



lebensministerium.at

KomOzon

*Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe
für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser
Heranführung an den Stand der Technik*

Endbericht



I M P R E S S U M

Medieninhaber und Herausgeber:

Lebensministerium
Stubenring, A-1012 Wien

Projektleitung:

Dr. Norbert Kreuzinger
Technische Universität Wien
Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft

Karlsplatz 13/226
1040 Wien

Tel: + 43 (0)1 58801-22622
norbkreu@iwag.tuwien.ac.at

Autoren:

Technische Universität Wien

Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft
Heidi Schaar, Norbert Kreuzinger

Medizinische Universität Wien

Institut für Krebsforschung, Innere Medizin I
Siegfried Knasmüller, Franziska Ferk, Miroslav Mišík
(Mutagenität – Kap. 6)

Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie, Abteilung für Wasserhygiene
Regina Sommer, Roland Schürhagl
(Einfluss der Ozonierung auf den Keimgehalt – Kap. 8)

Veterinärmedizinische Universität Wien

Department für Biomedizinische Wissenschaften, Aquatische Ökotoxikologie
Britta Grillitsch, Dominik Altmann
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 7)

Department für Biomedizinische Wissenschaften, Medizinische Biochemie
Erich Möstl
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 7)

Department für Pathobiologie, Institut für Anatomie, Histologie und Embryologie
Cordula Bartel
(Ökotoxizität und Endokrinologie – Kap. 7)

Layout:

Heidi Schaar

Projektnummer A601819





lebensministerium.at

KomOzon

*Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für
nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser
Heranführung an den Stand der Technik*

Endbericht

Wien, Juni 2011

Kurzfassung

Die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen aus Kläranlagenablauf stellt derzeit einen zentralen Diskussionspunkt in der Wassergütewirtschaft dar.

Im Forschungsprojekt KomOzon wurde die Ozonierung als Technologie für die weitergehende Abwasserreinigung hinsichtlich der Fragestellungen Spurenstoffentfernung, Mutagenität, Ökotoxizität, Verringerung der Keimzahlen und betrieblicher Umsetzung, wie eingesetzte Ozondosis, Aufenthaltszeit, Steuerung und Regelung, untersucht.

Viele der untersuchten anthropogenen Spurenstoffe, die in der konventionellen Abwasserreinigung nicht oder nur zu einem geringen Teil abgebaut werden, wie etwa Carbamazepin, konnten durch die Ozonierung vermehrt entfernt werden. Die Konzentrationen im Ablauf der beiden in Serie geschalteten Versuchsreaktoren (Ozoneintragsbehälter und Reaktionsbehälter) unterscheiden sich bei in Summe 16-20 min (2 x 8-10 min) nicht signifikant voneinander. Dennoch wird aus Gründen der Verfahrens- und Betriebssicherheit (Matrixschwankungen, potentielle Ozonüberdosierung und damit für eine Vermeidung des Durchschlagens von Ozon in den Ablauf) der 2. Reaktor als notwendig erachtet.

Die Bildung von Nebenprodukten stellt ein zentrales Argument gegen die Ozonierung dar. Im Rahmen der Pilotversuche wurden drei Mutagenitätstests für unterschiedliche trophische Niveaus durchgeführt und basierend auf den Ergebnissen kann zusammenfassend festgestellt werden, dass die Behandlung von Kläranlagenablauf mit Ozon zu keinem Anstieg des genotoxischen Potentials führte.

Mittels konventioneller Kurzzeit-Ökotoxizitätstests konnten weder im Zulauf (Kläranlagenablauf) noch im Ablauf der Pilotanlage negative Auswirkungen auf die Testorganismen detektiert werden. Basierend auf den Ergebnissen von Enzymimmunoassays wurde die endokrine Wirksamkeit von Kläranlagenablauf durch die Behandlung mit Ozon verringert (die östrogene und weniger ausgeprägt auch die androgene Wirkung), wobei während des 21-Tage Fischtests zur Untersuchung der endokrinen Wirkung weder vor noch nach der Ozonierung eine endokrine Wirkung auf Medaka Fische festgestellt werden konnte. Histologisch und immunhistochemisch konnten weder östrogen noch androgen induzierte Veränderungen von Leber und Gonaden der exponierten Fische nachgewiesen werden.

Hinsichtlich der untersuchten hygienischen Parameter kann festgestellt werden, dass die Viren am empfindlichsten gegenüber Ozon reagierten, gefolgt von den natürlich vorhandenen *Escherichia coli* und Enterokokken. Durch die Ozonierung erfolgte für jene Parameter, die in der einschlägigen EU-Richtlinie geregelt sind, eine Reduktion bis unterhalb der dort für den guten

Zustand ausgewiesenen Werte. Die Inaktivierung aerober Sporen (*Bacillus subtilis*), die als Modelle für Dauerformen von Protozoen stehen, war vernachlässigbar.

Bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,6 bis 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC, d. h. im Bereich, der für die praktische Anwendung als sinnvoll erachtet wird, kam es im Ablauf der Pilotanlage im Mittel zu einer BSB₅-Erhöhung um 15 %. Eine derartige Erhöhung des BSB₅ im Ablauf einer Kläranlage stellt nur ein Problem dar, wenn der Ablaufwert nahe dem Grenzwert liegt, was bei der Reinigungsleistung von Kläranlagen, die nach dem Stand der Technik betrieben werden, i. d. R. nicht zutrifft.

Die durch Huminstoffe geprägte gelbliche Eigenfärbung von Kläranlagenablauf konnte durch die Behandlung mit Ozon deutlich reduziert werden.

Hinsichtlich der Steuerung und Regelung der Ozonanlage konnten mit Hilfe von UV/Vis-Onlinespektrometrie geeignete matrixspezifische PLS-Korrelationsmodelle für den Steuerparameter TOC im Zulauf der Ozonung, sowie den Regelparameter O₃ im Ablauf der Anlage entwickelt werden.

Die Betriebskosten einer Ozonierung (0,7 g O₃ g⁻¹ DOC) wurden in Abhängigkeit der Kläranlagengröße und der DOC-Ablaufkonzentration abgeschätzt und liegen in der Größenordnung von 10 bis 20 % der Betriebskosten einer Abwasserreinigungsanlage.

Die Ozonierung von Kläranlagenablauf erwies sich in den durchgeführten Pilotversuchen als vielversprechende Technologie zur Behandlung von nach dem Stand der Technik gereinigtem Kläranlagenablauf.

Abstract

Currently, the removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent represents a major issue for modern water quality management.

In the frame of the research project "KomOzon" the application of ozone for advanced treatment of tertiary effluent was investigated with regard to micropollutant removal, mutagenicity, ecotoxicity, hygiene and basics for technical implementation (ozone dose, hydraulic retention time and process control).

A hydraulic retention time of 8 to 10 min in each of the two subsequent pilot plant reactors (16 to 20 min in total) was investigated. No substantial differences between the effluent concentrations of the two pilot plant reactors were detected. Nevertheless, the second reactor is recommended for process stability and safety reasons (matrix variations, potential overdose of ozone and hence, for prevention of residual ozone discharge in the effluent).

At a specific ozone consumption of 0.6 to 0.7 g O₃ g⁻¹ DOC many of the substances showing poor removal efficiencies during biological wastewater treatment, such as carbamazepine, were readily oxidized below the detection limit.

As the formation of oxidation by-products is considered a crucial point for the application of ozonation mutagenicity was tested on three different trophic levels and it can be concluded that ozonation did not result in an increase of the genotoxic potential.

Standardized short term exposure biotests employed for aquatic ecotoxicity on various trophic levels did not reveal any adverse effects of the tertiary effluent, neither before nor after ozonation. The significant decrease of estrogenicity and to a lesser extent androgenicity was monitored with enzyme immunoassays. During a 21-day fish assay for screening estrogenic and androgenic activity with Medaka fish no endocrine effects were observed in the influent and in the effluent of the pilot plant.

The determination of the microbicidal and virucidal efficacy showed that viruses exhibited the highest sensitivity towards ozone, followed by the traditional indicator bacteria *Escherichia coli* and enterococci. For parameters that are regulated in the EU bathing water directive a reduction below the limits of the good status could be achieved in the ozonated effluent. Spores of *Bacillus subtilis* which were dosed as a surrogate for dormant protozoal forms were not inactivated.

A specific ozone consumption of 0.6 to 0.7 g O₃ g⁻¹ DOC resulted in a mean BOD-increase of 15 %. This increase is not considered relevant unless the effluent concentrations are close to the emission standards, which does usually not apply for wastewater treatment plants (WWTPs) that are operated according to the best available technology.

In traditional wastewater treatment humic substances are responsible for the yellowish colour of municipal WWTP effluents. Due to the oxidation of chromophores a substantial decline of colour was achieved.

For process control matrix-specific PLS-correlation models for TOC in the influent and ozone in the effluent were developed on the base of online UV/Vis spectrometry.

Depending on the DOC effluent concentration and the size of the wastewater treatment plant the operating costs for a specific ozone dose of $0.7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ were estimated to be in the range of 10 to 20 % of the total operating costs for wastewater treatment.

