ZnCl_2 , $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KI , Na_2SeO_3 und NH_4VO_3 , je 50mL von $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, NaNO_3 , K_2HPO_4 und KH_2PO_4 und 75µ/L Thiamin hydrochlorid, 1.0 µ/L Cyanobalamin (Vit B12) und 0.75 µ/L D (+) biotin (Vit H) gefüllt in einen 50 L Kanister und aufgefüllt bis zur 50 L Markierung mit deionisiertem Wasser. Das M4-Medium wurde belüftet, bei 4 °C gelagert und vor Teststart in Bechergläser umgefüllt. Das M4-Medium wurde auch verwendet, um die Verdünnungsreihen mit den Testwassern in den Experimenten Test 1 – Test 5 herzustellen.

3.10.3 **Testablauf**

Die 24 h alten Nachkommen (ca. 1 mm Länge) der Daphnien wurden mithilfe einer Pipette eingesammelt und von ihren Muttertieren separiert. *D. magna* wurden unterschiedlichen Konzentrationen in einer Verdünnungsreihe (100%, 50%, 25%, 12.5%, 6.25%) der Stocklösungen der unbehandelten und behandelten Abwasserproben (T1 – T5) und Negativkontrolle (NC) exponiert. Das Verhältnis der Abwasserproben zum Verdünnungsmedium (M4-Medium) war folgendermassen (200 mL Gesamtvolumen pro Behandlung): 0 mL:200 mL (NC), 12.5 mL:187.5 mL (Konzentration 1, C1), 25 mL:175 mL (Konzentration 2, C2), 50 mL:150 mL (Konzentration 3, C3), 100 mL:100 mL (Konzentration 4, C4) und 200 mL:0 mL (Konzentration 5, C5). 40 mL von NC und jeder Konzentration (C1 – C5) wurden in Bechergläser gefüllt für jedes Experiment (Test 1 – Test 5). Es wurden je 3 Replikate pro C und T angesetzt. Bei Testbeginn und nach 48 h (Testende) wurden die Sauerstoffsättigung (%), Sauerstoffgehalt (mg/L), pH und Temperatur (°C) gemessen und aufgezeichnet, um stabile Bedingungen während der gesamten Testdauer nachweisen zu können. Mithilfe einer Pipette wurden je fünf Daphnien in ein Replikat der Triplikate in 40 mL Bechergläser transferiert. Die Bechergläser wurden in einer Klimakammer bei 22 °C aufbewahrt. Zur Auswertung der Endpunkte (Tod, Immobilisation, andere Interessenmerkmale) nach 24 und 48 h (akuter Toxizitätstest) wurden die Bechergläser aus der Klimakammer entnommen. Eine Daphnie galt als immobil, wenn sie nach sanfter Anregung unfähig war sich für 5 Sekunden zu bewegen oder zu schwimmen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Vorversuche

4.1.1 Vorversuche mit Leitungswasser

Die erste Serie der Vorversuche wurde mit drei Eintragssystemen durchgeführt: Bubble column, Schlaufenreaktor und Membrankontaktor. Die Ozondosis (Menge Ozon, die vom Gas ins Wasser transferiert wurde) wurde anhand der Ozonkonzentration im Gas im Eingang und in der Abluft berechnet. Die Versuche wurden mit Leitungswasser durchgeführt, in dem relativ wenig Stoffe vorhanden sind, die mit Ozon schnell reagieren können. Das Ziel war, die Eintragskapazität der jeweiligen Eintragssysteme zu messen und die optimalen Betriebsparameter für die Versuche mit Abwasser zu finden.

Es wurden insgesamt 6 Tests durchgeführt (Tabelle 4), bei denen verschiedene Gas- und Wasserdurchflusswerte kombiniert wurden.

Tabelle 4: Übersicht zu den Vorversuchen

		Bubble column				Schlaufenreaktor		Membran
Experiment No.		1	2	3	4	5	6	7
Gas	Q_g (L/h)	120	240	120	240	240	120	90
	$c_{g,in}$ (mg/L)	34.7	23.3	32.5	22.1	18.6	30.1	47.6
	$c_{g,out}$ (mg/L)	20.9	17.9	15.8	13.6	14.4	19.8	45.5
Wasser	Q_L (L/h)	200	200	500	500	120	120	20
	O_3 Dosis (mg/L)	8.28	6.48	4.01	4.08	8.4	10.3	9.45

Die berechnete Ozondosis lag zwischen 4 und 10 mg O_3 /L, es wurde also bestätigt, dass die Ozon-Zieldosis (3 – 9 mg/L) mit Abwasser, welches eine höhere Ozonzehrung als Leitungswasser aufweist, erreicht werden kann.

4.1.2 Vorversuche mit Abwasser

Die Vorversuche mit Abwasser dienten dazu, den Betrieb der Pilotanlage mit realem Zulauf zu testen und optimieren und die analytischen Methoden zu überprüfen. Es wurde 1 m³ Abwasser von der SBR Pilotanlage der Abwasserreinigungsanlage ProRheno AG (Beschrieb in Kapitel 3.4.1) verwendet. Die Zusammensetzung der Abwassercharge ist in Tabelle 5 dargestellt. Die vorhandene Abwassermenge erlaubte nur zwei Ozonierungsversuche (Bubble column und Schlaufenreaktor). Die Anzahl der bestimmten analytischen Parameter in den während der Vorversuche generierten Proben wurde im Vergleich zu den Hauptversuchen begrenzt.

Tabelle 5: Zusammensetzung des Abwassers für die Vorversuche

Parameter	Konzentration/Wert
pH	8.33
DOC	6.98 mg/L
BOD	1.7 mg/L
SAK ₂₅₄	13.7 m ⁻¹
N-NH ₄ ⁺	0.023 mg/L
N-NO ₂ ⁻	0.022 mg/L
N-NO ₃ ⁻	7.47 mg/L
P _T	1.66 mg/L
Alkalinität	2.95 mmol/L
TIC	33.7 mg/L
Elektrische Leitfähigkeit	1610 µS/cm
Br	4.02 mg/L

4.1.2.1 Mikroverunreinigungen

Die gemessenen Konzentrationen von Mikroverunreinigungen in den Abwasserproben (Abbildung 5 – Abbildung 16) waren vergleichbar mit Daten, die schon früher in der SBR Anlage gemessen wurden (siehe auch Abschlussbericht BAFU UTF Projekt AktifiltPlus). Die Elimination ist in meisten Fällen ozondosis- und stoffabhängig. Die Stoffe, die gemäss Verordnung des UVEK (das Eidgenössische Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation) für die Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen zur Kategorie 1 gehören, waren durchschnittlich zu 96 bis 99.9% abgebaut. Es handelt sich dabei um Amisulprid, Carbamazepin, Citalopram, Clarithromycin, Diclofenac, Hydrochlorothiazid (HCT), Metoprolol und Venlafaxin. Im Vergleich zu den anderen Stoffen dieser Kategorie war die Elimination von Carbamazepin niedriger (86.5 – 91.2%). Für die Durchschnittsberechnung in Tabelle 6 wurden nur die restlichen sieben Stoffe betrachtet. Es wurden keine grossen Unterschiede zwischen den zwei Eintragssystemen beobachtet.

Von den Stoffen der Kategorie 2 gemäss UVEK Verordnung wurden Benzotriazol und Irbesartan gemessen. Diese Stoffe wurden zu 49.3 bis 85.5% entfernt; eine etwas höhere Eliminationsleistung wurde in dem Schlaufenreaktor beobachtet.

Tabelle 6: Durchschnittliche Spurenstoffabbau nach Ozonierung im Vorversuch

	Kategorie 1 (ohne Carbamazepin)		Kategorie 2	
Ozondosis	Bubble column	Schlaufenreaktor	Bubble column	Schlaufenreaktor
0.5 g O ₃ /g DOC	97.1%	98.3%	49.3%	57.4%
1.0 g O ₃ /g DOC	99.8%	99.8%	75.9%	75.2%
1.5 g O ₃ /g DOC	99.9%	99.8%	81.7%	85.5%

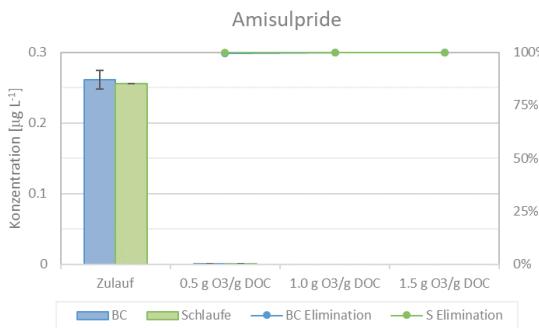


Abbildung 5: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

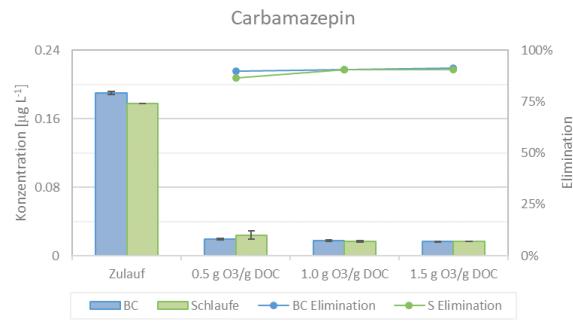


Abbildung 6: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

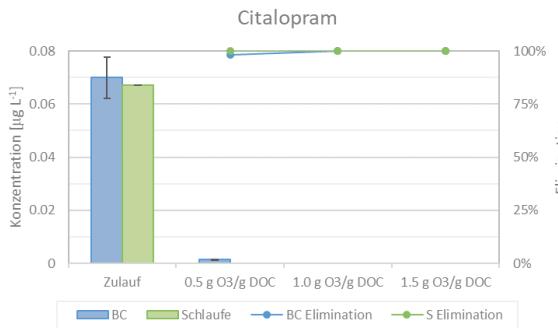


Abbildung 7: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

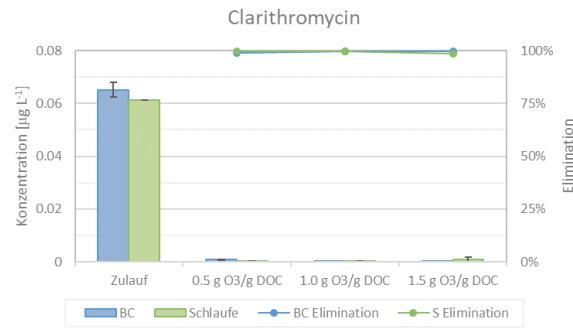


Abbildung 8: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

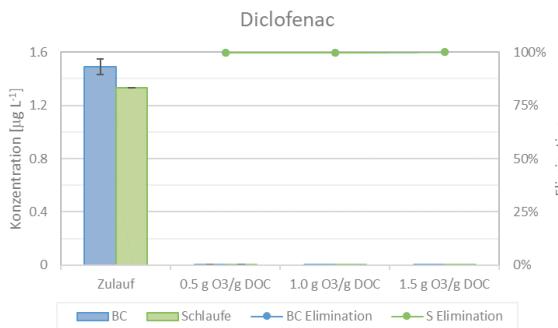


Abbildung 9: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

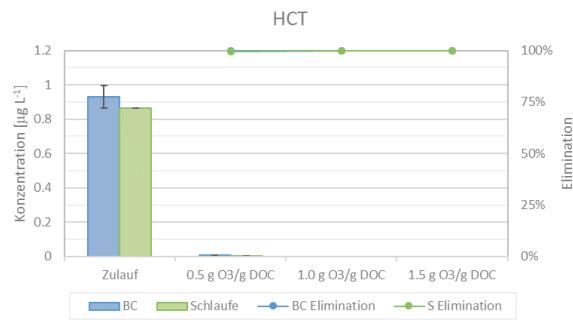


Abbildung 10: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

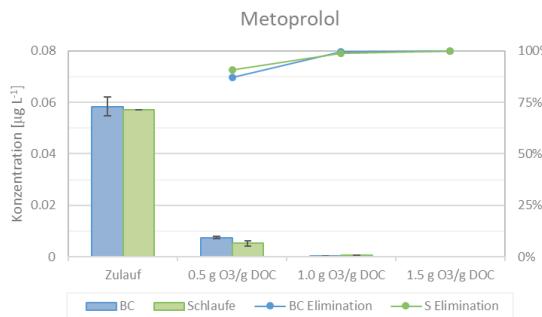


Abbildung 11: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

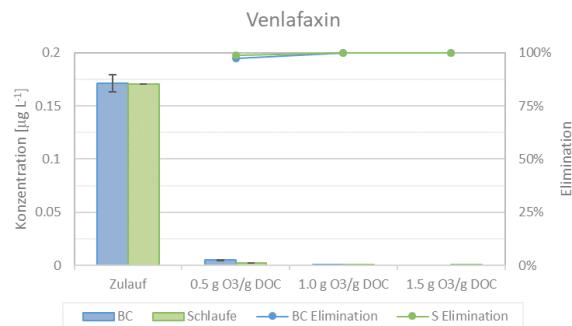


Abbildung 12: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

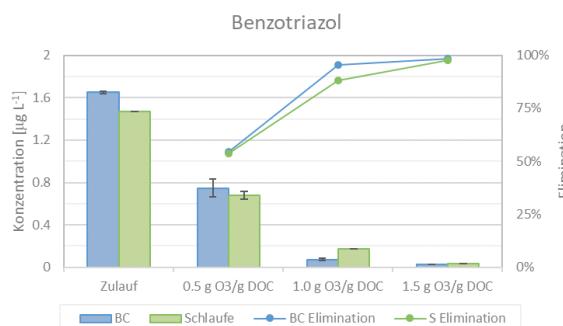


Abbildung 13: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

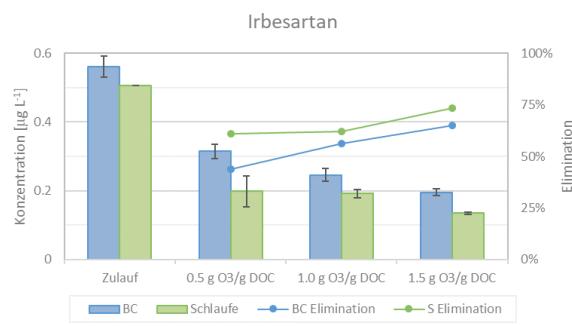


Abbildung 14: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

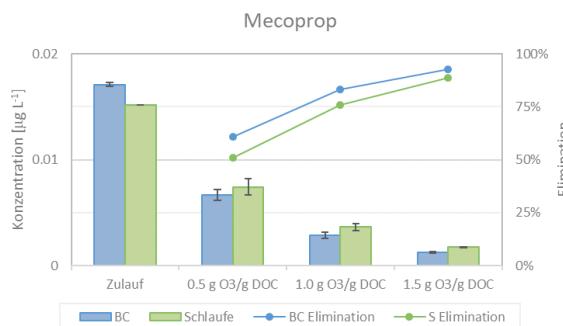


Abbildung 15: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

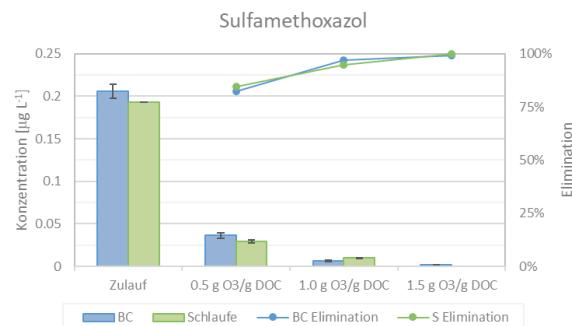


Abbildung 16: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung im Vorversuch. BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

4.1.2.2 Bildung von Bromat

Anders als in den Hauptversuchen wurde die Bromid- und Bromatkonzentration in einem externen Labor gemessen, wobei die Bestimmungsgrenze bei 50 µg/L Bromat lag. Die Bromatkonzentration bei der niedrigsten Dosis lag für beide Eintragssysteme unter dieser Grenze. Bei 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC lag die gebildete Menge Bromat über dieser Bestimmungsgrenze und überstieg so das Trinkwasserlimit von 10 µg/L um ein Vielfaches. Der Grund dafür ist die hohe Ausgangskonzentration von Bromid in dem Abwasser (etwa 4 mg/L). Die Bromatbildung in der Bubble column war im Vergleich zu dem Schlaufenreaktor höher (Abbildung 17).

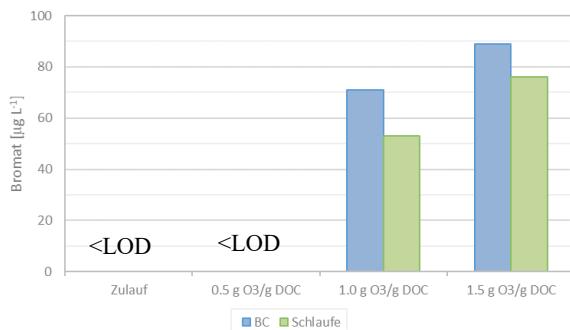


Abbildung 17: Konzentration von Bromat im Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Vorversuch). BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor.

4.1.2.3 Nitrosamine

In den Abwasserproben vor und nach der Ozonierung wurden folgende Nitrosamine bestimmt: N-nitrosodimethylamine (NDMA), N-nitrosomorpholine (NMOR), N-nitrosodiethylamine (NDEA), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosodibutylamine (NDBA), N-nitrosodipropylamine (NDPA); wobei NDMA, NMOR, NPIP bei allen Messungen die Werte unter der Bestimmungsgrenze waren. Die Resultate (Abbildung 18 – Abbildung 20) zeigen grosse Schwankungen (hohe Standardabweichungen) zwischen den Replikaten und zwischen den Zulaufproben für die Bubble column und dem Schlaufenreaktor, obwohl die Proben von derselben Abwassercharge verwendet wurden. Deswegen ist es nicht möglich, genau zu bestimmen, wie viel Nitrosamine während der Ozonierung entstanden sind und ob es Unterschiede zwischen den Eintragssystemen gibt.

Generell kann man sagen, dass keine grossen Mengen von NDMA oder anderen Nitrosaminen bei der Ozonierung der Abwassercharge generiert wurden. Die Konzentrationen sind vergleichbar mit den Werten, die in anderen biologisch behandelten Abwässern in der Schweiz gemessen wurden (Krauss *et al.*, 2009).

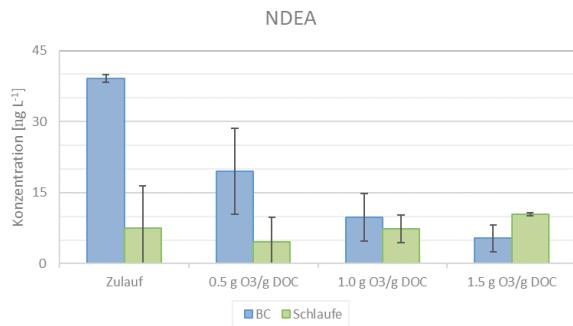


Abbildung 18: NDEA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben

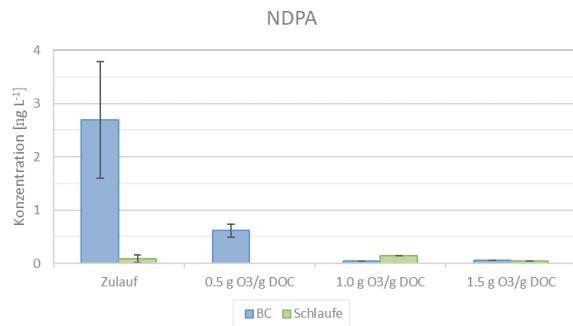


Abbildung 19: NDPA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben

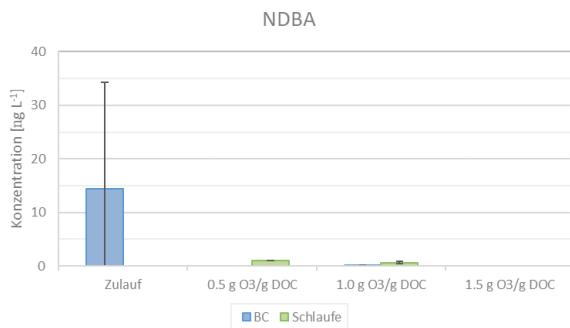


Abbildung 20: NDBA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben

4.2 Hauptversuche

4.2.1 Abwasserparameter

Die IBCs 1 und 2 (Abwassercharge 1; Ablauf SBR der ProRheno AG) wurden nach der Übernahme zusammengemischt, deswegen konnten nur kleine Unterschiede in der Zusammensetzung festgestellt werden (Tabelle 7) und es wurde für alle Ozonierungsexperimente identisches Abwasser benutzt. Die meisten Parameter liegen in typischen Bereichen für biologisch gereinigte kommunale Abwässer. Eine Ausnahme ist Bromid (etwa 2.7 mg/L), welches mit dem Industrieabwasser eingebracht wird.

Die Abwassercharge 2 (IBC3 und 4) hingegen enthält nativ nur etwa 35 µg/L Br⁻. Für die meisten Ozonierungsversuche (inklusive Ozonexposition) wurde die Konzentration auf etwa 250 µg/L aufgestockt (Tabelle 8).

Tabelle 7: Zusammensetzung der Abwassercharge 1

Parameter	IBC1	IBC2
DOC (mg/L)	6.17 ± 0.17	5.84 ± 0.02
BSB ₅ (mg/L)	1.10	< 1
CSB (mg/L)	13.0	13.0
Alkalinität (mmol/L)	3.00	2.95
Anorganischer Kohlenstoff (mg/L)	34.4	34.1
SAK ₂₅₄ (1/m)	11.9	11.6
Elektrische Leitfähigkeit (µS/cm)	1879	1869
pH	7.99 ± 0.01	8.06 ± 0.01
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	0.135	<0.015
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	<0.015	<0.015
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	10.5	11.5
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.094	0.112
Br (µg/L)	2807 ± 3	2635 ± 9
BrO ₃ ⁻ (µg/L)	12.8 ± 2.4	8.6 ± 3.7

Tabelle 8: Zusammensetzung der Abwassercharge 2

Parameter	IBC3	IBC4	Gemisch IBC4+5
DOC (mg/L)	5.58 ± 0.03	5.53 ± 0.16	5.55
BSB ₅ (mg/L)	< 1	< 1	1.85 ± 0.21
CSB (mg/L)	11.9	12.2	11.6
Alkalinität (mmol/L)	5.30	5.30	5.25
Anorganischer Kohlenstoff (mg/L)	62.2	62.4	62.0
SAK ₂₅₄ (1/m)	10.7	10.6	10.7
Elektrische Leitfähigkeit (µS/cm)	1172	1165	1165
pH	7.49 ± 0.03	7.51 ± 0.01	7.49 ± 0.02
N-NH ₄ ⁺ (mg/L)	<0.015	<0.015	<0.015
N-NO ₂ ⁻ (mg/L)	0.195	0.176	0.165
N-NO ₃ ⁻ (mg/L)	9.59	9.03	9.08
P-PO ₄ ³⁻ (mg/L)	0.082	0.079	0.083
Br (µg/L) vor NaBr Spiking	34.6 ± 0.3	-	-
Br (µg/L)	250 ± 3	245 ± 4	243 ± 1
BrO ₃ ⁻ (µg/L)	<LOQ	<LOQ	<LOQ

4.2.2 Ozonexposition

Für die Messung der Ozonexposition in den Batch-Versuchen wurde dasselbe Abwasser wie für die Pilotexperimente verwendet (IBC2 für Charge 1 und Mix IBC3+4 für Charge 2). Die Ozonexposition wurde bei den gleichen spezifischen Ozondosen wie in der Pilotanlage durchgeführt (0.5, 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC). Die Ozonexposition von Abwassercharge 1 für die niedrigeren Ozondosen liegt an der unteren Grenze des Referenzbereichs für "unauffällige" Abwässer. Bei der

höchsten Dosis fällt die Ozonexposition etwa in die Mitte des Referenzbereichs (Abbildung 21). Bei der zweiten Abwassercharge ist die Ozonexposition grundsätzlich höher (Abbildung 22). Der Grund dafür könnte der höhere Anteil an Industrieabwasser, dessen Inhaltstoffe schneller mit Ozon reagieren, sein.

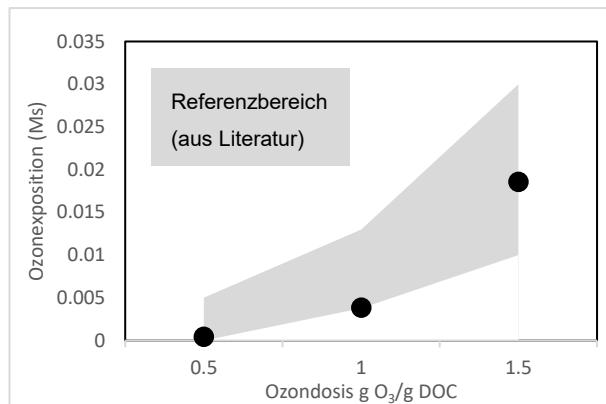


Abbildung 21: Ozonexposition der Abwassercharge 1. Referenzbereich nach (Lee et al., 2013)

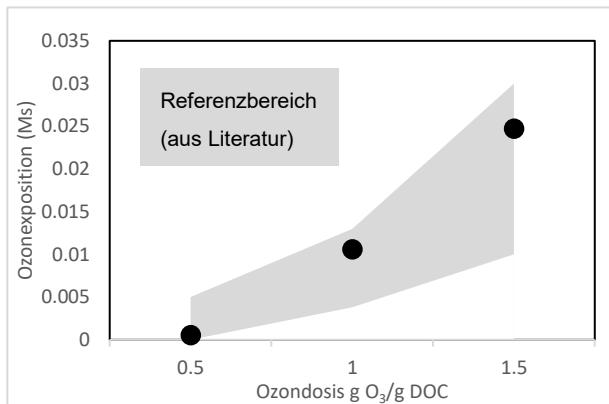


Abbildung 22: Ozonexposition der Abwassercharge 2

4.2.2.1 Bromatbildung bei Ozonexposition

In den Abwasserproben wurde nach der Ozonexpositionsmessung die Bromatkonzentration gemessen. In beiden Fällen wurde deutlich eine Bromatbildung beobachtet, weil beide Abwässer relativ viel Bromid enthielten.

Besonders die Abwassercharge 1, welche nativ 2800 µg/L Br⁻ enthielt, zeigt ein hohes Bromatbildung-Potential (Abbildung 23). Mit der Abwassercharge 2 wurde deutlich weniger Bromat generiert, trotzdem lag die Konzentration nur bei der niedrigsten Dosis unter dem Trinkwasserlimit von 10 µg/L (Abbildung 24). Dabei muss beachtet werden, dass das eigentliche Abwasser, das grosstechnisch ozoniert wird, ein viel kleineres Bromatbildungspotential hat, weil die Bromidkonzentration für die Experimente um den Faktor 8 erhöht wurde.

Im Vergleich zu den kontinuierlichen Experimenten war die Bromatbildung in den Batchversuchen etwas höher (vgl. Abbildung 54 und Abbildung 59). Das ist vermutlich auf die unterschiedliche Reaktionskinetik zurückzuführen: im Batchverfahren wurde die ganze Ozonmenge schnell in das Wasser eingemischt und in den ersten Sekunden grösstenteils abgebaut, hingegen dauerte der Eintrag in das kontinuierliche System länger (Verweilzeit von bis zu einigen Minuten). Zudem war das Ozon im Batchversuch schon in gelöster Form vorhanden, in der Pilotanlage musste zuerst der Übergang von der Gasphase in das Wasser erfolgen.

Die Verdünnung mit ozoniertem Wasser im Batchtest führte zur Verdünnung des Reaktionsgemisches und könnte auch einen Einfluss auf die Reaktionskinetik haben.

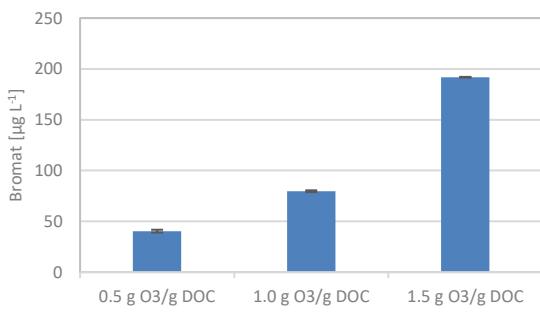


Abbildung 23: Bromatbildung bei Ozonexposition – Abwassercharge 1

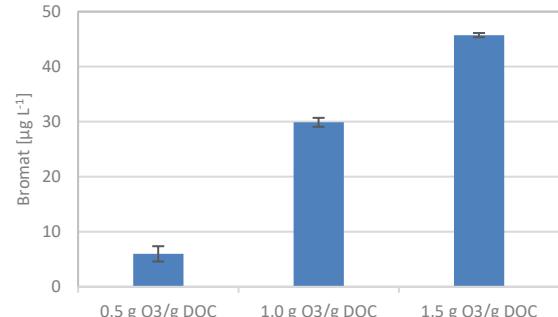


Abbildung 24: Bromatbildung bei Ozonexposition – Abwassercharge 2

4.3 Ozonierungsexperimente in der Pilotanlage

4.3.1 Betriebsparameter bei den Ozonierungsexperimenten

Die wichtigsten Betriebsparameter während der Ozonierung sind in Tabelle 9 (Charge 1) und

Tabelle 10 (Charge 2) zusammengefasst. Es handelt sich um Mittelwerte der geloggten Daten der letzten 30 min (Membrankontaktor), bzw. 45 min (andere Eintragsverfahren). Es ist ersichtlich, dass die anhand der Ozonkonzentration berechnete Dosis in einigen Fällen von der Zieldosis abweicht, vor allem beim Membrankontaktor. Im Vergleich zu anderen Verfahren musste die Ozonierung im Membrankontaktor bei deutlich höherer Ozonkonzentration betrieben werden (bis zu 68 mg/L), um die gewünschte Dosis zu erreichen.

Die Temperatur bei allen Experimenten war relativ hoch (26-28°C). Da die Ozonlöslichkeit mit steigender Temperatur sinkt, waren höhere Gaskonzentrationen notwendig, um die Zieldosis zu erreichen.

Tabelle 9: Betriebsparameter bei Ozonierungsversuche mit Abwassercharge 1

	Zieldosis (g O ₃ /g DOC)	Reale Dosis (g O ₃ /g DOC)	Ozon vor Eintrag c _{G,IN} (mg O ₃ /L)	Ozon in Abluft c _{G,out} (mg O ₃ /L)	T (°C)
Membrankontaktor	0.5	0.66	12.9	10.5	26.5
	1.0	0.95	25.0	22.3	
	1.5	1.9	68.6	60.9	
Bubble column	0.5	0.50	4.93	0.87	26.9
	1.0	1.0	10.6	2.38	
	1.5	1.5	16.6	4.37	
Schlaufenreaktor	0.5	0.57	4.88	0.87	26.7
	1.0	1.2	11.4	3.43	
	1.5	1.6	18.2	6.48	
Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	0.5	0.65	5.29	0.84	26.9
	1.0	1.1	10.1	2.04	
	1.5	1.7	15.5	3.45	

Tabelle 10: Betriebsparameter bei Ozonierungsversuche mit Abwassercharge 2

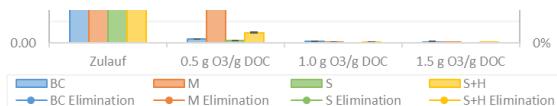
	Zieldosis (g O ₃ /g DOC)	Reale Dosis (g O ₃ /g DOC)	Ozon vor Eintrag c _{G,IN} (mg O ₃ /L)	Ozon in Abluft c _{G,out} (mg O ₃ /L)	T (°C)
Membrankontaktor	0.5	0.49	22.3	20.4	26.1
	1.0	1.2	45.8	42.5	
	1.5	1.8	60.5	53.3	
Bubble column	0.5	0.54	4.65	0.61	27.6
	1.0	1.0	9.49	2.07	
	1.5	1.5	16.6	5.27	
Schlaufenreaktor	0.5	0.54	5.17	1.20	26.9
	1.0	1.1	12.2	4.32	
	1.5	1.5	19.0	7.61	
Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂	0.5	0.52	4.65	0.83	28.1
	1.0	1.1	10.3	2.26	
	1.5	1.6	15.5	3.68	

Ein grafischer Verlauf der Messparameter während jedem Oxidationsversuch ist im Appendix 8 ersichtlich. In einigen Fällen wurden schwankende Konzentrationen von Ozon nach dem Ozon-generator beobachtet, was zwar die berechnete Dosis nur wenig beeinflusst hat, aber zu zeitlich begrenzter Überdosierung führen konnte.

4.3.2 Mikroverunreinigungen nach Ozonierung

In den Abwasserproben vor und nach der Ozonierung in der Pilotanlage wurden 11 organische Substanzen gemessen, die gemäss Verordnung des UVEK für die Überprüfung des Reinigungs-effekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen angewendet werden. Aus der Kategorie 1 (sehr gut eliminierbare Substanzen) handelt sich um Amisulprid, Carbamazepin, Citalopram, Clarithromycin, Diclofenac, Hydrochlorothiazid (HCT), Metoprolol, Venlafaxin; und aus der Kategorie 2 (gut eliminierbare Substanzen) Benzotriazol, Candesartan und Irbesartan. Candesartan war in allen Proben unter Detektionsgrenze von 10 ng/L. Zudem wurden Mecoprop und Sulfamethoxazol gemessen.

4.3.2.1 Abbau von Mikroverunreinigungen für 1. Abwassercharge



Verunreinigungen vor und nach allen Ozonierungs- sowie die jeweilige Eliminationen sind in Abbildung 25 - Abbildung 36 zusammengefasst.

Die Elimination steigt mit der Ozondosis, die Substanzen Kategorie 1 wurden teilweise bis unter die LOD entfernt. Die Konzentration vor und nach Ozonierung liegen im vergleichbaren Bereich mit Abwassercharge 2, ausser für den Membrankontaktor, bei dem eine deutlich niedrigere Elimination im Vergleich zu anderen Eintragsverfahren beobachtet wurde, vor allem bei Dosis 0.5 und 1.0 g O₃/g DOC. Da die Regulierung der Ozonkonzentration im Membrankontaktor wegen Schwankungen und kleinem Konzentrationsunterschied im Gas erschwert war (Abbildung 80), ist es möglich, dass die Ozondosis niedriger als das Ziel war.