In the present study the ozonation of tertiary effluent proved to be a promising technology for advanced treatment of wastewater that has been treated according to the best available technology.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	2
1.1	Hintergrund	2
1.2	Möglichkeiten der weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf	4
1.3	Zielsetzung und Fragestellungen	5
1.4	Aufbau des Ergebnisberichtes	6
2	OZON IM ÜBERBLICK	7
2.1	Eigenschaften von Ozon	7
2.2	Ozonreaktionen.....	8
2.2.1	Direkte Ozonreaktion	10
2.2.2	Indirekte Ozonreaktion und AOP	10
2.3	Eingesetzte Ozonmenge	12
3	PILOTANLAGE	13
3.1	Einleitung	13
3.2	Ozonanlage	14
3.2.1	Ozongenerator	14
3.2.2	Kühlsystem	14
3.2.3	Restozonvernichter	15
3.2.4	Sauerstoffanlage	15
3.3	Reaktoreinheit.....	16
3.4	Ozoneintragssystem.....	17
3.5	Messeinrichtungen	17
4	PROBENAHE UND MESSKAMPAGNEN	21
5	ANTHROPOGENE SPURENSTOFFE	23
5.1	Fragestellung	23
5.2	Methodik.....	23
5.2.1	Analysierte Stoffe und Auswahlkriterien	23
5.2.2	Probenahme	26
5.2.3	Berechnungskonvention für die Entfernung der anthropogenen Spurenstoffe	26
5.3	Ergebnisse	26
5.3.1	Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage	27
5.3.2	Entfernung anthropogener Spurenstoffe in der Pilotanlage	29
5.4	Synopsis.....	33
6	MUTAGENITÄT	34
6.1	Fragestellung	34
6.2	Methodik.....	35

6.2.1	Analysierte Proben	35
6.2.2	<i>Salmonella typhimurium</i> -Rückmutationstest (Ames-Test)	35
6.2.3	Mikrokerntest mit <i>Allium cepa</i>	37
6.2.4	Comet-Assay (Einzelzellgelelektrophorese)	37
6.3	Ergebnisse	38
6.3.1	Ames Test	38
6.3.2	Mikrokerntest	44
6.3.3	Comet-Assay	45
6.4	Synopsis	46
7	ÖKOTOXIZITÄT UND ENDOKRINOLOGIE	47
7.1	Fragestellung	47
7.2	Methodik	47
7.2.1	Konventionelle Biotestbatterie	47
7.2.2	21-Tage Fischtest	48
7.2.3	Histologie	50
7.2.4	Enzymimmunoassays	51
7.3	Ergebnisse	51
7.3.1	Konventionelle Ökotoxizitätstestbatterie	51
7.3.2	21-Tage Fischtest	51
7.3.3	Histologie	52
7.3.4	Enzymimmunoassays	53
7.4	Synopsis	55
8	EINFLUSS DER OZONIERUNG AUF DEN KEIMGEHALT	56
8.1	Fragestellung	56
8.2	Methodik	56
8.2.1	Mikrobiologische Untersuchungen von <i>Escherichia coli</i> und Enterokokken	56
8.2.2	Mikrobiologische Untersuchungen von zudosierten Testorganismen	57
8.2.3	Zudosierung von Testorganismen	58
8.2.4	Probenahme	58
8.2.5	Mikrobiologische Untersuchungen am IWAG	59
8.3	Ergebnisse	59
8.3.1	Lebend-Tot-Färbung	61
8.4	Synopsis	62
9	EINFLUSS DER OZONIERUNG AUF DEN BSB₅	63
9.1	Fragestellung	63
9.2	Methodik	63
9.3	Ergebnisse	63
9.4	Synopsis	66
10	ENTFÄRBUNG	67
10.1	Fragestellung	67

10.2	Ergebnisse	67
10.3	Synopsis.....	68
11	STEUERUNG UND REGELUNG DER OZONZUFUHR	69
11.1	Einleitung	69
11.2	Fragestellung	70
11.3	Methodik.....	70
11.3.1	Datengrundlage	71
11.3.2	Modellerstellung	71
11.4	Ergebnisse	72
11.5	Synopsis.....	75
12	SICHERHEITSEINRICHTUNGEN	76
12.1	Bau und Ausrüstung.....	76
12.2	Betrieb	76
13	KOSTEN	79
14	EMPFEHLUNGEN FÜR DIE PRAXIS	82
15	PUBLIKATIONEN	83
15.1	Peer-reviewed Journals.....	83
15.2	Konferenzen und Vorträge	83
15.3	Posterpräsentationen	84
15.4	Diplom-/Masterarbeiten	85
16	LITERATURVERZEICHNIS	86