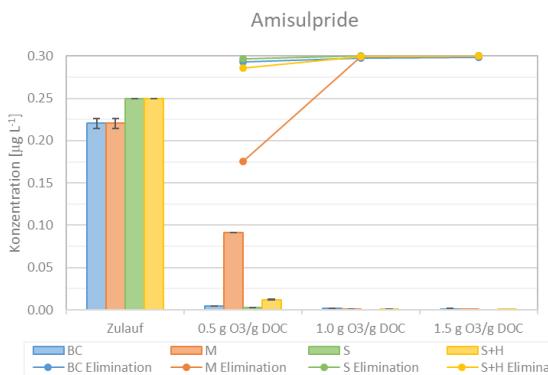


Abbildung 25: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

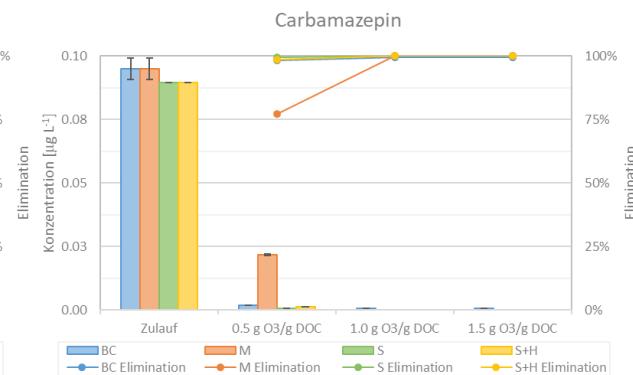


Abbildung 26: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

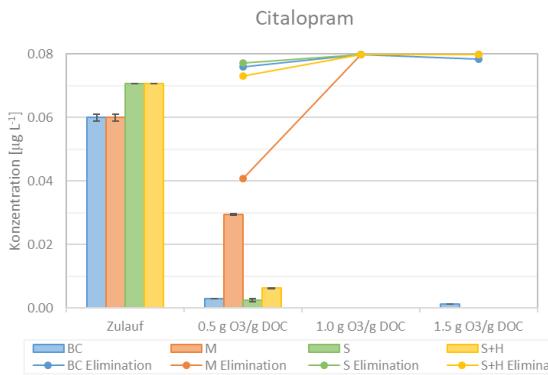


Abbildung 27: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

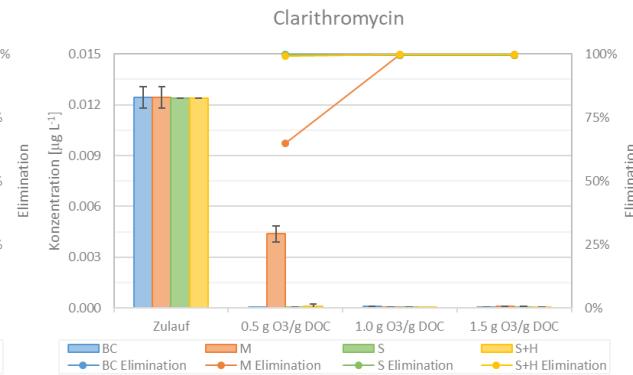


Abbildung 28: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

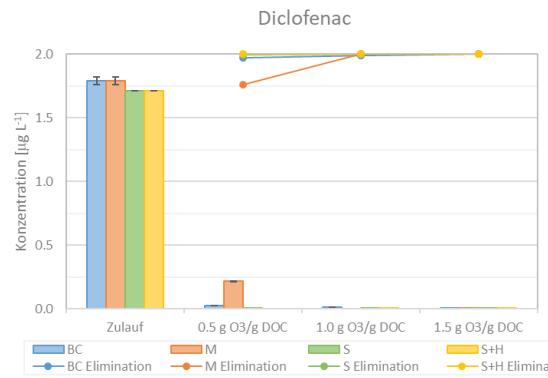


Abbildung 29: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

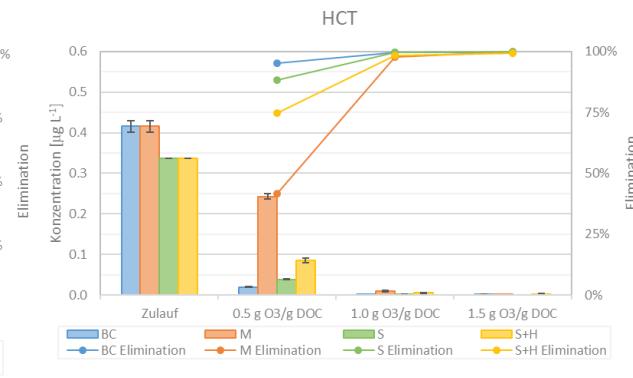


Abbildung 30: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

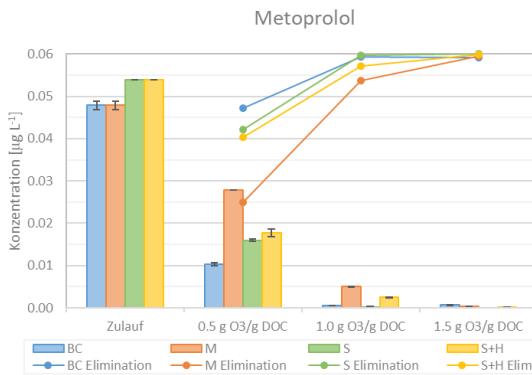


Abbildung 31: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

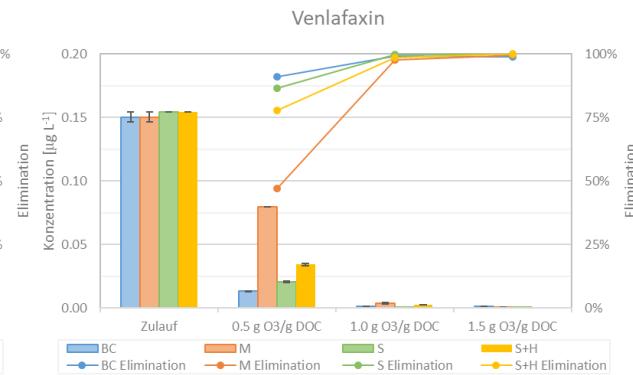


Abbildung 32: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

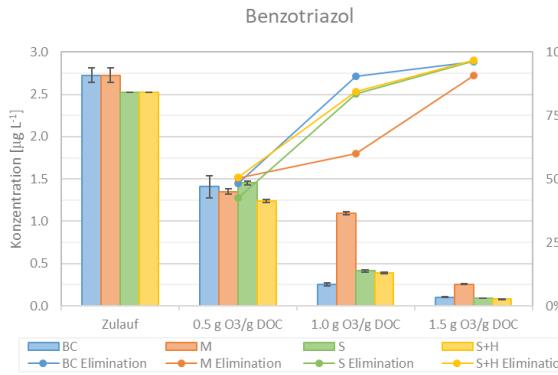


Abbildung 33: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

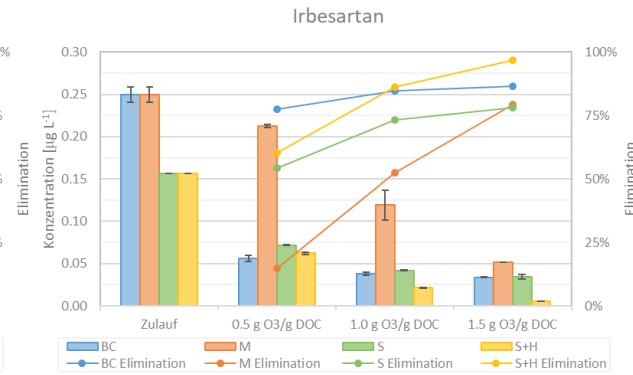


Abbildung 34: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

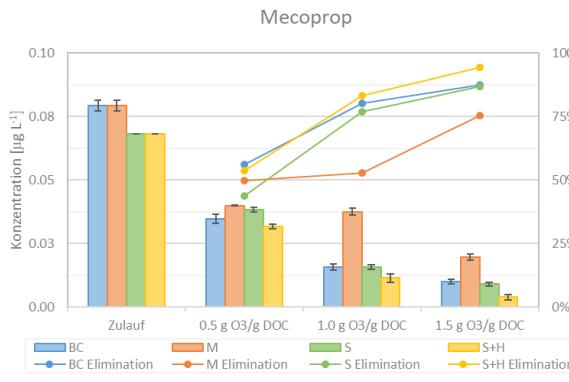


Abbildung 35: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

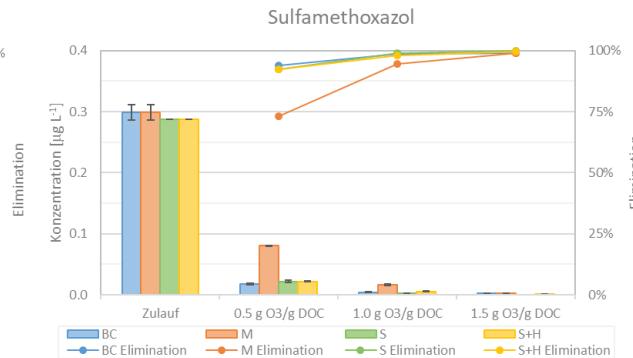


Abbildung 36: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

Ein genauerer Vergleich der Eintragsverfahren bezüglich Spurenstoffelimination ist anhand von Tabelle 11 und Tabelle 12 möglich, in denen die mittleren Eliminationen für alle Stoffe Kategorie 1 bzw. Kategorie 2 als arithmetische Mittelwerte gerechnet sind. Die niedrigere Abbau-Leistung von im Membrankontaktor bei niedrigeren Dosen ist hier sichtbar, bei der höchsten Dosis wurden alle Stoffe der Kategorie 1 gut entfernt und die Unterschiede zwischen Eintragsverfahren gleichen sich aus.

Tabelle 11: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 1 – Kategorie 1

Kategorie 1				
Ozondosis	Bubble column	Membran- kontaktor	Schlaufenreaktor	Schlaufenreaktor + H_2O_2
0.5 g O_3 /g DOC	94.31%	58.74%	92.48%	87.97%
1.0 g O_3 /g DOC	99.39%	98.00%	99.77%	98.96%
1.5 g O_3 /g DOC	99.22%	99.74%	99.90%	99.82%

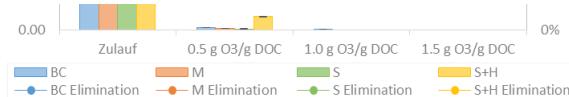
Grössere Unterschiede zwischen den jeweiligen Eintragsverfahren wurden bei dem mittlerem Abbau der Spurenstoffe Kategorie 2 beobachtet (Tabelle 12). Der Membrankontaktor hat die niedrigste Elimination erreicht; der höchste Abbau wurde meistens in Bubble column erreicht, ausser bei der höchsten Dosis, dabei war der Schlaufenreaktor mit H_2O_2 Zugabe am effektivsten.

Tabelle 12: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 2

Kategorie 2				
Ozondosis	Bubble column	Membran- kontaktor	Schlaufenreaktor	Schlaufenreaktor + H_2O_2
0.5 g O_3 /g DOC	62.9%	32.6%	48.3%	55.6%
1.0 g O_3 /g DOC	87.6%	56.1%	78.5%	85.4%
1.5 g O_3 /g DOC	91.3%	85.0%	87.2%	96.8%

4.3.2.2 Abbau von Mikroverunreinigungen für 2. Abwassercharge

Die gemessene
versuchen mi
Abbildung 37



en vor und nach allen Ozonierungs-
e die jeweilige Eliminationen sind in
– Abbildung 48 zusammengefasst.

Die Elimination von Substanzen der Kategorie 1 liegt meistens über 90% und steigt mit der Ozondosis. Ein Unterschied ist dabei die Elimination von Carbamazepin, die unabhängig von Dosis oder Eintragsverfahren bei ungefähr 80% liegt. Diese Beobachtung widerspricht den Erwartungen, weil die Reaktionskonstanten für den Abbau mit O_3 und mit OH-Radikalen für Carbamazepin vergleichbar mit anderen Stoffen der Kategorie 1 sind (Zimmermann, 2011). Auch in Berichten über Spurenstoffelimination bei Ozonierung auf der ARA Neugut liegt die Elimination von Carbamazepin in ähnlichem Bereich wie andere Stoffe Kategorie 1 (Fleiner *et al.*, 2015).

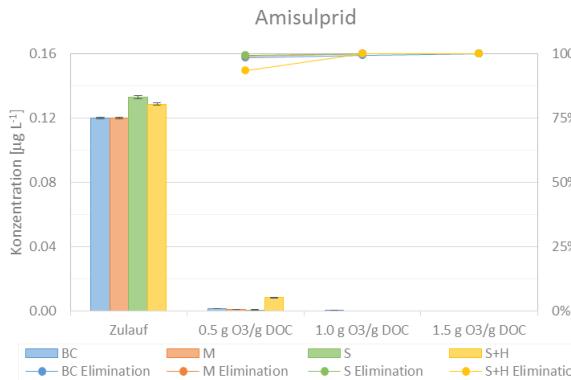


Abbildung 37: Amisulprid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

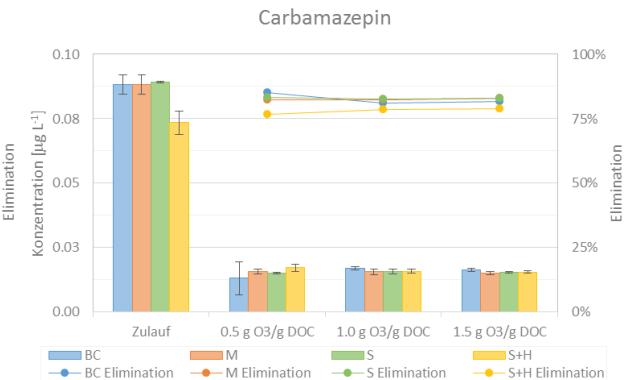


Abbildung 38: Carbamazepin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

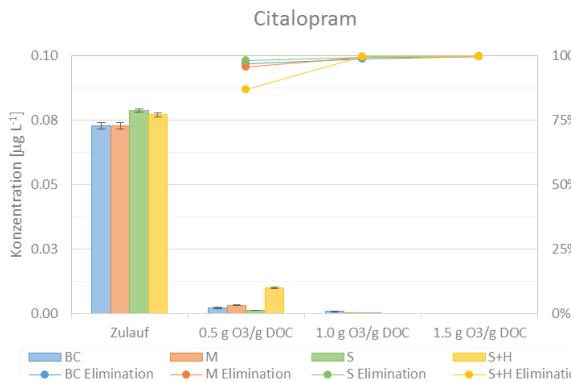


Abbildung 39: Citalopram – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

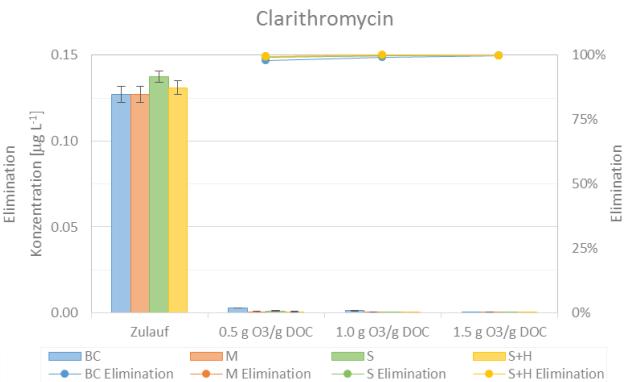


Abbildung 40: Clarithromycin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

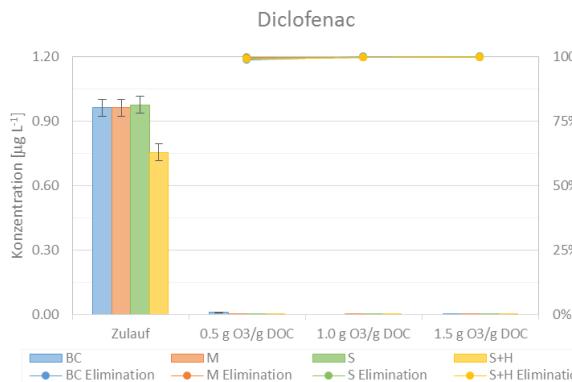


Abbildung 41: Diclofenac – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

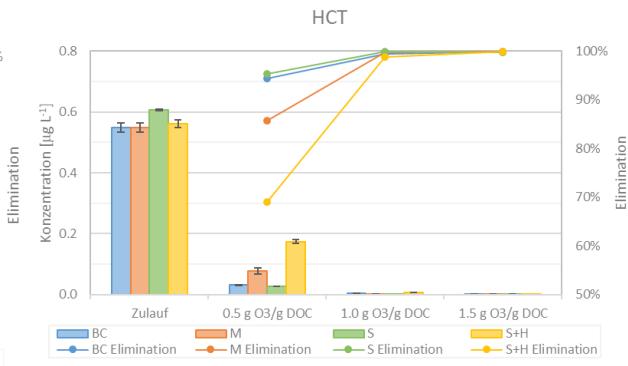


Abbildung 42: Hydrochlorothiazid – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

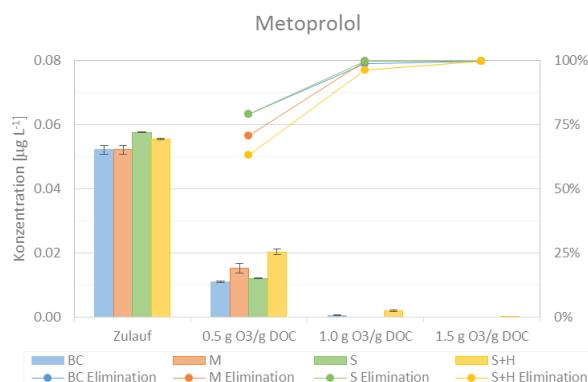


Abbildung 43: Metoprolol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

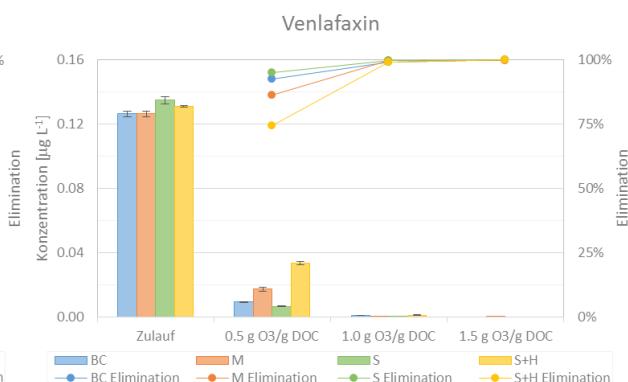


Abbildung 44: Venlafaxin – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

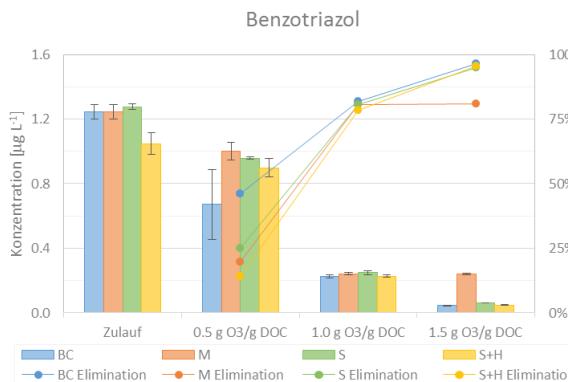


Abbildung 45: Benzotriazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

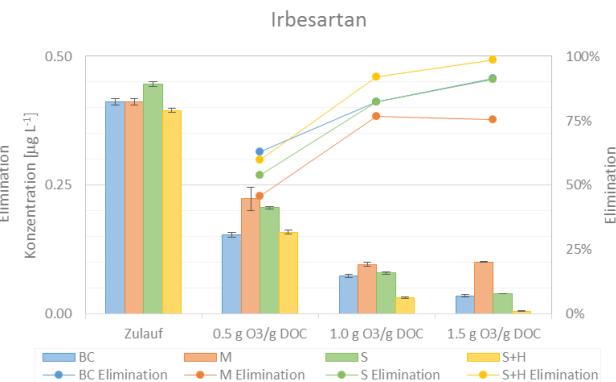


Abbildung 46: Irbesartan – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

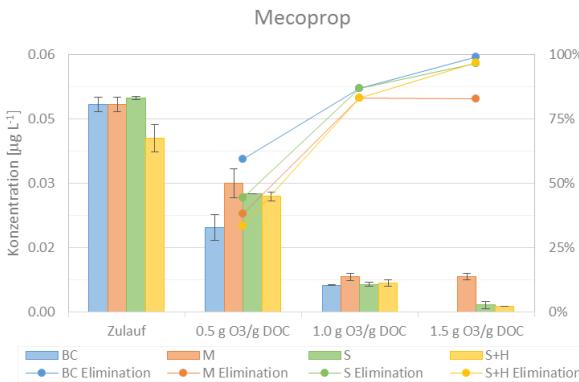


Abbildung 47: Mecoprop – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

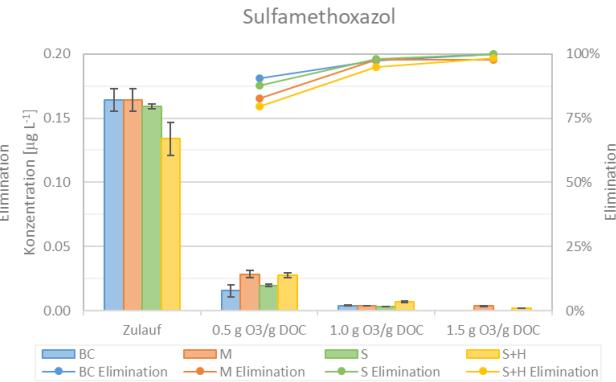


Abbildung 48: Sulfamethoxazol – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben sowie die Elimination nach Ozonierung. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

Um die einzelnen Eintragssysteme besser vergleichen zu können, wurden die mittleren Eliminationen für alle Stoffe Kategorie 1 (

Tabelle 13) und Kategorie 2 (Tabelle 14) als arithmetische Mittelwerte berechnet. Da die Elimination von Carbamazepin nicht plausibel war, wurde die

Tabelle 13 ohne diesen Stoff berechnet.

Eine deutlich niedrigere Elimination wurde im Schlaufenreaktor mit Dosierung von H₂O₂ und im Membrankontaktor beobachtet; bei höherer Dosis gleichen sich die Unterschiede aus.

Tabelle 13: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 1

Kategorie 1 (ohne Carbamazepin)				
Ozondosis	Bubble column	Membrankontaktor	Schlaufenreaktor	Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂
0.5 g O ₃ /g DOC	94.05%	90.98%	95.14%	83.75%
1.0 g O ₃ /g DOC	99.26%	99.81%	99.88%	99.14%
1.5 g O ₃ /g DOC	99.94%	99.89%	99.92%	99.93%

Beim Abbau der Spurenstoffe Kategorie 2 wurden deutlichere Unterschiede in der Elimination zwischen den Eintragsverfahren beobachtet (Tabelle 14). Bei der niedrigsten Dosis wurden relative niedrige Eliminationen zwischen 33 – 39% beobachtet, ausser in der Bubble column, in der ein Abbau von ca. 55% gemessen wurde. Bei 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC wurde die höchste Elimination im kombiniertem Verfahren Schlaufenreaktor + H₂O₂ erreicht. Der Grund dafür könnte das grössere Verhältnis zwischen den Reaktionskonstanten für OH-Radikale und Ozon bei den Stoffen der Kategorie 2 sein. Das führt durch die erhöhte OH-Radikalbildung nach der H₂O₂ Zugabe zu einem besseren Abbau.

Dagegen war der Membrankontaktor bei höchster Ozondosis weniger effektiv als bei mittleren Dosis, obwohl die berechnete Ozonmenge 1.83 anstatt 1.5 g O₃/g DOC war. Wie im Kapitel 4.5.2 beschrieben, wurde ein ähnlicher Verlauf bei Bromatbildung beobachtet. Das deutet darauf hin, dass die reale Ozondosis möglicherweise niedriger als berechnet war.