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe vor und nach dem Ausbau der Kläranlage auf Stickstoffentfernung	4
Abbildung 2	Sauerstoff (O ₂) und Ozon (O ₃). Elektronen des p-Orbitals als Punkte bzw. Bindungen (verändert nach Langlais und Reckhow, 1991)	7
Abbildung 3	Schema Ozonströme in der technischen Anwendung (verändert nach www.lenntech.com).....	9
Abbildung 4	Darstellung der direkten und indirekten Ozonreaktionen (nach Staehelin und Hoigne, 1985)	9
Abbildung 5	Versuchsaufbau der Pilotanlage	13
Abbildung 6	Foto der Pilotanlage mit Sauerstofftank, Kühlaggregat, 20' Container und Versuchsreaktor.....	14
Abbildung 7	Reaktoreinheit; rechts O ₃ -Eintragsbehälter, links Reaktionsbehälter mit oben liegendem Ablaufrohr	16
Abbildung 8	Vergleichsmessungen von Ozon mit kontinuierlich amperometrischem Verfahren und titrimetrischer Methode (DIN 38 408-3) bei unterschiedlichem Durchfluss	19
Abbildung 9	Vergleichsmessungen von Ozon mit unterschiedlichen Methoden.....	20
Abbildung 10	Schema der Pilotanlage mit Probenahmepunkten	21
Abbildung 11	Anthropogene Spurenstoffe mit Konzentrationen > 10 ng L ⁻¹ im Zulauf der Pilotanlage.....	27
Abbildung 12	Entfernung der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe und östrogen wirksamen Substanzen (> ...Mindestentfernung).....	31
Abbildung 13	Schematischer Ablauf des Ames-Tests (DIN 38415-4)	36
Abbildung 14	Aufnahme der Bildverarbeitungssoftware für den Comet-Assay.....	38
Abbildung 15	Ergebnisse des Mikrokerntests vom 24.02.2009 im Zu- und Ablauf der Versuchsreaktoren (C-/+...Negativ-/Positivkontrolle).....	44
Abbildung 16	Ergebnisse des Comet-Assays vom 14.07.2009.....	45
Abbildung 17	Ergebnisse des Comet-Assays vom 14.12.2009 in Abhängigkeit der Dosis.....	46
Abbildung 18	Relative Abweichung der Estrogen- (E) und Testosteron (T)- Bindungsaktivitäten vom 7-Tage-Mittelwert bei 1-wöchiger Lagerung von Zulauf- und Ablaufproben der Pilotanlage im Kühlschrank bei 7,1±1,6°C.....	49
Abbildung 19	Koloniebildende Einheiten der Bakteriensporen nach Kultivierung auf Plate-Count-Agar	57
Abbildung 20	Dosiereinrichtung für Testorganismen mit statischem Mischer und Zuleitung	58
Abbildung 21	Effizienz der Inaktivierung natürlich vorkommender E. coli und Enterokokken, sowie zudosierter Bakteriensporen und Viren (MS2) in der Pilotanlage bei 0,63 und 0,87 g O ₃ g ⁻¹ DOC	60
Abbildung 22	Lebend-Tot-Färbung eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage	61
Abbildung 23	Log-Reduktion von E. coli, heterotrophen und gesamtcoliformen Bakterien bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen (z _{spez})	62

Abbildung 24	Verlauf der BSB-Konzentrationen von Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung (verdünnt und unverdünnt) — manometr. □ DIN EN 1899-2	64
Abbildung 25	Heterotrophe Bakterien (HPC), gesamtcoliforme Bakterien (TC) und E. coli (E.c.) bei z_{spez} zwischen 0,6 und 1,1 g O ₃ g ⁻¹ DOC	65
Abbildung 26	BSB ₅ im Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung	66
Abbildung 27	Kläranlagenablauf vor (in Fotos links, Z) und nach (in Fotos rechts, A) Ozonierung	67
Abbildung 28	Verlauf des SAK ₄₃₅ ab (Versuchsstart bis zum Gleichgewichtszustand).....	68
Abbildung 29	Absorptionsspektrum des Kläranlagenablaufs (O ₃ zu) und des Ablaufs des 1. Reaktors der Pilotanlage (O ₃ ab) mit (2,2 mg O ₃ L ⁻¹) und ohne Ozon	72
Abbildung 30	Prozentuelle Abweichung des modellierten TOC (TOCeq) vom Laborwert (TOC.lab) im Kläranlagenablauf.....	73
Abbildung 31	Modellierter (TOCeq) und analysierter TOC (TOC.lab ±3 % Messunsicherheit) im Ablauf des 1. Reaktors der Pilotanlage (V01-16: Validierdatenset)	74
Abbildung 32	Unterschied zwischen modelliertem und gemessenem TOC bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen	74
Abbildung 33	Korrelation der Ozonäquivalentkonzentration (O ₃ eq) mit der gemessenen Konzentration (VAL...Validierung; CAL...Kalibrierung)	75
Abbildung 34	Umsetzung von Sicherheitseinrichtungen im Rahmen der Pilotversuche	77
Abbildung 35	Spezifische Kapitalkosten (spez KK) und spezifische Jahreskosten (spez JK) einer Ozonierung (5 mg L ⁻¹) in Abhängigkeit der Kläranlagengröße (verändert nach Hunziker AG, 2008).....	79
Abbildung 36	Spezifische Betriebskosten einer Ozonierung (spez BK-O3) für 5 mg L ⁻¹ (verändert nach Hunziker AG, 2008), sowie der Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung (BK-ARA) aus dem österreichischen Benchmarking für die Größenklassen 10.-20.000, 20.-50.000 und > 50.000 EW (Lindtner, 2009; Daten 2008).....	80

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Zeitplan für die ab 2009 erfolgten Tätigkeiten	6
Tabelle 2	Richtwerte für Halbwertszeiten von Ozon in Wasser bei pH 7	8
Tabelle 3	Ausgewählte Beispiele für Möglichkeiten der Veränderung klassisch chemischer Abwasserparameter nach Ozonung (\Leftrightarrow gleichbleibend; \Uparrow ansteigend; \Downarrow abnehmend)	8
Tabelle 4	Reaktionskonstanten für die Reaktion mit Ozon bei pH 7 und OH-Radikalen (nach Abegglen et al., 2009)	10
Tabelle 5	Wichtige Parameter für die Anwendung von Ozon (nach Gottschalk et al., 2010)	12
Tabelle 6	Kennzahlen der untersuchten Kläranlage (* in der zweiten Stufe; Daten 2009)	13
Tabelle 7	Ablaufkonzentrationen der HKA für klassische Abwasserparameter (Daten 2009)	13
Tabelle 8	Spezifikationen für den Sauerstoff zur Ozonerzeugung	15
Tabelle 9	Übersicht verschiedener Methoden zur Ozonbestimmung in der Flüssigphase.....	18
Tabelle 10	Untersuchungsprogramm für die einzelnen Messkampagnen.....	22
Tabelle 11	Chemische und hydraulische Parameter während der Messkampagnen	22
Tabelle 12	Analysierte Substanzen samt Stoffgruppe, Kategorie, Abkürzung, CAS-Nummer, Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG)	24
Tabelle 13	Umweltqualitätsnormen ($\mu\text{g L}^{-1}$) für gemeinschaftsrechtlich (RICHTLINIE 2008/105/EG) und in Österreich (BGBl. II Nr. 461/2010) geregelte Schadstoffe, die im Rahmen des Projektes analysiert wurden	25
Tabelle 14	Konzentrationen der analysierten Spurenstoffe im Zulauf zur Pilotanlage.....	28
Tabelle 15	Konzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren und prozentuelle Entfernung im Ozoneintragsbehälters (R1) und der gesamten Pilotanlage (R1+2)	30
Tabelle 16	Vergleich der Entfernung anthropogener Spurenstoffe bei Pilotversuchen in Wien (Ö), Berlin (D; Bahr et al., 2007) und Regensburg (CH; Abegglen et al., 2009) bei ähnlichen spezifischen Ozonzehrungen bzw. -dosen.....	33
Tabelle 17	Probenahmeplan für die Mutagenitätstests	35
Tabelle 18	Ergebnisse des Ames-Tests ohne Aufkonzentrierung der Proben mit und ohne Aktivierung durch Zugabe von Leberextrakt	39
Tabelle 19	Ergebnisse des Ames-Tests vom 14.07.2009 für aufkonzentrierte Proben (100 μL pro Platte) ¹ mit und ohne Aktivierung	41
Tabelle 20	Ergebnisse des Ames-Tests vom 14.12.2009 für aufkonzentrierte Proben mit und ohne Aktivierung (S9).....	42
Tabelle 21	Qualitative Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse mit aufkonzentrierten Proben für die Stämme TA 98 und TA 1537	43
Tabelle 22	Ergebnisse des Ames-Tests mit Extrakt von Blue Rayon mit und ohne Aktivierung (S9)	43

Tabelle 23	Ergebnisse des Comet-Assays aller durchgeführten Beprobungen.....	45
Tabelle 24	Übersicht über ökotoxikologische und endokrinologische Untersuchungen	48
Tabelle 25	Übersicht der im 21-Tage Fischtest untersuchten Behandlungsgruppen.....	50
Tabelle 26	Absolute Häufigkeiten der Merkmalsausprägungen bei der histologischen und immunhistochemischen Befundung von Leber und Gonade der Fische des 21-Tage Fischtests.....	54
Tabelle 27	Östrogen- (E-Assay) und Testosteron- (T-Assay) Bindungsaktivität im Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung	55
Tabelle 28	Konzentrationen an intestinalen Enterokokken und E. coli im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage bei 0,63 und 0,87 g O ₃ g ⁻¹ DOC im Vergleich mit den Werten der EU-Badegewässerrichtlinie (2006/7/EG)	60
Tabelle 29	BSB ₅ im Kläranlagenablauf vor und nach Ozonierung (unverdünnt und mit Laborverdünnungswasser (DIN EN 1899-1) bzw. Kläranlagenablauf verdünnt; 2 Teile O ₃ ab + 1 Teil Verdünnungsmedium).....	64
Tabelle 30	BSB ₅ -Entfernung in einer Kläranlage mit und ohne nachgeschaltete Ozonierung	66
Tabelle 31	Anzahl der Datenpunkte für den Zulauf (O ₃ zu) und den Ablauf der beiden Reaktoren (O ₃ ab,R1; O ₃ ab,R2) bei unterschiedlichen Wetterbedingungen und Ozonkonzentrationen.....	71
Tabelle 32	Sicherheitseinrichtungen für die Ozonanlage gemäß ÖNORM M5878 ¹⁾ und BGZ-Richtlinie ZH 1/474 ²⁾	78
Tabelle 33	Abschätzung der spezifischen Betriebskosten bei unterschiedlichen DOC-Ablaufkonzentrationen (ARA-Zu: 35 g TOC EW ⁻¹ d ⁻¹ ; Q-zu: 70 m ³ EW ⁻¹ a ⁻¹ ; z _{spez} : 0,7 g O ₃ g ⁻¹ DOC; 1,2-1,6 € kg ⁻¹ O ₃).....	81