Tabelle 14: Spurenstoffabbau nach Ozonierung in Abwassercharge 2 – Kategorie 2

Kategorie 2				
Ozondosis	Bubble column	Membran- kontaktor	Schlaufenreaktor	Schlaufenreaktor + H ₂ O ₂
0.5 g O ₃ /g DOC	54.5%	32.7%	39.4%	37.0%
1.0 g O ₃ /g DOC	82.1%	78.6%	81.4%	85.2%
1.5 g O ₃ /g DOC	93.9%	78.2%	93.1%	97.0%

4.4 Nitrosamine nach Ozonierung

Nitrosamine kon
(Abbildung 49 –

Zulauf 0.5 g O₃/g DOC 1.0 g O₃/g DOC 1.5 g O₃/g DOC
■ BC ■ M ■ S ■ S+H

· ProRheno AG) gemessen werden
Abbildung 53). Ähnlich wie bei dem

Vorversuch haben die Proben zwischen den Replikaten stark variiert, grosse Unterschiede waren auch zwischen IBC1 und IBC2 feststellbar, obwohl sie vor dem Versuch miteinander durchgemischt wurden. Die Daten sind wahrscheinlich mit einer hohen Messungenauigkeit belastet und es lassen sich keine Schlussfolgerungen machen, ob Nitrosamine gebildet wurden, ggf. in welcher Menge.

Als übliche Konzentrationen in Abwasserreinigungsanlagen in der Schweiz wird vom niedrigeren ng/L Bereich berichtet, wobei NDMA und NMOR in den grössten Konzentrationen vorkommt (meistens <10 ng/L, in einigen Fällen bis etwa 30 ng/L in Ablauf von Nachklärung). Andere Nitrosamine sind grundsätzlich unter 5 ng/L (Zimmermann, 2011; Krauss *et al.*, 2009). Die meisten hier gemessenen Daten fallen in diesen Bereich; es wurden aber auch höhere Konzentrationen >100 ng/L (NDEA; NDBA) gemessen. Diese Proben haben starke Variationen zwischen den Replikaten aufgewiesen.

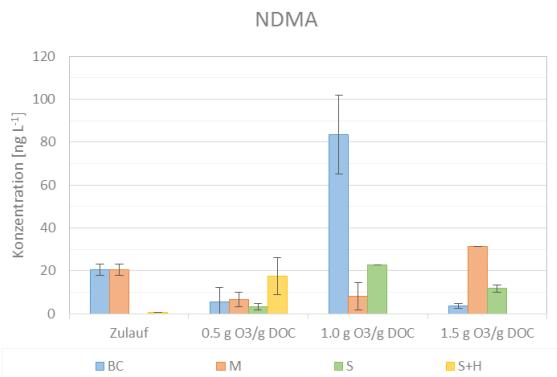


Abbildung 49: NDMA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂ (Abwassercharge 1)

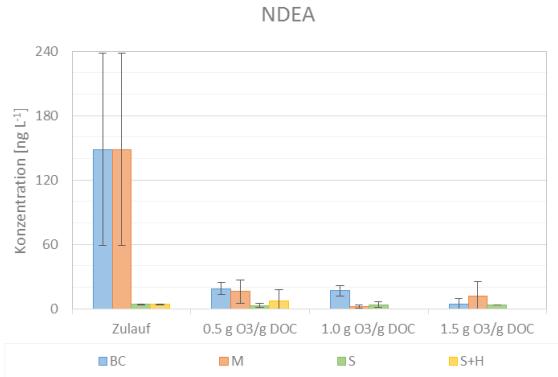


Abbildung 50: NDEA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂ (Abwassercharge 1)

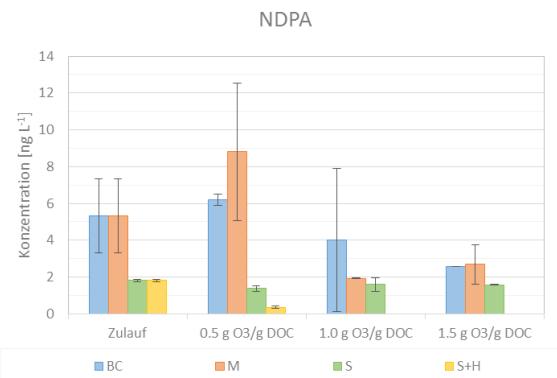


Abbildung 51: NDPA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂ (Abwassercharge 1)

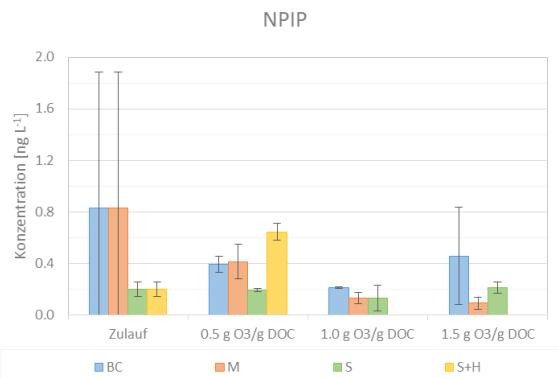


Abbildung 52: NPIP – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂ (Abwassercharge 1)

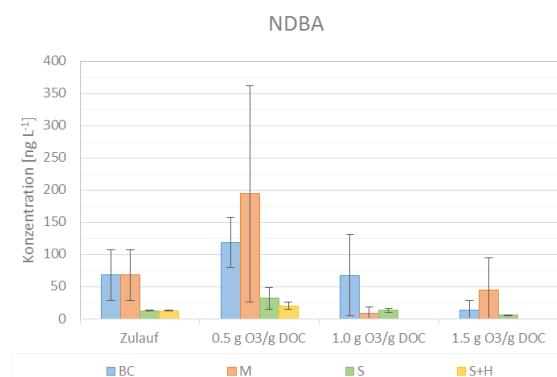


Abbildung 53: NDBA – Konzentration im Abwasser und in ozonierten Proben. BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂ (Abwassercharge 1)

4.5 Bromat nach Ozonierung

4.5.1 Bildung von Bromat für 1. Abwassercharge

Das Abwasser 1 enthält ungefähr 2.7 mg/L Br⁻ und hat deswegen ein Potential für eine starke Bromatbildung bei Ozonierung. Schon bei 0.5 g O₃/g DOC wurde das Trinkwasserlimit von 10 µg/L überstiegen und bei der höchsten Dosis wurde 85 – 135 µg/L Bromat generiert (Abbildung 54). Bei keinem Eintragsverfahren wurde eine deutlich höhere Bromatbildung bei allen Dosen beobachtet; ausser zwei Ausreisser (Bubble column bei 1.0 g/g und Schlaufenreaktor + H₂O₂ bei 1.5 g/g) waren die Bromatkonzentrationen in den jeweiligen Eintragsverfahren relativ ausgeglichen. Eine mögliche Ursache für die hohe Bromatbildung bei dem letztem Versuch war die schwankende Ozonkonzentration in dem Gas vor Eintrag (siehe Abbildung 84 in Appendix 8) kurz vor dem Versuchende. Die vorhandene Abwassermenge erlaubte nicht, die Probenahme zu verzögern. Der Verlauf des Bromatertrags (Abbildung 55) war in etwa linear und niedriger als bei Abwassercharge 2 und auch als in der Literatur beschrieben (Solterman *et al.*, 2016). Diese Beobachtung lässt sich wahrscheinlich auf die hohe Ausgangskonzentration von Br⁻ zurückführen.

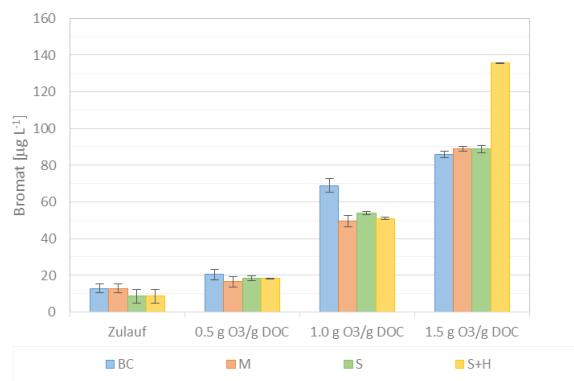


Abbildung 54: Bromat Konzentration im Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Abwassercharge 1). BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

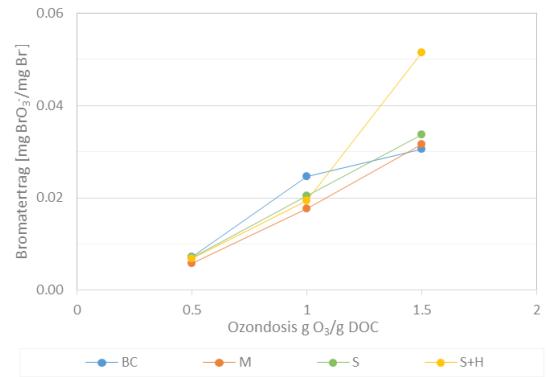


Abbildung 55: Bromatertrag bei Ozonierung (Abwassercharge 1) - BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

Die Analyse der Bromatkonzentrationen direkt nach den jeweiligen Eintragspunkten (Abbildung 56 – Abbildung 58) zeigt, dass die überwiegende Menge Bromat trotz kürzerer Verweilzeit schon in dem Eintragssystem gebildet wurde und nur ein kleinerer Anteil in dem Reaktionsbecken entstand. Bei den mehrstufigen Eintragsverfahren zeigt sich etwa ein linearer Anstieg der Bromatkonzentration entlang des Schlaufenreaktors.

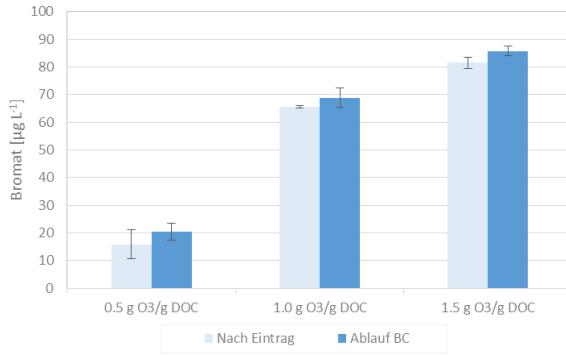


Abbildung 56: Bubble column – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1).

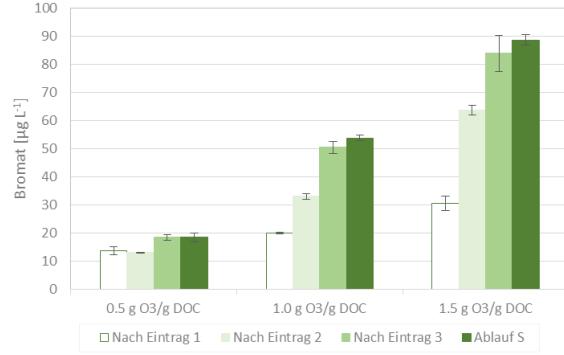


Abbildung 57: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1).

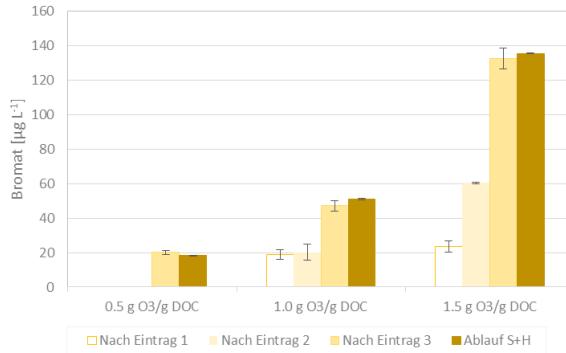


Abbildung 58: Schlaufenreaktor + H₂O₂ – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 1). Einige Proben (0.5 g/g wurden vor Analyse beschädigt).

4.5.2 Bildung von Bromat für 2. Abwassercharge

4.5.2.1 Bromatbildung in Abwassercharge 2 ohne Spiking von Br⁻

Für die meisten Ozonierungsversuche wurde die zweite Abwassercharge von ursprünglichen 35 µg/L auf 250 µg/L Br⁻ aufgestockt. Anhand der verfügbaren Abwassermenge konnte nur ein Ozonierungsexperiment in der Pilotanlage durchgeführt werden bevor die Bromid Konzentration erhöht wurde; dafür wurde Bubble column bei 1.0 g O₃/g DOC ausgewählt.

Die Bromatkonzentration nach dem Versuch blieb unter der Bestimmungsgrenze von 5.3 µg/L, was den Resultaten von Bourgin *et al.* (2018) und Zimmermann (2011), welche die Bildung von Ozonierungsnebeprodukte auf der ARA Neugut beschreiben, entspricht.

4.5.2.2 Bromatbildung in Abwassercharge 2 mit Spiking von Br⁻

Wie erwartet hat die höhere Bromidkonzentration nach Aufstockung zur erhöhten Bildung von Bromat geführt (Abbildung 59). Bei 0.5 g O₃/g DOC blieb die Konzentration noch unter dem Trinkwasserlimit (10 µg/L), bei höherer Dosis war dieser meistens überstiegen. Es wurden relativ grosse Unterschiede zwischen den jeweiligen Eintragsverfahren beobachtet, die sich mit der steigenden Ozondosis vergrössert haben. In der Regel war die Bildung von Bromat am höchsten in der Bubble column und am niedrigsten in dem Schlaufenreaktor mit H₂O₂. Die niedrige Bromatbildung in dem letztem Verfahren resultiert aus der Wirkung des zudosierten H₂O₂. Die Bromatbildung im Membrankontaktor war schwankend mit nur kleinem Unterschied zwischen 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC. Ein ähnlicher Verlauf wurde auch bei anderen Parametern (SAK, Abbau von Spurenstoffen) beobachtet und resultiert wahrscheinlich aus dem Nichteinhalten der Zieldosis.

Der Bromatertrag (Abbildung 60) bei der Abwassercharge 2 lag höher als bei Charge 1 und erhöht sich (ausser für den Membrankontaktor) mit steigender Ozondosis, ähnlich wie z. B. von Soltermann, 2017 berichtet.

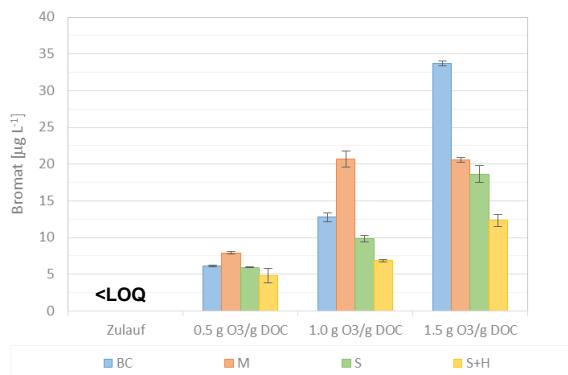


Abbildung 59: Konzentration von Bromat in Ausgangsabwasser und in den ozonierten Proben (Abwassercharge 2). BC = Bubble column; M = Membrankontaktor; S = Schlaufenreaktor; S + H = Schlaufenreaktor + H₂O₂

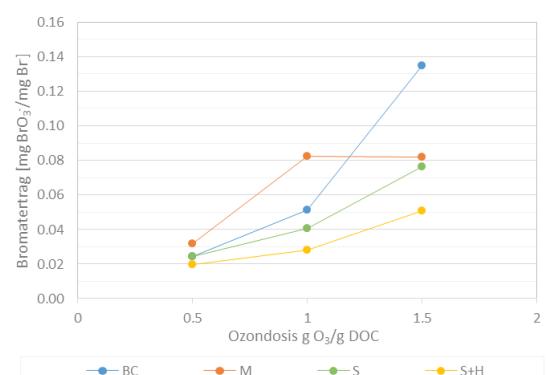


Abbildung 60: Bromatertrag bei Ozonierung Abwassercharge 2

Die Bromatbildung nach den O₃-Dosierpunkten für die Abwassercharge 2 ist nicht vollständig, weil einige Proben vor der Messung wegen einer Störung im Kühlager beschädigt wurden. Zusätzlich waren die Proben bei niedrigster Dosis unter der Bestimmungsgrenze (Abbildung 61 – Abbildung 63). Wie bei Abwassercharge 1 sind die Unterschiede zwischen dem letzten Dosierpunkt und Ablauf niedrig und der Grossteil der Bromate wurde schon vor dem Reaktionsbecken gebildet. Die Konzentration nach dem letztem Eintragspunkt war teilweise leicht höher als in dem Ablauf; was sich durch hydraulische Effekte in den Reaktionsbecken und Messungenauigkeit erklären lässt.

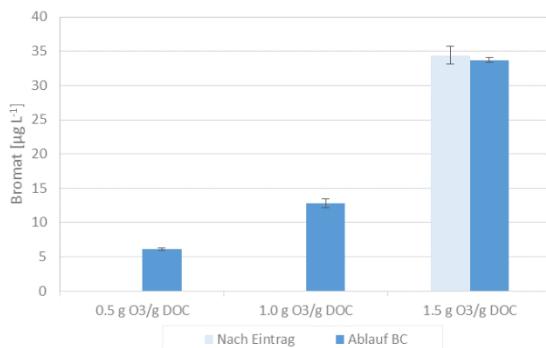


Abbildung 61: Bubble column – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

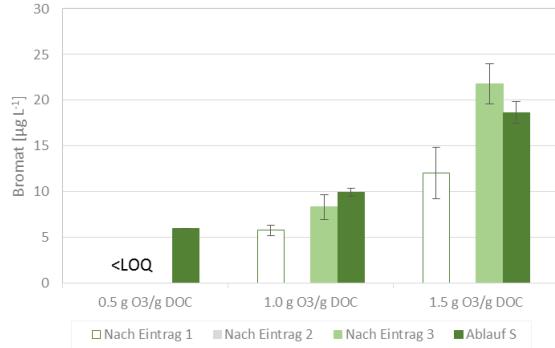


Abbildung 62: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

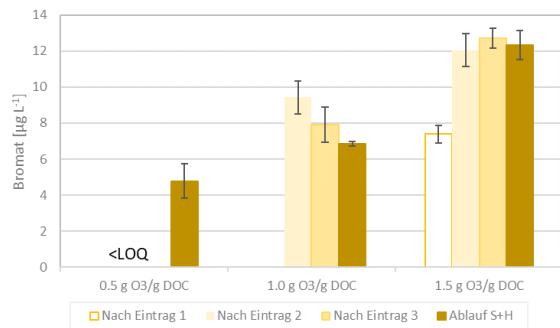


Abbildung 63: Schlaufenreaktor + H₂O₂ – Vergleich Konzentration von Bromat nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

4.6 Verlauf der Ozonkonzentration in der Pilotanlage

In den Proben nach jeweiligen Eintragspunkten wurde sofort nach der Abnahme die Konzentration von gelöstem Ozon gemessen. Der Vergleich ist nicht für den Membrankontaktor vorhanden, weil das Wasser nicht in das Reaktionsbecken geführt wurde. Ergebnisse mit beiden Abwasserchargen waren sehr ähnlich; in Abbildung 64 - Abbildung 66 sind die Resultate für Abwassercharge 2 dargestellt. Sofort nach Eintrag wurden höhere Konzentrationen gemessen, in dem Reaktionsbecken baut sich ein Teil des gelösten Ozons ab. In dem Schlaufenreaktor steigt die Ozonkonzentration vom ersten zum letzten Dosierpunkt fast linear und erreicht im Vergleich zur Bubble column und dem Schlaufenreaktor + H₂O₂ höhere Werte. Das lässt sich damit erklären, dass die mittlere Verweilzeit in der Bubble column länger ist und ein gröserer Teil von Ozon baut sich vor der Probenahme ab. In dem Dosierverfahren mit H₂O₂ ist die Konzentration von Ozon durch Reaktion mit Wasserstoffperoxid beeinflusst.