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen Substanzen

AHTN	Tonalid
ATAC-C12	Dodecyltrimethylammoniumchlorid
ATAC-C14	Tetradecyltrimethylammoniumchlorid
ATAC-C16	Hexadecyltrimethylammoniumchlorid
BAC-C12	Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid
BAC-C14	Benzyl-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid
BAC-C16	Benzyl-hexadecyl-dimethylammoniumchlorid
BAC-C18	Benzyl-stearyl-dimethylammoniumchlorid
BPA	Bisphenol A
BZF	Bezafibrat
CBZ	Carbamazepin
DBT	Dibutylzinn-Kation
DCF	Diclofenac
DDAC-C10	Didecyl-dimethylammoniumchlorid
DDAC-C12	Didodecyl-dimethylammoniumchlorid
DDAC-C14	Ditetradecyl-dimethylammoniumchlorid
DDAC-C16	Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid
DDAC-C18	Di-octadecyl-dimethylammoniumchlorid
DIU	Diuron
DPT	Diphenylzinn-Kation
DTPA	Diethylentriamin-pentaacetat
DZP	Diazepam
E1	Estron
E2	Estradiol
E3	Estriol
EDTA	Ethylendiamintetraacetat
EE2	Ethinylestradiol
ERY	Erythromycin
HHCB	Galaxolid
IBP	Ibuprofen
IPM	Iopromid
NP	4-Nonylphenol techn.
NP1EO	Nonylphenolmonoethoxylat
NP2EO	Nonylphenoldiethoxylat
NTA	Nitriloessigsäure
OP	Octylphenol
ROX	Roxithromycin
SMZ	Sulfamethoxazol
TBoEP	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat
TBP	Tri-n-butylphosphat
TBT	Tributylzinn-Kation

TCEP	Tris(2-chlorethyl)-phosphat
T CPP	Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat
TDCPP	Tris(dichlorpropyl)-phosphat
TEHP	Tris(2-ethylhexyl)phosphat
TEP	Triethylphosphat
TKP	Trikresylphosphat
TMP	Trimethoprim
TPP	Triphenylphosphat
TPT	Triphenylzinn-Kation
1 NS	1-Naphthalinsulfonat
1,3 PDTA	1,3-Propylendiamintetraacetat
1,3,6 NTS	1,3,6-Naphthalintrisulfonat
1,5 NDS	1,5-Naphthalindisulfonat
1,6 NDS	1,6-Naphthalindisulfonat
1H-BT	1H-Benzotriazol
2 NS	2-Naphthalinsulfonat
2,6 NDS	2,6-Naphthalindisulfonat
4-TT	4-Tolyltriazol
5-TT	5-Tolyltriazol

Sonstige Abkürzungen

Ab	Ablauf
Abk	Abkürzung
Abs	Absorption
AOP	advanced oxidation process
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BG	Bestimmungsgrenze
BK	Betriebskosten
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
B _{TS}	Schlammbelastung
C-	Negativkontrolle
C+	Positivkontrolle
CAL	Kalibrierung
CAS	Chemical Abstracts Service
C _{DOC}	DOC-Konzentration im Abwasser
C _{O₃,aq}	Ozonkonzentration im Ablauf des Reaktionsbehälters (Flüssigphase)
C _{O₃,in}	Ozonkonzentration im Produktgas
C _{O₃,off}	Ozonkonzentration im Abgas
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
d	Ozondosis
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
d _{spez}	spezifische Ozondosis