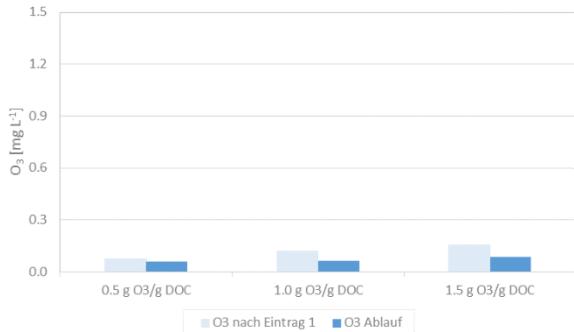


Abbildung 64: Bubble column – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

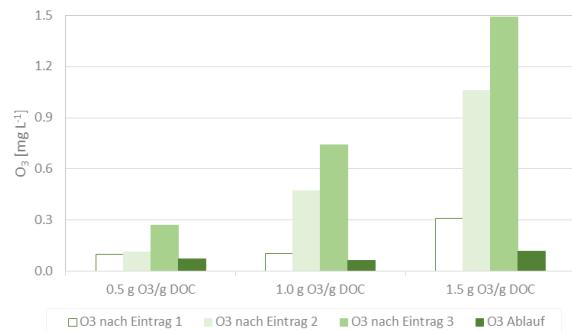


Abbildung 65: Schlaufenreaktor – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

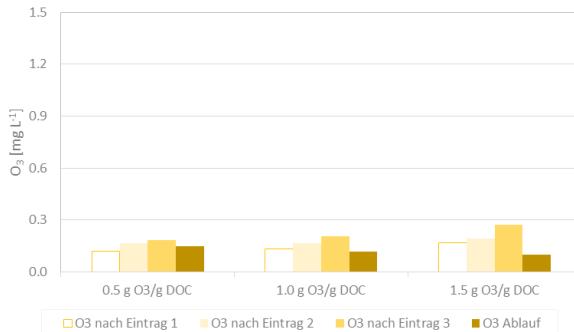


Abbildung 66: Schlaufenreaktor + H₂O₂ – Vergleich Konzentration von gelöstem Ozon nach Eintrag und im Ablauf (Abwassercharge 2).

4.7 SAK

Als Summenparameter für organische Stoffe wurde der Spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK_{254}) gemessen. Die Absorption im UV Bereich ist vor allem mit Stoffen mit aromatischen Gruppen verursacht und diese werden durch Ozon gut oxidiert (Bahr *et al.*, 2007).

Die Abnahme von SAK nach Ozonierung ist in Abbildung 67 und Abbildung 68 dargestellt. Für alle Eintragsverfahren wurde eine steigende SAK-Abnahme beobachtet mit der Ausnahme der Ozonierung von Charge 2 im Membrankontaktor (Abbildung 68). Die Kurve biegt sich runter und ein ähnlicher Verlauf wurde auch bei der Bromatbildung und beim Spurenstoffabbau beobachtet. Deswegen handelt sich wahrscheinlich um Nichteinhaltung der Ozondosis.

Ausserdem gibt es zwischen den jeweiligen Eintragsverfahren Unterschiede mit systematischem Charakter: die Elimination bei gleicher Dosis ist in meisten Fällen BC > S > S+H > M.

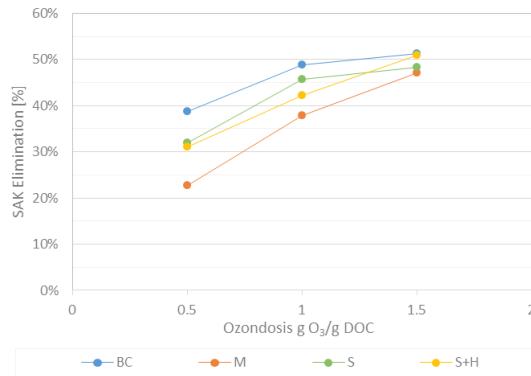


Abbildung 67: Abbau von SAK₂₅₄ in den ozonierten Proben (Abwassercharge 1).

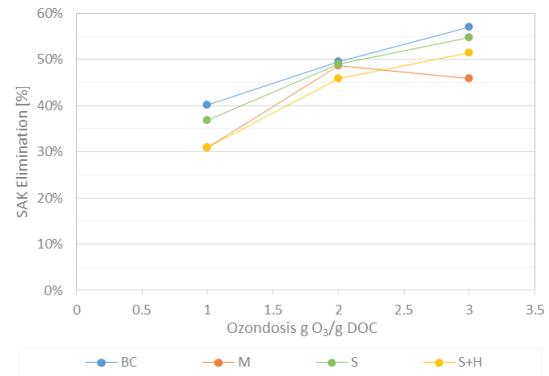


Abbildung 68: Abbau von SAK₂₅₄ in den ozonierten Proben (Abwassercharge 2).

4.7.1 Korrelation SAK Elimination – Spurenstoffelimination

Die Korrelation zwischen mittlerer Spurenstoffabbau und relativer SAK-Abnahme lag für die zwei Abwasserchargen in ähnlichem Bereich und ist auch mit anderen Untersuchungen vergleichbar (Wittmer *et al.*, 2013).

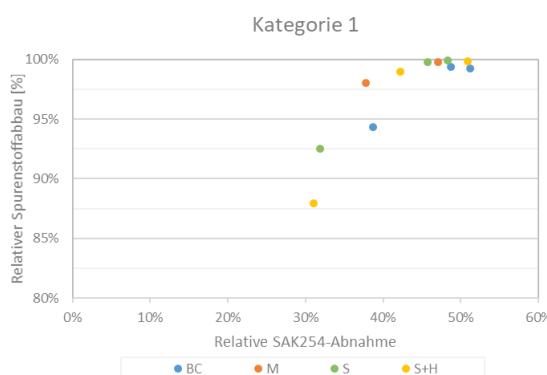


Abbildung 69: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 1).

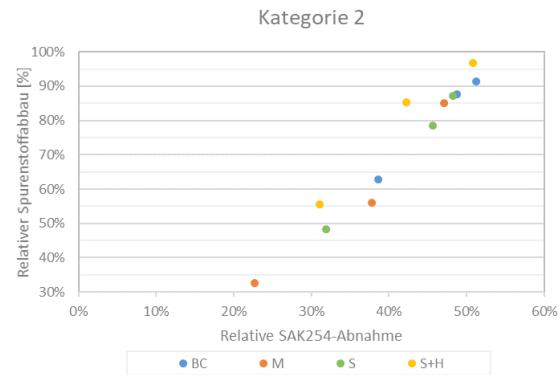


Abbildung 70: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 1).

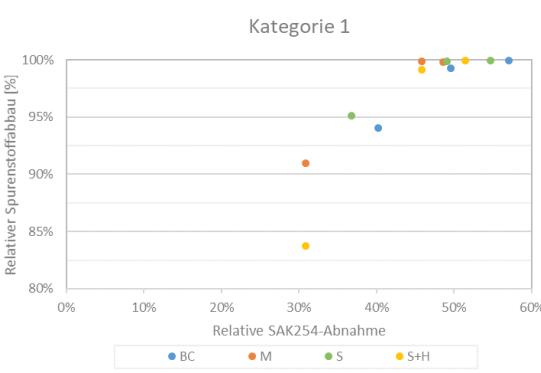


Abbildung 71: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 2).

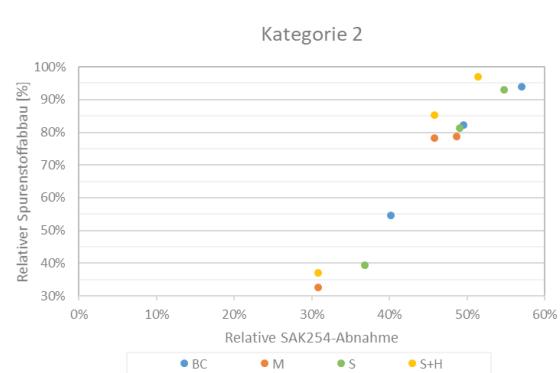


Abbildung 72: Gegenüberstellung SAK und Spurenstoffabbau (Abwassercharge 2).

4.8 BSB / Biologische Nachbehandlung

Die BSB₅ Messungen vor und nach der Ozonierung zeigen für beide Abwasserchargen steigende biologische Abbaubarkeit (Tabelle 15). Bei der Ozonierung werden biologisch leichter abbaubare Stoffe generiert.

Tabelle 15: BSB₅ (mg/L) in den Abwasserproben vor und nach Ozonierung (Mittelwerte für alle Eintragsverfahren)

	1. Abwassercharge	2. Abwassercharge
Vor Ozonierung	1.1	1.9
0.5 g O ₃ /g DOC	1.4	2.2
1.0 g O ₃ /g DOC	1.7	2.0
1.5 g O ₃ /g DOC	2.0	2.6

Als weitere Analysen wurde in den biologisch behandelten Proben (nur für die höchste Ozondosis der Abwassercharge 1) die Toxizität auf *Daphnia magna* gemessen (Resultate in Kapitel 4.9.2).

4.9 biologische Toxizitätstest

4.9.1 Algentoxizitätstest

Die Algentoxizitätstests wurden mit den Proben der Abwassercharge 1 durchgeführt (Abwasser vor Ozonierung + nach höchster Ozondosis von jedem Eintragssystem). Abbildung 73 zeigt, dass bei den nativen Proben (A und B) keine PS II Hemmung verursacht wurde. Von den Extrakten (C und D) zeigten lediglich Probe A1 (vor Ozonierung) und A5 (Membrankontaktor) eine Hemmung, wobei der gemessene Effekt unter 10 % lag und somit nicht valide ist.

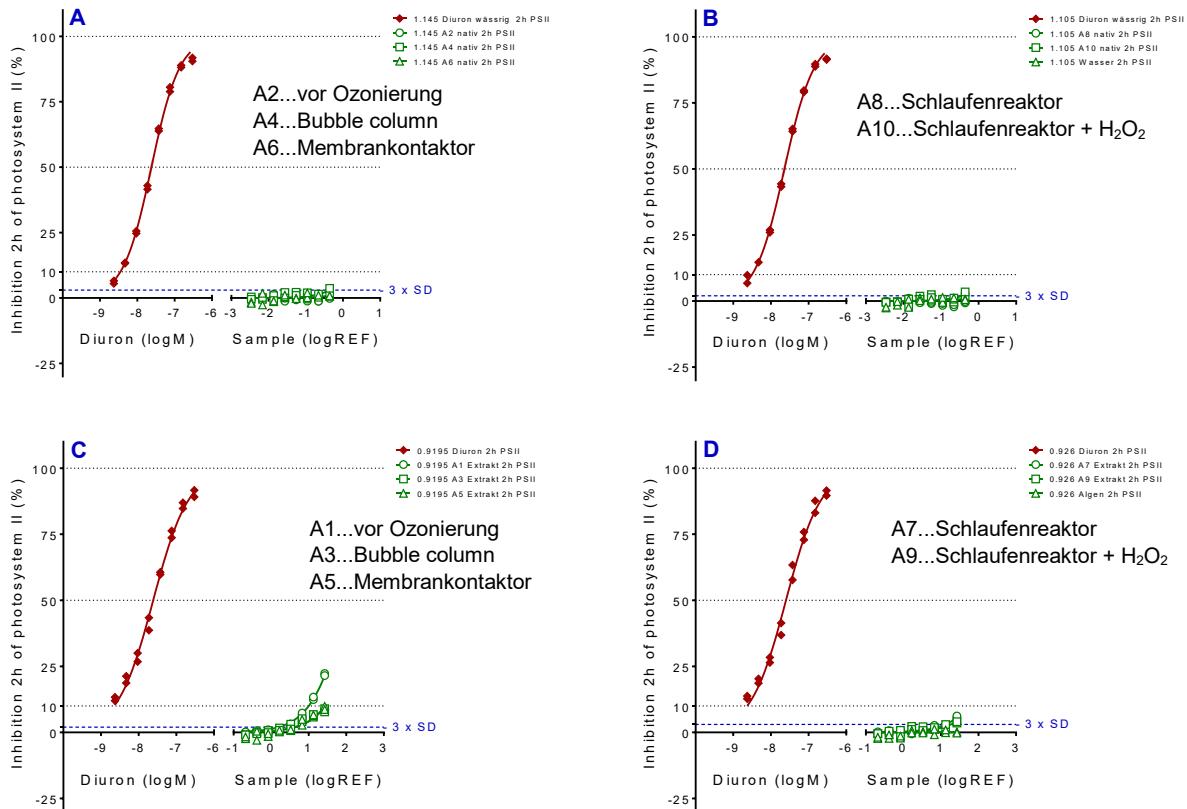


Abbildung 73: Inhibition Photosystem II (PS II) nach 2 h Exposition dargestellt als logistischer Fit durch die Daten. Die Konzentration der Probe ist logarithmisch dargestellt. 3 x SD (blaue Linie): 3-fache Standardabweichung der Lösungsmittelkontrollen. A und B: Native Proben, C und D: Probenextrakte

Abbildung 74 zeigt, dass bei den nativen Proben (A und B) keine Hemmung der Algenwachstumsrate verursacht wurde. Alle Proben zeigten, je nach Probenkonzentration, eine leichte Wachstumsförderung (negative Inhibition). Von den Extrakten (C und D) zeigte lediglich Probe A1 (vor Ozonierung) eine Hemmung, allerdings lag der gemessene Effekt unter 20% und ist somit nicht valide.

Mit dieser Toxizitätsstudie kann gezeigt werden, dass die Ozonierungsnebenprodukte keinen Einfluss auf sowohl das Algenwachstum als auch auf ihre Photosyntheseleistung haben.

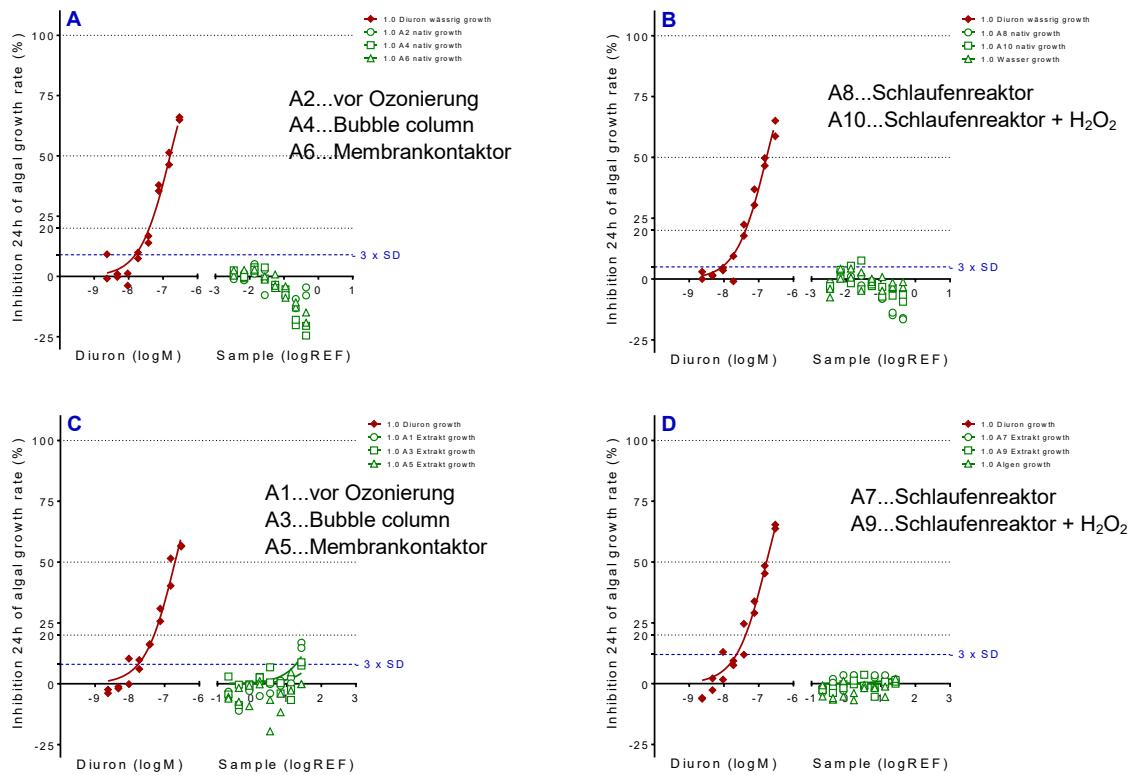


Abbildung 74: Inhibition des Algenwachstums während 24 h Exposition. Dargestellt als logistischer Fit durch die Daten. Die Konzentration der Probe ist logarithmisch dargestellt. 3 x SD (blaue Linie): 3-fache Standardabweichung der Lösungsmittelkontrollen. A und B: Native Proben, C und D: Probenextrakte

4.9.2 Daphnientoxizitätstest

Die Daphnientoxizitätstest wurden mit den Proben der Abwassercharge 1 durchgeführt (vor Ozonierung + nach höchster Ozondosis von jedem Eintragssystem = 5 Proben T1 – T5); die ozonierten Proben wurden dann noch nach der biologischen Behandlung getestet (Proben T6 – T9). Der Unterschied der Überlebensrate der Daphnien in unbehandeltem und behandeltem Wasser war nicht signifikant. Die Immobilisation der Daphnien war angemessen stabil zwischen den unbehandelten und behandelten Wasserproben und zwischen den fünf Konzentrationen und verglichen mit der Negativkontrolle. Die durchschnittliche Überlebensrate von allen Tests lag in einem Bereich von 75 – 100% nach 24h und 48h. Abbildung 75 zeigt, dass die Überlebensrate in allen fünf Tests (T1-T5) und Konzentrationen (C1-C5) nach 48h ziemlich beständig war. In einem Replikat der Negativkontrolle der Tests 3 und 4 trat nach 24h der Tod einer Daphnie auf. Dieses unregelmässige Ergebnis war nicht einheitlich mit bisherigen Vorhersagen und anderen Studienresultaten und führt zu der Annahme, dass diese Tests wiederholt werden sollten. Mit der Ausnahme von C3 und C4 in T1, C5 in T2 und C2 in T4 (in denen 2,1,2 und 5 Daphnien immobil in allen Replikaten dieser Konzentration waren) zeigten alle anderen Konzentrationen des jeweiligen Tests (T1 - T5) für sowohl die unbehandelten als auch die behandelten Wasserproben eine Überlebensrate von 100%. Dieses Resultat besagt, dass weder die unbehandelte Abwasserprobe noch die behandelten Abwasserproben (Bubble column, Membran, Schlaufe und Schlaufe mit H₂O₂) einen toxischen oder schädlichen Effekt auf *Daphnia magna* haben. Es kann geschlussfolgert werden, dass dadurch das kein Unterschied zwischen den unbehandelten und behandel-

ten Abwasserproben vorhanden ist, diese nicht toxisch genug sind um einen beträchtlichen Schaden zu verursachen. Die Tests sollten in einem chronischen Versuchsaufbau wiederholt werden, um sie mit diesen akuten Resultaten vergleichen zu können.

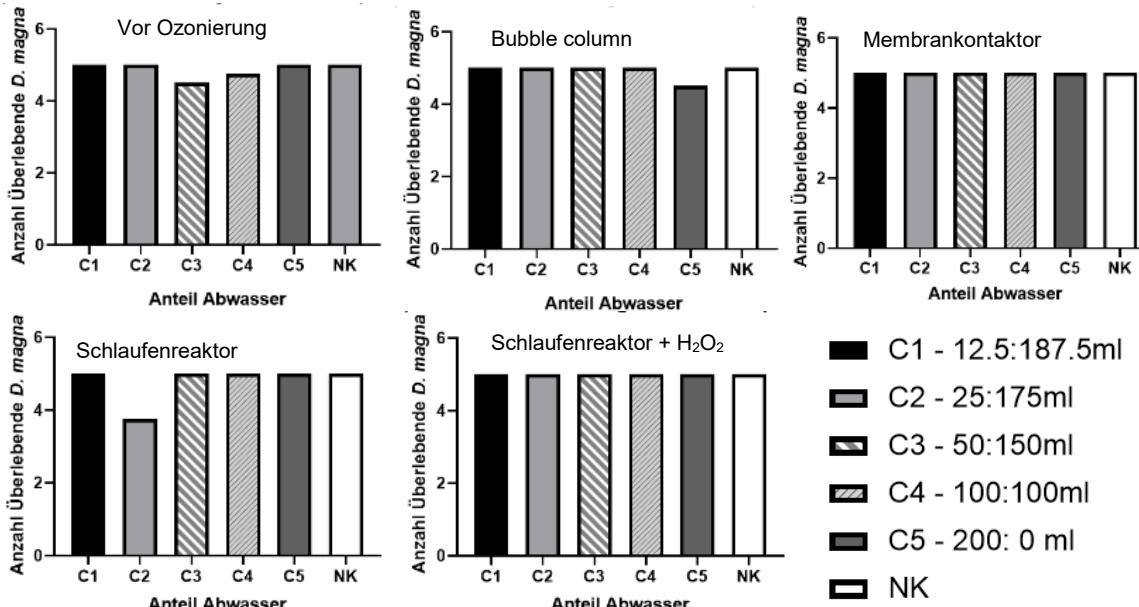


Abbildung 75: Durchschnittliche Überlebensrate von *D. magna* mit varierenden Konzentrationen (C1-C5) unbehandelter und behandelter Wasserproben mit Bezug zur Negativkontrolle (NC) nach 48h für T1-T5 (von oben links bis unten rechts)

Die Ergebnisse für die biologisch behandelten Proben von Bubble column, Schlaufenreaktor und Schlaufenreaktor + H₂O₂ waren ähnlich. Die Überlebensrate war zwischen 90 und 100% und vergleichbar für alle getestete Konzentrationen. Diese Proben haben keine toxischen oder schädlichen Effekte auf *Daphnia magna* (Abbildung 76). Lediglich die Probe T7 von Membrankontaktor war auffällig. Für die Konzentrationen C1, C4 and C5 wurden keine grossen Unterschiede beobachtet mit Überlebensraten von 95-100%. Jedoch bei Konzentrationen C2 und C3 war die Immobilisierung 100% und alle 20 Daphnien in den Proben waren tot (schon nach 24 h). Diese Konzentrationen von dem getestetem Abwasser zu M4-Medium - 12.5% (C2) und 25% (C3) waren toxisch zu *D. magna*.

Diese Beobachtung war überraschend, weil alle anderen Proben vor und nach Ozonierung und biologischer Behandlung keine Toxizität aufgewiesen haben. Sowohl die Verdünnungen C4-C5, die mehr Abwasserprobe enthielten, waren unauffällig. Eine mögliche Erklärung ist die Kontamination bei Verarbeitung der Probe nach biologischer Behandlung/BSB Messung.

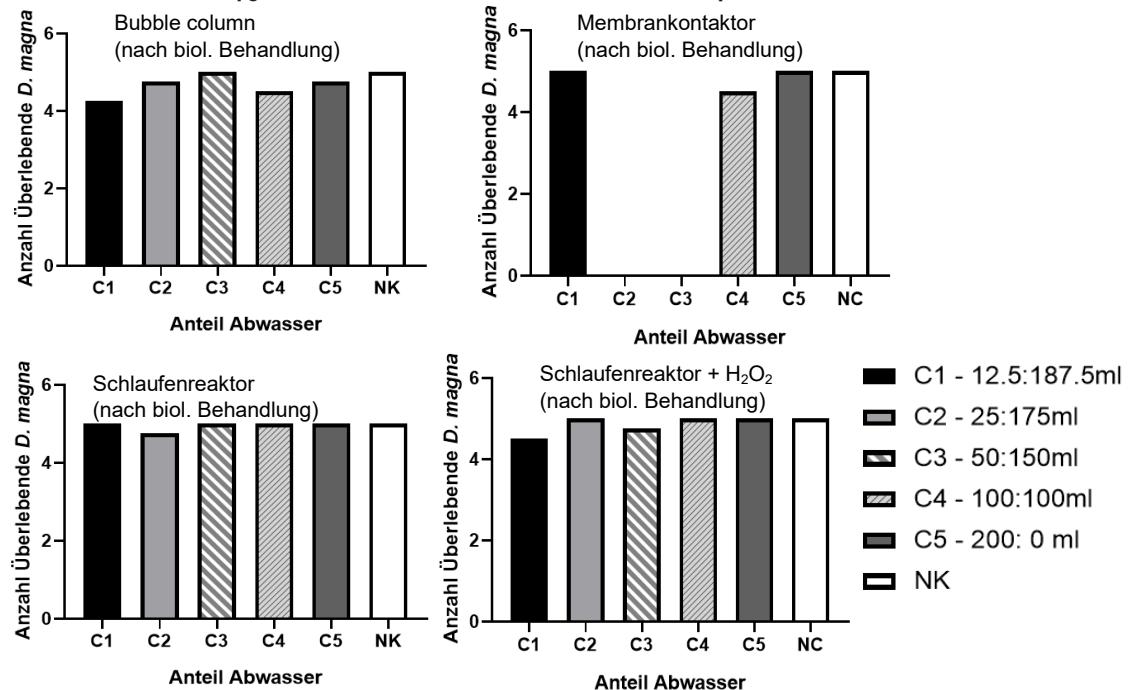
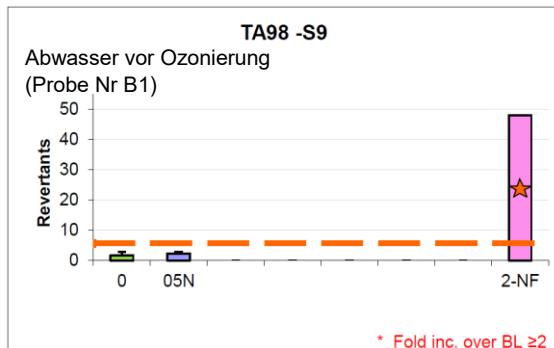


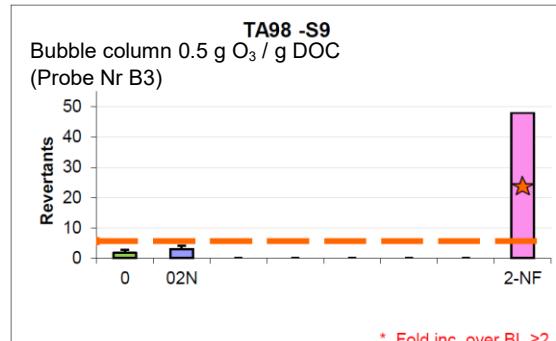
Abbildung 76: Durchschnittliche Überlebensrate von *D. magna* in den ozonierten Proben mit variierenden Konzentrationen (C1-C5) nach der biologischen Behandlung mit Bezug zur Negativkontrolle (NC) nach 48h für T6-T9 (von oben links bis unten rechts)

4.9.3 *In vitro* Toxizitätstest (AMES- Test)

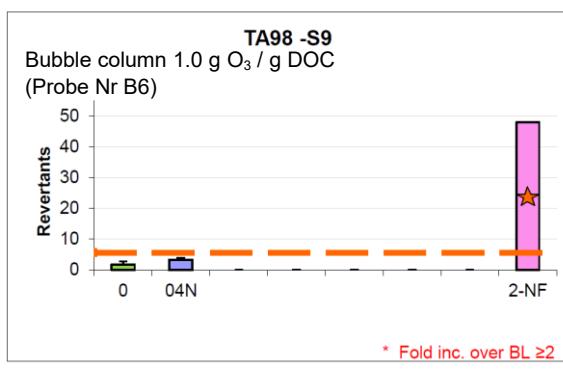
Es wurden alle Abwasserproben vor und nach Ozonierung der Abwassercharge 1 getestet (vier Eintragsverfahren bei allen drei Ozondosen). Es konnten bei keiner der untersuchten Proben Anzeichen für eine Toxizität gegenüber Bakterien nachgewiesen werden. Ausgewählte und für alle Proben repräsentative Ergebnisse sind in Abbildung 77 dargestellt.



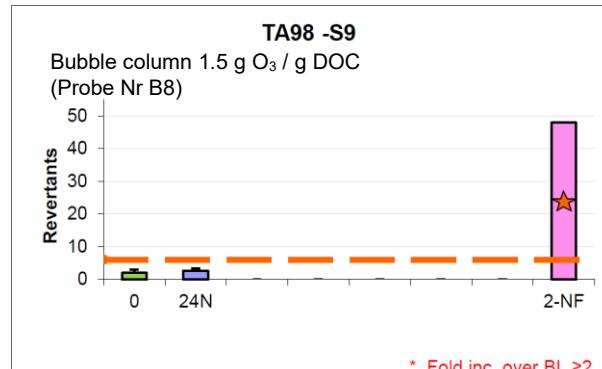
0 = negative/solvent control
05N = Test item
2-NF = positive control



0 = negative/solvent control
02N = Test item
2-NF = positive control



0 = negative/solvent control
04N = Test item
2-NF = positive control



0 = negative/solvent control
24N = Test item
2-NF = positive control

Abbildung 77: Ergebnisse des Ames Tests für ausgewählte Proben mit dem Bakterienstamm *Salmonella typhimurium* TA98 ohne ein exogenes Stoffwechselaktivierungssystem. Die orange gestrichelte Linie stellt die Baseline dar, welche aus den Negativkontrollen abgeleitet wurde und anzeigen ab welchem Wert auf eine Toxizität gegenüber Bakterien geschlossen werden kann.

5 Fazit

In Rahmen dieses Projektes wurden zwei Abwasserchargen in einer quasi-kontinuierlicher Anlage ozoniert. Dabei wurden vier Eintragsverfahren jeweils bei drei Ozondosen verglichen. Der Hauptfokus lag auf der Entfernung von relevanten Spurenstoffen bei Ozonierung, Messung der Bildung von Oxidationsnebenprodukten (Bromat und Nitrosamine) und Entstehung von Toxizität gegen aquatische Organismen.

Die erste getestete Charge hat wegen des industriellem Abwasseranteils eine hohe Konzentrationen Br⁻ von etwa 2.7 mg/L enthalten. Die zweite Abwassercharge hat nativ nur wenig Bromid und wurde deswegen auf 250 µg/L aufgestockt. Wegen der hohen Bromidkonzentrationen im Abwasser lagen die bei der Ozonierung generierten Bromatkonzentrationen teilweise weit über dem Trinkwasserlimit von 10 µg/L. Ohne Aufstockung der zweiten Abwassercharge wurden nur niedrige Bromatmengen generiert.

Die gebildeten Bromatkonzentrationen in Pilotversuchen mit Charge 1 waren in den meisten Fällen vergleichbar zwischen den Eintragssystemen. Eine Ausnahme war die hohe Bromatausbeute im Schlaufenreaktor + H₂O₂ bei höchster Dosis, welche aber wahrscheinlich durch Schwankungen beim Versuch resultierte. Im Pilotversuch mit Charge 2 wurden grössere Unterschiede zwischen den Eintragssystemen beobachtet: die höchste Bromatbildung wurde in der Bubble column oder dem Membrankontaktor, die niedrigste im Schlaufenreaktor + H₂O₂ erreicht.

Bei den Nitrosaminen haben die gemessenen Konzentrationen stark variiert, was keine eindeutigen Schlussfolgerungen bezüglich Einfluss von Betriebsparametern oder Eintragsverfahren erlaubte.

Der durchschnittliche Abbau von Mikroverunreinigungen bei sehr gut eliminierbaren Stoffen (Kategorie 1) war in der Regel vergleichbar für Bubble column, Schlaufenreaktor und Schlaufenreaktor mit H₂O₂. Grössere Unterschiede waren bei Stoffen der Kategorie 2 sichtbar: bei niedriger Ozondosis war die beste Elimination in der Bubble column und bei höchster Dosis im Schlaufenreaktor + H₂O₂ messbar. Im Membrankontaktor war oft die Elimination tendenziell niedriger als in anderen Verfahren; bei diesem Verfahren war aber die Einstellung der genauen Ozondosis schwieriger als in den anderen Systemen und es ist möglich, dass die Zieldosis von O₃ nicht eingehalten war. Darauf weisen auch die Resultate von anderen Messparametern hin (z. B. SAK₂₅₄).

Bei den biologischen Tests haben die Proben vor und nach Ozonierung bei allen Dosen keine signifikante Toxizität gegen die Testorganismen gezeigt.

Insgesamt scheinen die vorliegende Bromidkonzentration und die zugeführte Ozondosis einen stärkeren Einfluss auf die Bromatbildung als das Eintragssystem zu haben. Unter bestimmten Voraussetzungen lässt durch die H₂O₂ Zugabe die Bromatbildung vermindern und die Abbauleistung für weniger gut direkt durch Ozon oxidierbare Stoffe steigern. Dieses Verfahren hat aber aufgrund des erhöhten apparativen Aufwands und des Chemikalienbedarfs andere Nachteile.

6 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., & Siegrist, H. (2012). Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. *Umwelt-Wissen*, 1214(7), 212.
- Bahr, C., Ernst, M., Jekel, M., Heinzmann, B., Francis, L. & Ried, A. (2007) 'Pilotox. Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ--biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren-- und Wirkstoffen und zur Desinfektion.', KOMPETENZ-ZENTRUM Wasser Berlin.
- Buehler, R. E., Staehelin, J., & Hoigne, J. (1984). Ozone decomposition in water studied by pulse radiolysis. 1. Perhydroxyl (HO_2)/hyperoxide (O_2^-) and HO_3/O_3^- as intermediates. *The Journal of Physical Chemistry*, 88(12), 2560–2564. <https://doi.org/10.1021/j150656a026>
- Buxton, G. V., & Dainton, F. S. (1968). The Radiolysis of aqueous Solutions of Oxybromine Compounds; the Spectra and Reactions of BrO and BrO_2 . *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 304(1479), 427–439. <https://doi.org/10.1098/rspa.1968.0095>
- Criegee, R. (1975). Mechanismus der Ozonolyse. *Angewandte Chemie*, 87(21), 765–771. <https://doi.org/10.1002/ange.19750872104>
- Der Schweizerische Bundesrat. Gewässerschutzverordnung (2015). Schweiz.
- Elovitz, M. S., & von Gunten, U. (1999). Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Reaction Concept. *Ozone: Science & Engineering*, 21(3), 239–260. <https://doi.org/10.1080/01919519908547239>
- Escher B.I., Bramaz N., Mueller J.F., Quayle P., Rutishauser S., Vermeirssen E.L.M. (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, pp. 612-621.
- Escher, B.I., Bramaz, N., Maurer, M., Richter, M., Sutter, D., von Kanel, C., Zschokke, M. (2005). Screening test battery for pharmaceuticals in urine and wastewater. Environmental toxicology and chemistry/ SETAC 24:750-758
- Field, R. J., & Foersterling, H. D. (1986). On the oxybromine chemistry rate constants with cerium ions in the Field-Koeroes-Noyes mechanism of the Belousov-Zhabotinskii reaction: the equilibrium $\text{HBrO}_2 + \text{BrO}_3^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{BrO}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(21), 5400–5407. <https://doi.org/10.1021/j100412a101>
- Field, R. J., Raghavan, N. V., & Brummer, J. G. (1982). A pulse radiolysis investigation of the reactions of bromine dioxide radical ($\text{BrO}_2\text{O}^{\cdot}$) with hexacyanoferrate(II), manganese(II), phenoxide ion, and phenol. *The Journal of Physical Chemistry*, 86(13), 2443–2449. <https://doi.org/10.1021/j100210a040>
- Fleiner J., Wittmer A., Böhler M., McArdell C.S., Teichler R, Bourgin M., Schachtler M. und Siegrist H.: „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“, Schlussbericht BAFU, 2015
- Gottschalk, C., Libra, J. A. & Saupe, A. (2010). Ozonation of Water and Waste Water. A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications. Zweite Auflage. Weinheim.
- Haag, W. R., & Hoigne, J. (1983). Ozonation of bromide-containing waters: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environmental Science & Technology*, 17(5), 261–267. <https://doi.org/10.1021/es00111a004>
- Hoigné, J. (1988). The Chemistry of Ozone in Water. In *Process Technologies for Water Treatment* (pp. 121–141). Boston, MA: Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-8556-1_11

- Kläning, U. K., & Wolff, T. (1985). Laser Flash Photolysis of HClO, ClO-, HBrO, and BrO- in Aqueous Solution. Reactions of Cl- and Br-Atoms. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, 89(3), 243–245. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19850890309>
- Krauss, M., Hollender, J. (2008). Analysis of nitrosamines in wastewater: Exploring the trace level quantification capabilities of a hybrid linear ion trap/Orbitrap mass spectrometer. *Analytical Chemistry* 80, 834-842.
- Krauss, M., Longree, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J., 2009. Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Water Res.* 43 (17), 4381-4391.
- Kruve A., Rebane R., Kipper K., Oldekop M.L., Evard H., Herodes K., Ravio P., Leito I. (2015). Tutorial review on validation of liquid chromatography-massspectrometry methods: part I, *Anal. Chim. Acta* 870, 29–44.
- Kunz, M., Schindler-Wildhaber, Y., & Dietzel, A. (2016). Zustand der Schweizer Fliessgewässer. Ergebnisse der Nationalen Beobachtung Oberflächengewässerqualität (NAWA) 2011–2014. *Umwelt-Zustand*, 1620, 87.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Bogeat, A. E., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R. A., Wert, E. C., Snyder, S. A. & Von Gunten, U. (2013). Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information, *Environmental Science and Technology*, 47(11), pp. 5872–5881. doi: 10.1021/es400781r.
- Lenz, M., Floor, G.H., Winkel, L.H.E., Romàn-Ross, G., Corvini, P.F:X (2012). Online preconcentration-IC-ICP-MS for selenium quantification and speciation at ultratraces. *Environmental Science and Technology*, 46(21), pp. 11988-11994. doi: 10.1021/es302550b.
- Löwenberg J., Zenker A., Baggenstos M., Koch G., Kazner C., Wintgens T. (2014): Comparison of two PAC/UF processes for the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent: Process performance and removal efficiency. *Water Research* 56, 26-36. doi: 10.1016/j.watres.2014.02.038.
- Merényi, G., Lind, J., Naumov, S., & von Sonntag, C. (2010). The Reaction of Ozone with the Hydroxide Ion: Mechanistic Considerations Based on Thermokinetic and Quantum Chemical Calculations and the Role of HO 4 – in Superoxide Dismutation. *Chemistry - A European Journal*, 16(4), 1372–1377. <https://doi.org/10.1002/chem.200802539>
- Mizuno, T., Tsuno, H., & Yamada, H. (2007). Development of Ozone Self-Decomposition Model for Engineering Design. *Ozone: Science & Engineering*, 29(1), 55–63. <https://doi.org/10.1080/01919510601115849>
- Nicoson, J. S., Wang, L., Becker, R. H., Huff Hartz, K. E., Muller, C. E., & Margerum, D. W. (2002). Kinetics and Mechanisms of the Ozone/Bromite and Ozone/Chlorite Reactions. *Inorganic Chemistry*, 41(11), 2975–2980. <https://doi.org/10.1021/ic011301s>
- Nöthe, T., Fahlenkamp, H., von Sonntag, C. 2009. Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environmental Science & Technology* 2009 43 (15), 5990-5995. DOI: 10.1021/es900825f.
- OECD, 1992. OECD guideline for testing of chemicals No. 301: Ready biodegradability. OECD, Paris.
- Oekotoxzentrum (2015) Environmental Quality Standard (EQS) -- Vorschlag des Oekotoxzentrums für : Bromat.
- Purdom, C. E., Hardiman, P. A., Bye, V. V. J., Eno, N. C., Tyler, C. R., & Sumpter, J. P. (1994). Estrogenic Effects of Effluents from Sewage Treatment Works. *Chemistry and Ecology*, 8(4), 275–285. <https://doi.org/10.1080/02757549408038554>
- Richardson, S. D., Plewa, M. J., Wagner, E. D., Schoeny, R., & DeMarini, D. M. (2007). Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products