eq	Äquivalent
eta	Entfernung (Wirkungsgrad)
EW	Einwohnerwert
FIR	flow indication registration (Durchflussmessung)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
HKA	Hauptkläranlage Wien
HPC	Heterotrophic plate counts
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit
IWAG	Institut für Wassergüte der TU Wien
JD	Jahresdurchschnitt
JK	Jahreskosten
k	Reaktionskonstante (Geschwindigkeitskonstante)
KA	Kläranlage
KK	Kapitalkosten
KBE	koloniebildende Einheiten
lab	Laborwert
LAH	level alarm high
LAL	level alarm low
LIRC	level indication registration control (Füllstandsregler)
LVW	Laborverdünnungswasser
MPN	most probable number
n.a.	nicht analysiert
n.n.	nicht nachweisbar (unter der Nachweisgrenze)
NG	Nachweisgrenze
O ₃	Ozon
O ₃ ab	Ablauf Pilotanlage
O ₃ ab,R1	Ablauf Ozoneintragsbehälter (R1)
O ₃ ab,R2	Ablauf Reaktor 2 (entspricht Ablauf Pilotanlage)
O ₃ zu	Zulauf Pilotanlage (Ablauf Kläranlage)
OG	Oberflächengewässer
P	Probenahme
PE	Polyethylen
PLS	partial least squares
PSA	pressure swing adsorption
PU	Polyurethan
Q _{Abw}	Abwasservolumenstrom
QIR	quality indication registration (Messsonde)
Q _{O₃}	Gasvolumenstrom
Q-zu	Abwasservolumenstrom im Zulauf
QZV	Qualitätszielverordnung
R1	Reaktor 1 der Pilotanlage
R2	Reaktor 2 der Pilotanlage
ROV	Restozonvernichter
S	Substratkonzentration

SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SC	frequency control (Frequenzumrichter, FU)
SUVA	spezifische UV-Absorption
t	Zeit
TC	total coliforms, Gesamtcoliforme Bakterien
TN	Gesamt-Stickstoff
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TP	Gesamt-Phosphor
t _{TS}	Schlammalter
UQN	Umweltqualitätsnorm
UV	Ultraviolettstrahlung
VAL	Validierung
Vis	sichtbare Strahlung
VTG	Vitellogenin
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK	zulässige Höchstkonzentration
Z _{spez}	spezifische Ozonzehrung
Zu	Zulauf

Projektpartner

Da neben der technischen Umsetzung auch gewährleistet sein muss, dass die im gegenständlichen Projekt untersuchte Technologie der Ozonierung auch tatsächlich wirksam ist, wird speziell für den Wirkungsnachweis auf die Expertise von Projektpartnern zurückgegriffen. Diese bearbeiten die Wirksamkeit einer Ozonierung für die Entfernung von Keimen (Bakterien und Viren), Hormonen, Medikamenten, Haushalts-, Industriechemikalien und Körperpflegemitteln und die Entfernung eines möglichen hormonellen Effekts. Zudem muss gewährleistet sein, dass die Technologie selbst unproblematisch für die Umwelt ist, d. h. keine unerwünschten Nebenwirkungen auftreten. Auch dies wird im Rahmen dieses Forschungsprojektes durch entsprechende Untersuchungen abgesichert.

Die Hauptkläranlage Wien dient durch die optimalen Voraussetzungen (Reinigung nach dem Stand der Technik und räumliche Nähe) als Standort für die Pilotanlage und bringt in Form von Personalressourcen und Gerätschaften zahlreiche Eigenleistungen in das Projekt mit ein.

Die Projektpartner des Instituts für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien (IWAG) für das gegenständliche Projekt sind:



Medizinische Universität Wien

Regina Sommer
Institut für Hygiene und Angewandte Immunologie
Abteilung für Wasserhygiene
Kinderspitalgasse 15
1090 Wien

Siegfried Knasmüller
Institut für Krebsforschung
Borschkegasse 8a
1090 Wien



Umweltbundesamt GmbH

Sigrid Scharf
Abteilung Organische Analytik
Spittelauer Lände 5
1090 Wien



Veterinärmedizinische Universität Wien

Britta Grillitsch
Department für Biomedizinische Wissenschaften
Aquatische Ökotoxikologie
Veterinärplatz 1
1210 Wien



ebswien hauptkläranlage Ges. m.b.H.