-
- in drinking water: A review and roadmap for research. *Mutation Research - Reviews in Mutation Research*, 636(1–3), 178–242. <https://doi.org/10.1016/j.mrrev.2007.09.001>
- Schindler-Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E. & von Gunten, U. (2015) 'Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone', *Water Research*, 75, pp. 324–335. doi: 10.1016/j.watres.2015.02.030.
- Schwarzenbach, R. P. (2006). The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science*, 313(5790), 1072–1077. <https://doi.org/10.1126/science.1127291>
- Seubert, A., Schminke, G., Nowak, M., Ahrer, W., Buchberger, W. (2000). Comparison of online coupling of ion- chromatography with atmospheric pressure ionization mass spectrometry and with inductively coupled plasma mass spectrometry as tools for the ultra-trace analysis of bromate in surface water samples. *J of Chrom A*, 884 (1-2), pp. 191–199
- Soltermann, F., Abegglen, C., Götz, C., Zimmermann-Steffens, S. G., & Von Gunten, U. (2016). Bromid im Abwasser. *Aqua & Gas*, 96(10), 64–71.
- Staehelin, J., & Hoigne, J. (1982). Decomposition of ozone in water: rate of initiation by hydroxide ions and hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 16(10), 676–681. <https://doi.org/10.1021/es00104a009>
- Staehelin, J., & 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(12), 1206–1213. <https://doi.org/10.1021/es00142a012>
- von Sonntag, C., & von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. IWA Publishing.
- Wert, E. C., Lew, J., & Rakness, K. L. (2017). Effect of Ozone Dissolution Systems on Ozone Exposure and Bromate Formation (In Press). *Journal - American Water Works Association*, 109, 1–27. <https://doi.org/10.5942/jawwa.2017.109.0048>
- Wittmer, A., Ramisberger, M., Böhler, M., Heisele, A., Siegrist, H., Hollender, J., McArdell, C. & Longrée, P. (2013) 'UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung - Labor- und halbtechnische Pilotversuche', (August), p. 83.
- Zappatini, A. & Götz, C. (2015) 'Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon', Im Auftrag des VSA.
- Zimmermann, S. G. (2011) 'Enhanced wastewater treatment by ozone and ferrate: Kinetics, transformation products and full-scale ozonation', Dissertation ETH Zurich, (19615). doi: 10.3929/ethz-a-006657068.

7 Appendix

Appendix 1: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Mikroverunreinigungen – Charge 1

Probe Nr.	Bezeichnung	filtriertes Volumen [ml]	Endvolumen [µl]	Endkonzentration Standard Soll [ng/ml]	Aufkonzentrierungsfaktor
1	Zulauf	506,14	500	200	1012,28
2	Zulauf	490,87	500	200	981,74
3	M 0.5 g O3/g DOC	497,80	500	200	995,60
4	M 0.5 g O3/g DOC	502,27	500	200	1004,54
5	M 1.0 g O3/g DOC	503,85	500	200	1007,70
6	M 1.0 g O3/g DOC	499,80	500	200	999,60
7	M 1.5 g O3/g DOC	499,91	500	200	999,82
8	M 1.5 g O3/g DOC	498,10	500	200	996,20
9	BC 0.5 g O3/g DOC	495,84	500	200	991,68
10	BC 0.5 g O3/g DOC	497,55	500	200	995,10
11	BC 1.0 g O3/g DOC	505,21	500	200	1010,42
12	BC 1.0 g O3/g DOC	504,22	500	200	1008,44
13	BC 1.5 g O3/g DOC	482,93	500	200	965,86
14	BC 1.5 g O3/g DOC	489,95	500	200	979,90
15	S 0.5 g O3/g DOC	496,15	500	200	992,30
16	S 0.5 g O3/g DOC	485,48	500	200	970,96
17	S 1.0 g O3/g DOC	493,22	500	200	986,44
18	S 1.0 g O3/g DOC	493,62	500	200	987,24
19	S 1.5 g O3/g DOC	493,23	500	200	986,46
20	S 1.5 g O3/g DOC	507,23	500	200	1014,46
21	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	505,35	500	200	1010,70
22	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	503,15	500	200	1006,30
23	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	502,95	500	200	1005,90
24	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	505,46	500	200	1010,92
25	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	499,58	500	200	999,16
26	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	495,57	500	200	991,14
27*	Zulauf	491,59	NA	NA	NA
28	Zulauf	512,00	500	200	1024,00

*: Verlust des Eluats, deshalb erfolgte keine Analytik

NA: Nicht anwendbar

M = Membrankontaktor; BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

Appendix 2: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Mikroverunreinigungen – 2. Charge

Probe Nr.	Bezeichnung	filtriertes Volumen [ml]	Endvolumen [µl]	Endkonzentration Standard Soll [ng/ml]	Aufkonzentrierungsfaktor
29	Zulauf (vom 24.07.2018)	508,92	500	200	1017,84
30	Zulauf (vom 24.07.2018)	498,72	500	200	997,44
31	Zulauf (vom 25.07.2018)	531,34	500	200	1062,68
32	Zulauf (vom 25.07.2018)	538,38	500	200	1076,76
33	Zulauf (vom 26.07.2018)*	511,10	500	200	1022,20
34	Zulauf (vom 26.07.2018)*	504,13	500	200	1008,26
35	BC 0.5 g O3/g DOC	528,15	500	200	1056,30
36	BC 0.5 g O3/g DOC	504,63	500	200	1009,26
37	BC 1.0 g O3/g DOC	532,05	500	200	1064,10
38	BC 1.0 g O3/g DOC	525,67	500	200	1051,34
39	BC 1.5 g O3/g DOC	496,05	500	200	992,10
40	BC 1.5 g O3/g DOC	512,36	500	200	1024,72
41	M 0.5 g O3/g DOC	516,04	500	200	1032,08
42	M 0.5 g O3/g DOC	530,38	500	200	1060,76
43	M 1.0 g O3/g DOC	515,75	500	200	1031,50
44	M 1.0 g O3/g DOC	517,64	500	200	1035,28
45	M 1.5 g O3/g DOC	514,01	500	200	1028,02
46	M 1.5 g O3/g DOC	521,34	500	200	1042,68
47	S 0.5 g O3/g DOC	528,60	500	200	1057,20
48	S 0.5 g O3/g DOC	519,39	500	200	1038,78
49	S 1.0 g O3/g DOC	525,72	500	200	1051,44
50	S 1.0 g O3/g DOC	513,55	500	200	1027,10
51	S 1.5 g O3/g DOC	519,47	500	200	1038,94
52	S 1.5 g O3/g DOC	520,91	500	200	1041,82
53	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	515,07	500	200	1030,14
54	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	511,95	500	200	1023,90
55	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	514,40	500	200	1028,80
56	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	519,04	500	200	1038,08
57	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	522,52	500	200	1045,04
58	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	506,25	500	200	1012,50

*: Gemisch aus dem unbehandelten Abwasser vom 24. und 25.07.2018

M = Membrankontaktor; BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

Appendix 3: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Nitrosamine – 1. Charge

Probe Nr.	Bezeichnung	filtriertes Volumen [ml]	Endvolumen [µl]	Eluat (g)	Endkonzentration Standard Soll [ng/mL]
N1	Zulauf	500,4	1000	1,010	50 (10)
N2	Zulauf	501,84	1000	1,079	
N3	Zulauf Referenz	499,46	1000	1,063	
N4	M 0.5 g O3/g DOC	498,46	1000	1,012	
N5	M 0.5 g O3/g DOC	498,42	1000	0,996	
N6	M 0.5 g O3/g DOC Ref.	490,12	1000	1,001	
N7	M 1.0 g O3/g DOC	500,39	1000	0,999	
N8	M 1.0 g O3/g DOC	511,35	1000	0,998	
N9	M 1.5 g O3/g DOC	492,6	1000	1,018	
N10	M 1.5 g O3/g DOC	520,05	1000	1,023	
N11	M 1.5 g O3/g DOC Ref.	506,66	1000	1,033	
N12	BC 0.5 g O3/g DOC	501,63	1000	0,997	50
N13	BC 0.5 g O3/g DOC	504,08	1000	1,033	50
N14	BC 0.5 g O3/g DOC Ref.	501,79	1000	1,021	50 (10)
N15	BC 1.0 g O3/g DOC	506,56	1000	0,996	50
N16	BC 1.0 g O3/g DOC	520,55	1000	0,980	50
N17	BC 1.0 g O3/g DOC Ref.	498,37	1000	1,009	50 (10)
N18	BC 1.5 g O3/g DOC	505,65	1000	0,961	50
N19	BC 1.5 g O3/g DOC	502,27	1000	1,038	50
N20	BC 1.5 g O3/g DOC Ref.	501,77	1000	1,018	50 (10)
N21	Zulauf	506,38	1000	1,000	50
N22	Zulauf	505,56	1000	1,001	50
N23	Zulauf Referenz	501,83	1000	1,031	50 (10)
N24	S 0.5 g O3/g DOC	502,82	1000	1,000	50
N25	S 0.5 g O3/g DOC	502,17	1000	1,013	50
N26	S 0.5 g O3/g DOC Ref.	507,62	1000	1,004	50 (10)
N27	S 1.0 g O3/g DOC	506,31	1000	1,009	50
N28	S 1.0 g O3/g DOC	501,98	1000	1,006	50
N29	S 1.5 g O3/g DOC	505,36	1000	1,009	50
N30	S 1.5 g O3/g DOC	501,68	1000	1,006	50
N31	S 1.5 g O3/g DOC Ref.	486,10	1000	1,002	50 (10)
N32	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	506,75	1000	1,000	50
N33	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	503,33	1000	1,003	50
N34	S 0.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂ Ref.	508,16	1000	1,015	50 (10**)
N35	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	498,05	1000	1,078	50
N36	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	506,88	1000	1,001	50
N37	S 1.0 g O3/g DOC + H ₂ O ₂ Ref.	505,40	1000	1,004	50 (10**)
N38	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	504,25	1000	1,176	50
N39	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂	497,68	1000	0,996	50
N40	S 1.5 g O3/g DOC + H ₂ O ₂ Ref.	493,96	1000	1,100	50 (10**)

M = Membrankontaktor; BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

**: in diesen Proben liegt NDEA in einer Konzentration von 100 ng/mL vor

Ref. = Referenz: enthält zusätzlich NDPA, NDMA, NPIP, NDEA, NDBA, NMOR in der Konzentration von je 10 ng/mL

Appendix 4: Übersicht Proben der Festphasenextraktion Nitrosamine – 2. Charge

Probe Nr.	Bezeichnung	filtriertes Volumen [ml]	Endvolumen [μl]	Eluat (g)	Endkonzentration Standard Soll [ng/ml]	Aufkonzentrierungsfaktor
N41	Zulauf 1	502,65	1000	1,002	50	501,65
N42	Zulauf 1	493,54	1000	1,004	50	491,57
N43	Zulauf 1 Ref.	498,98	1000	1,006	50 (10)	496,00
N44	Zulauf 2	503,35	1000	0,999	50	503,85
N45	Zulauf 2	505,02	1000	1,325	50	381,15
N46	Zulauf 2 Ref.	495,72	1000	1,117	50 (10)	443,80
N47	Zulauf Gemisch (1+2)	500,71	1000	1,004	50	498,72
N48	Zulauf Gemisch (1+2)	502,46	1000	1,002	50	501,46
N49	BC 0.5 g O ₃ /g DOC	504,04	1000	1,001	50	503,54
N50	BC 0.5 g O ₃ /g DOC	508,45	1000	1,05	50	484,24
N51	BC 0.5 g O ₃ /g DOC Ref.	503,72	1000	1,01	50 (10)	498,73
N52	BC 1.0 g O ₃ /g DOC	506,23	1000	1,005	50	503,71
N53	BC 1.0 g O ₃ /g DOC	499,10	1000	1,005	50	496,62
N54	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	502,35	1000	1,267	50	396,49
N55	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	500,03	1000	1,035	50	483,12
N56	BC 1.5 g O ₃ /g DOC Ref.	505,57	1000	1,209	50 (10)	418,17
N57	M 0.5 g O ₃ /g DOC	506,87	1000	1,047	50	484,12
N58	M 0.5 g O ₃ /g DOC	503,74	1000	1,207	50	417,35
N59	M 0.5 g O ₃ /g DOC Ref.	493,44	1000	1,022	50 (10)	482,82
N60	M 1.0 g O ₃ /g DOC	502,37	1000	1,039	50	483,51
N61	M 1.0 g O ₃ /g DOC	507,59	1000	1,037	50	489,48
N62	M 1.5 g O ₃ /g DOC	501,61	1000	1,111	50	451,49
N63	M 1.5 g O ₃ /g DOC	499,71	1000	1,051	50	475,46
N64	M 1.5 g O ₃ /g DOC Ref.	503,06	1000	1,004	50 (10)	501,06
N65	S 0.5 g O ₃ /g DOC	503,66	1000	1,115	50	451,71
N66	S 0.5 g O ₃ /g DOC	502,37	1000	1,032	50	486,79
N67	S 0.5 g O ₃ /g DOC Ref.	501,93	1000	1,075	50 (10)	466,91
N68	S 1.0 g O ₃ /g DOC	502,03	1000	1,095	50	458,47
N69	S 1.0 g O ₃ /g DOC	505,52	1000	1,106	50	457,07
N70	S 1.5 g O ₃ /g DOC	484,62	1000	1,046	50	463,31
N71	S 1.5 g O ₃ /g DOC	498,87	1000	1,025	50	486,70
N72	S 1.5 g O ₃ /g DOC Ref.	510,30	1000	1,020	50 (10)	500,29
N73	S 0.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	505,88	1000	1,031	50	490,67
N74	S 0.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	501,39	1000	1,019	50	492,04
N75	S 0.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂ Ref.	504,45	1000	1,049	50 (10)	480,89
N76	S 1.0 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	503,98	1000	1,055	50	477,71
N77	S 1.0 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	501,05	1000	1,060	50	472,69
N78	S 1.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	504,04	1000	1,034	50	487,47
N79	S 1.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	502,54	1000	1,006	50	499,54
N80	S 1.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂ Ref.	502,77	1000	1,031	50 (10)	487,65

M = Membrankontaktor; BC = Bubble column; S = Schlaufenreaktor

Ref. = Referenz: enthält zusätzlich NDPA, NDMA, NPIP, NDEA, NDBA, NMOR in der Konzentration von je 10 ng/mL

Appendix 5: Übersicht der Proben Algen

Es wurden nur Proben der Abwassercharge 1 verarbeitet. (BC= Bubble column, M = Membrankontaktor, S = Schlaufenreaktor)

Probe Nr.	Bezeichnung	Volumen (mL)	Aufkonzentrierungsfaktor	Lösungsmittel
A1	Zulauf	1	100- fach	Ethanol
A2	Zulauf	100	nativ	-
A3	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	1	100 - fach	Ethanol
A4	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	100	nativ	-
A5	M 1.5 g O ₃ /g DOC	1	100- fach	Ethanol
A6	M 1.5 g O ₃ /g DOC	100	nativ	-
A7	S 1.5 g O ₃ /g DOC	1	100- fach	Ethanol
A8	S 1.5 g O ₃ /g DOC	100	nativ	-
A9	S 1.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	1	100- fach	Ethanol
A10	S 1.5 g O ₃ /g DOC + H ₂ O ₂	100	nativ	-

Appendix 6: Übersicht der Proben Toxizitätstests auf *Daphnia magna*

Es wurden nur Proben der Abwassercharge 1 verarbeitet. (BC= Bubble column, M = Membrankontaktor, S = Schlaufenreaktor, S+H = Schlaufenreaktor mit H₂O₂ Zusatz)

Probe Nr.	Identität
T1	Abwasser vor Ozonierung
T2	BC 1.5 g O ₃ /g DOC
T3	M 1.5 g O ₃ /g DOC
T4	S 1.5 g O ₃ /g DOC
T5	S+H ₂ O ₂ 1.5 g O ₃ /g DOC
T6	BC 1.5 g O ₃ /g DOC nach biol. Behandlung
T7	M 1.5 g O ₃ /g DOC nach biol. Behandlung
T8	S 1.5 g O ₃ /g DOC nach biol. Behandlung
T9	S+H ₂ O ₂ 1.5 g O ₃ /g DOC nach biol. Behandlung

Appendix 7: Übersicht der Proben AMES-Test

Es wurden nur Proben der Abwassercharge 1 verarbeitet. (BC= Bubble column, M = Membrankontaktor, S = Schlaufenreaktor, S+H = Schlaufenreaktor mit H₂O₂ Zusatz).

Probe Nr.	Identität	Filtriertes Volumen (mL)	Endvolumen Extrakt (mL)	Aufkonzentrierungsfaktor	Lösungsmittel
B1	Abwasser vor Ozonierung	499.9	2	250.0	Ethanol
B2	Abwasser vor Ozonierung	505.7	2	252.9	Ethanol
B3	BC 0.5 g O ₃ /g DOC	497.4	2	248.7	Ethanol
B4	BC 0.5 g O ₃ /g DOC	498.6	2	249.3	Ethanol
B6	BC 1.0 g O ₃ /g DOC	487.4	2	243.7	Ethanol
B7	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	504.5	2	252.2	Ethanol
B8	BC 1.5 g O ₃ /g DOC	500.2	2	250.1	Ethanol
B9	Dosis 0.5 g O ₃ /g DOC	505.8	2	252.9	Ethanol
B10	Dosis 0.5 g O ₃ /g DOC	497.5	2	248.8	Ethanol
B11	Dosis 1.0 g O ₃ /g DOC	502.3	2	251.1	Ethanol
B12	Dosis 1.0 g O ₃ /g DOC	495.7	2	247.8	Ethanol
B13	Dosis 1.5 g O ₃ /g DOC	497.1	2	248.5	Ethanol
B14	Dosis 1.5 g O ₃ /g DOC	486.1	2	243.0	Ethanol
B15	S 0.5 g O ₃ /g DOC	502.1	2	251.1	Ethanol
B16	S 0.5 g O ₃ /g DOC	501.7	2	250.8	Ethanol
B17	S 1.0 g O ₃ /g DOC	500.4	2	250.2	Ethanol
B18	S 1.0 g O ₃ /g DOC	502.6	2	251.3	Ethanol
B19	S 1.5 g O ₃ /g DOC	494.1	2	247.1	Ethanol
B20	S 1.5 g O ₃ /g DOC	489.6	2	244.8	Ethanol
B21	S+H ₂ O ₂ 0.5 g O ₃ /g DOC	502.0	2	251.0	Ethanol
B23	S+H ₂ O ₂ 1.0 g O ₃ /g DOC	499.0	2	249.5	Ethanol
B24	S+H ₂ O ₂ 1.0 g O ₃ /g DOC	499.5	2	249.7	Ethanol
B25	S+H ₂ O ₂ 1.5 g O ₃ /g DOC	503.2	2	251.6	Ethanol
B26	S+H ₂ O ₂ 1.5 g O ₃ /g DOC	505.6	2	252.8	Ethanol

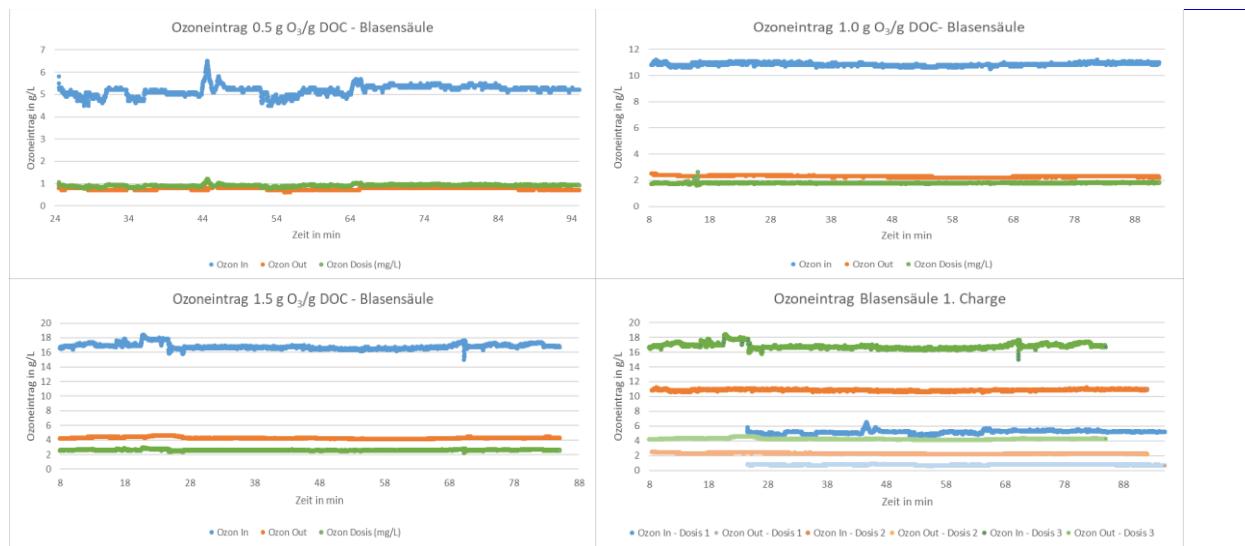
Appendix 8: Grafischer Verlauf der Ozonkonzentration im Gas und berechneter Ozondosis während Pilotexperimenten


Abbildung 78: Ozoneintrag mit der Bubble column 1. Charge; dargestellt sind alle 3 Dosierungen einzeln und zusammen in einer Graphik (von links oben nach rechts unten).

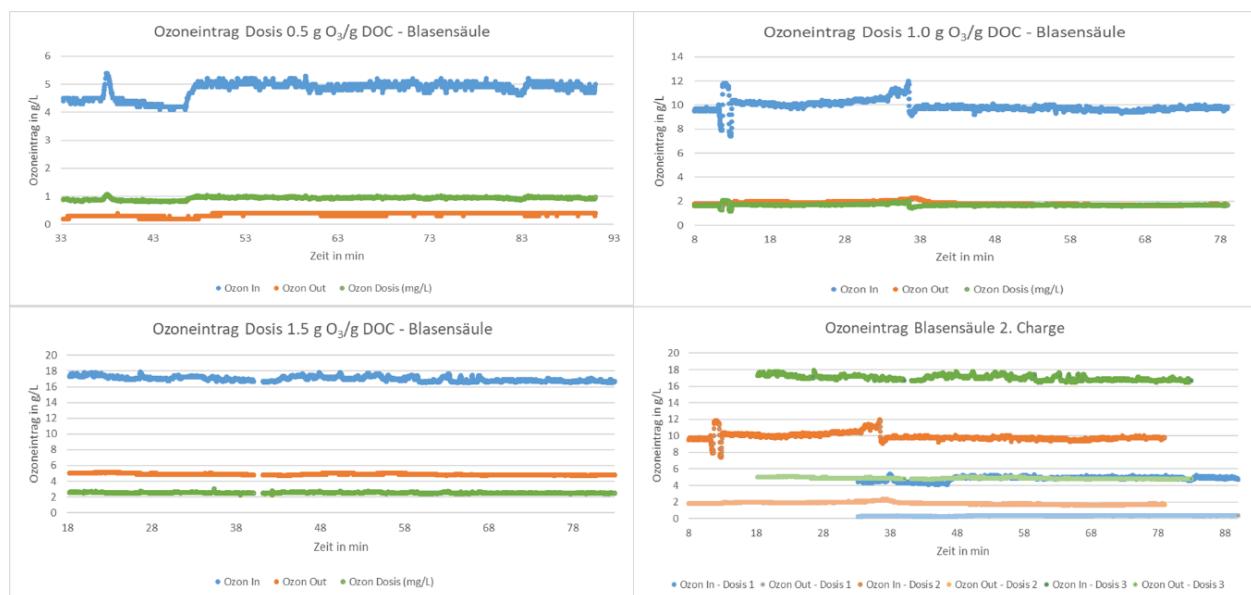


Abbildung 79: Ozoneintrag mit der Bubble column 2. Charge

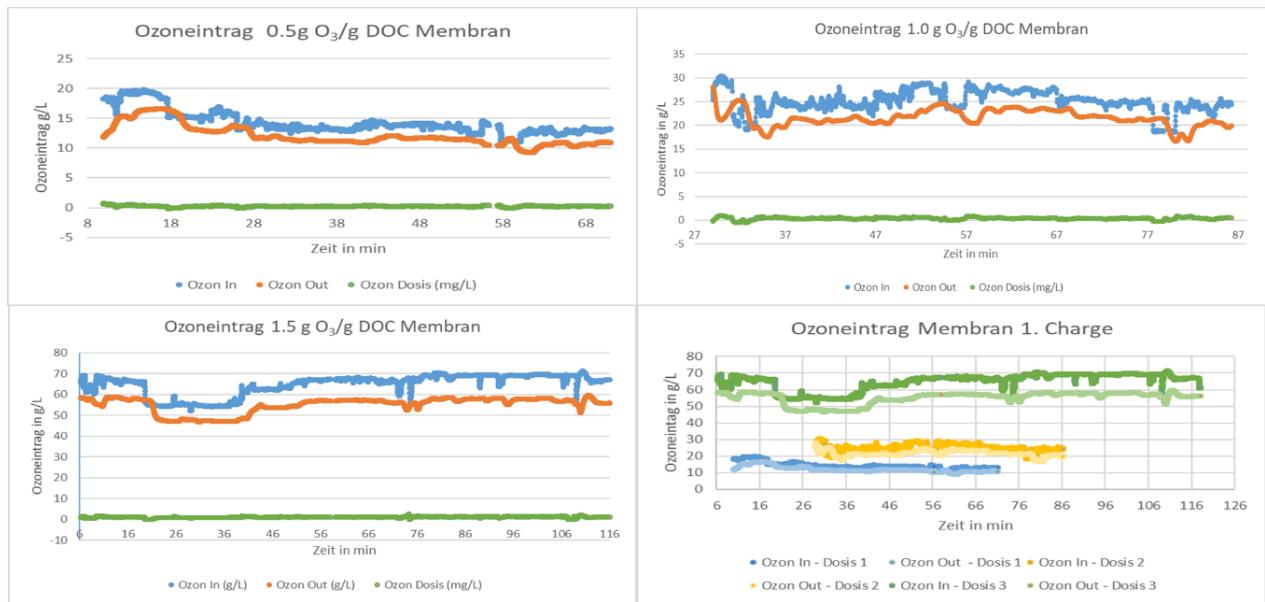


Abbildung 80: Ozoneintrag mit der Membran 1. Charge

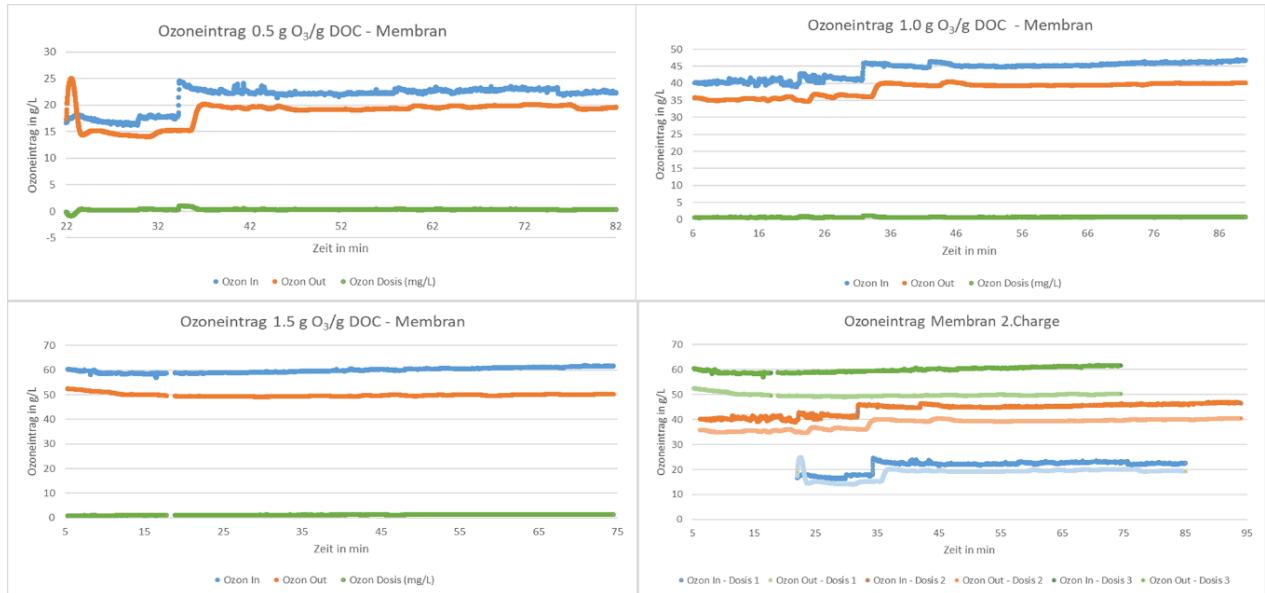


Abbildung 81: Ozoneintrag mit der Membran 2. Charge

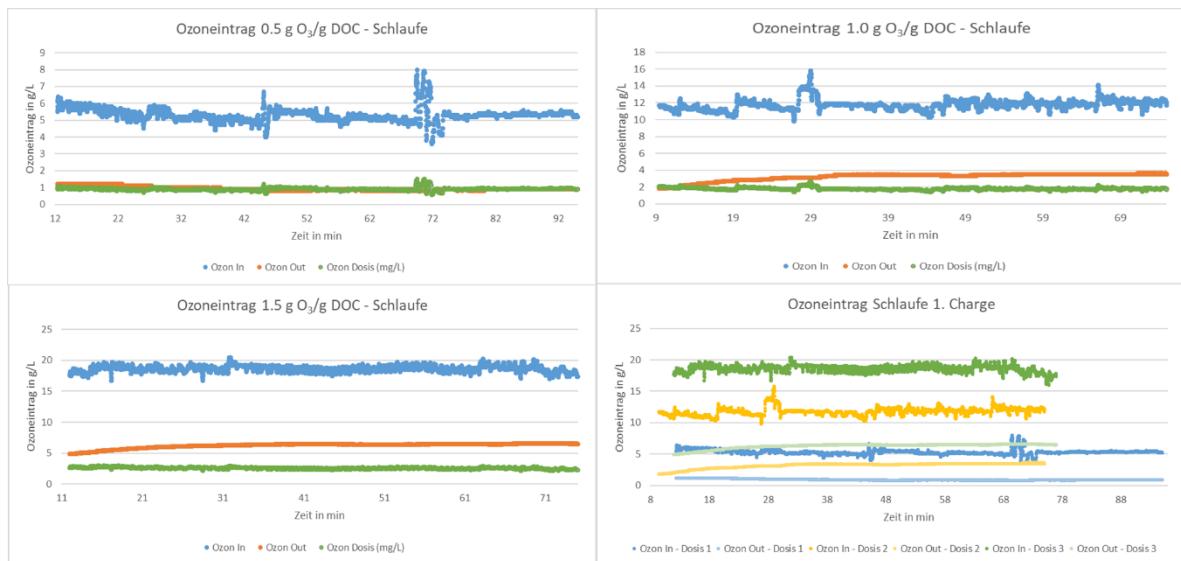


Abbildung 82: Ozoneintrag mit der Schlaufe 1. Charge

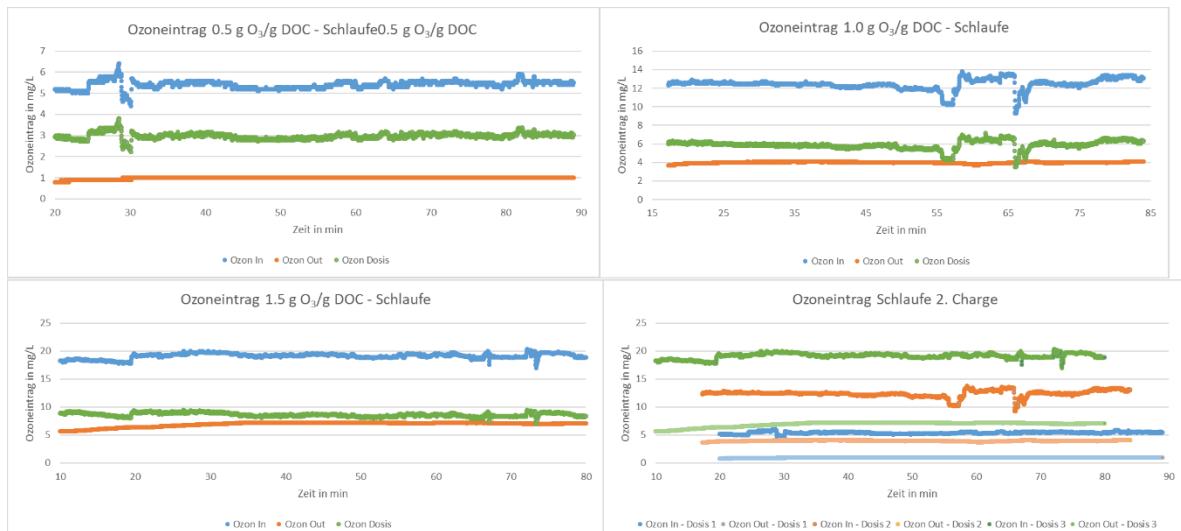


Abbildung 83: Ozoneintrag mit der Schlaufe 2. Charge

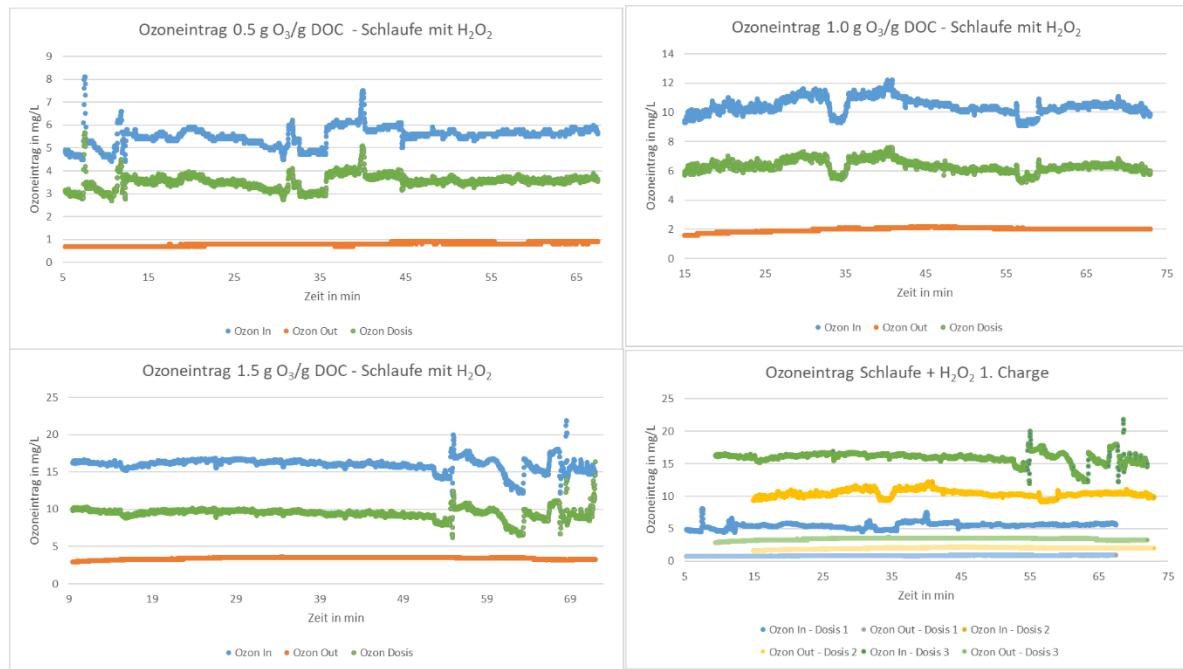


Abbildung 84: Ozoneintrag mit der Schlaufe + H₂O₂ 1. Charge

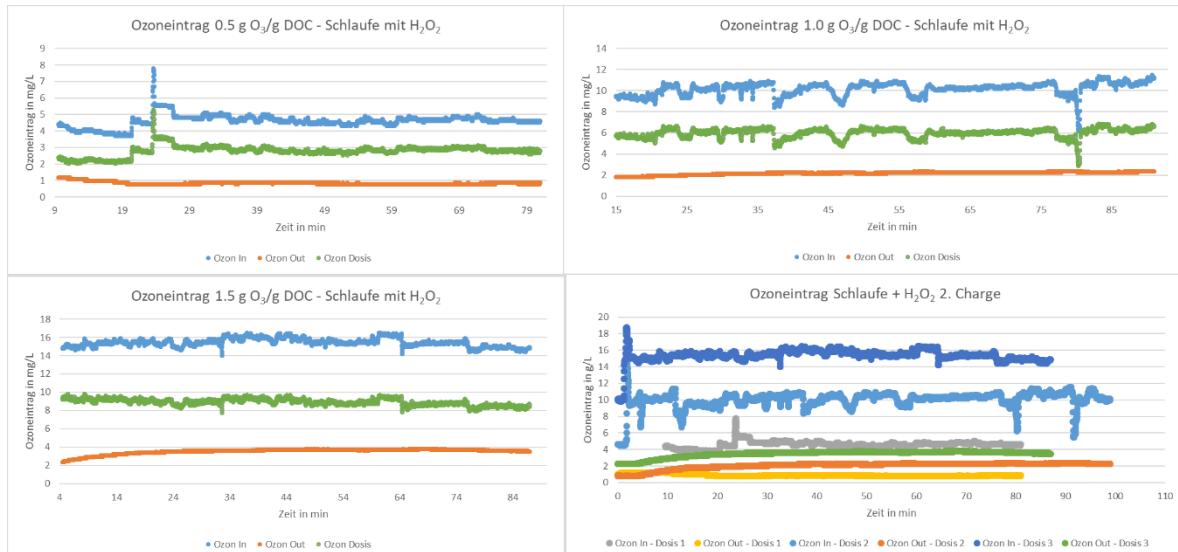


Abbildung 85: Ozoneintrag mit der Schlaufe + H₂O₂ 2. Charge;