Miklos Papp
Hauptkläranlage Wien
11. Haidequerstraße 7
1110 Wien

1 Einleitung

1.1 Hintergrund

Aufgrund der engen Verflechtung der Wasserqualität von Oberflächengewässern und dem Bestehen bzw. der Reinigungsleistung von Kläranlagen kam es zu einer Parallelentwicklung von Gewässerschutz und Abwasserreinigung, was in den daraus resultierenden gesetzlichen Anforderungen sichtbar wird. Chronologisch betrachtet, gingen die ersten Probleme in Gewässern, die als empfangendes Gewässer für ungereinigte Abwässer dienten, auf die hohe organische Kohlenstoffbelastung zurück (Saprobie). Der Bau von Hochlastanlagen zur Entfernung von sauerstoffzehrenden Verbindungen (BSB), entschärfte dieses Problem zwar, anstelle dessen trat jedoch die Nährstoffproblematik (Trophie) zum Vorschein. Mit der 1. Emissionsverordnung für kommunales Abwasser, dem dadurch bedingten Ausbau von Kläranlagen auf Nitrifikation/Denitrifikation und der Emissionsbegrenzung für Stickstoff und Phosphor konnten die Nährstoffemissionen beträchtlich verringert werden. Seit Mitte der 90-er Jahre macht das Auftreten von anthropogenen Spurenstoffen im Oberflächengewässer und über den „Urban Water Cycle“ auch im Trinkwasser Schlagzeilen (Ternes, 1998; Daughton und Ternes, 1999). Anthropogene Spurenstoffe kommen im gereinigten Kläranlagenablauf in Konzentrationen in der Größenordnung von ng L^{-1} bis $\mu\text{g L}^{-1}$ vor. Dennoch stellen Kläranlagen einen maßgeblichen Eintragspfad dieser Substanzen in Oberflächengewässer dar.

Abhängig von den chemischen Eigenschaften sowie dem realisierten Abwasserreinigungsverfahren werden diese Substanzen in Kläranlagen in unterschiedlichem Ausmaß ab- und umgebaut oder adsorptiv zurückgehalten. Vereinfacht dargestellt, gibt es in Kläranlagen die folgenden möglichen Entfernungspfade für anthropogene Spurenstoffe:

- Strippung
Flüchtige Verbindungen können über die Belüftung aus der flüssigen Abwasserphase entfernt werden. Dieser Weg ist eher ein theoretischer und spielt in der Praxis bei den vorherrschenden Temperaturen, Drücken und pH-Werten sowie eingetragenen Luftmengen kaum eine Rolle.
- Biologischer Abbau
Hier unterscheidet man zwischen einem gerichteten Abbau, bei dem über die Bereitstellung eines geeigneten Enzymsatzes eine Substanz für die Energiegewinnung oder für den Zellaufbau gezielt abgebaut wird und einem Co-Metabolismus. Beim Co-Metabolismus wird die Substanz gleichzeitig mit einer anderen Substanz, für die das Enzymsystem vorhanden ist, abgebaut. Fehlt dieses Hauptsubstrat, ist die Substanz jedoch nicht verwertbar.

- Adsorption an die Schlammmatrix

Zahlreiche Verbindungen können sich aufgrund Ihrer Oberflächeneigenschaften an die Schlammflocken des Primär- und Belebtschlammes anlagern. Selbst wenn sie nicht biologisch abbaubar sind, können diese Substanzen über die Anlagerung an den Schlamm und anschließende Entsorgung des Schlammes aus dem System entfernt werden.

Die Hauptursachen dafür, dass zahlreiche Mikroverunreinigungen auf Kläranlagen nicht oder nur unzureichend entfernt werden, sind, dass sie:

- biologisch nicht abbaubar sind
 - aufgrund ihrer chemischen Struktur
 - zu geringe Substratkonzentration für einen zielgerichteten Abbau
 - kein Co-Substrat für den Abbau (Co-Metabolismus) vorhanden
- nicht adsorbieren
 - Substanzen sind gut wasserlöslich
 - aufgrund ihrer Oberflächenladung

Meistens ist es eine Kombination der genannten Gründe und Ursachen.

Die Entfernung einiger anthropogener Spurenstoffe in der biologischen Reinigung nach dem Belebungsverfahren hängt maßgeblich vom Schlammalter ab. Während viele der anthropogenen Spurenstoffe in Hochlastanlagen (nur BSB-Entfernung) praktisch nur adsorptiv entfernt werden, wird bei ausreichend hohem Schlammalter (Stand der Technik), wie es für die Nitrifikation notwendig ist (> 10 Tage bei 10°C), eine deutlich bessere Elimination für biologisch abbaubare Stoffe beobachtet. Dies betrifft z. B. die endokrin wirksamen Substanzen Bisphenol A, Nonylphenol, 17 α -Ethinylestradiol, 17 β -Estradiol und die Arzneimittelwirkstoffe Ibuprofen und Bezafibrat (Kreuzinger *et al.*, 2004; Clara *et al.*, 2005). Persistente Stoffe, wie z. B. das Antiepileptikum Carbamazepin, werden in Kläranlagen weder zurückgehalten noch abgebaut. Ein Beispiel für die Bedeutung der Reinigungsleistung für die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen in Kläranlagen ist die Anpassung der Hauptkläranlage Wien (HKA) von einer Hochlastanlage an den Stand der Technik (Stickstoffentfernung) im Jahr 2005. In Abbildung 1 ist die Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe in der HKA vor und nach dem Ausbau auf Stickstoffentfernung dargestellt. Die Reihung erfolgte gemäß der Entfernung in der Hochlastanlage vor dem Ausbau. Die Substanzen rechts von Roxithromycin wurden vor dem Ausbau nicht entfernt.

1.2 Möglichkeiten der weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf

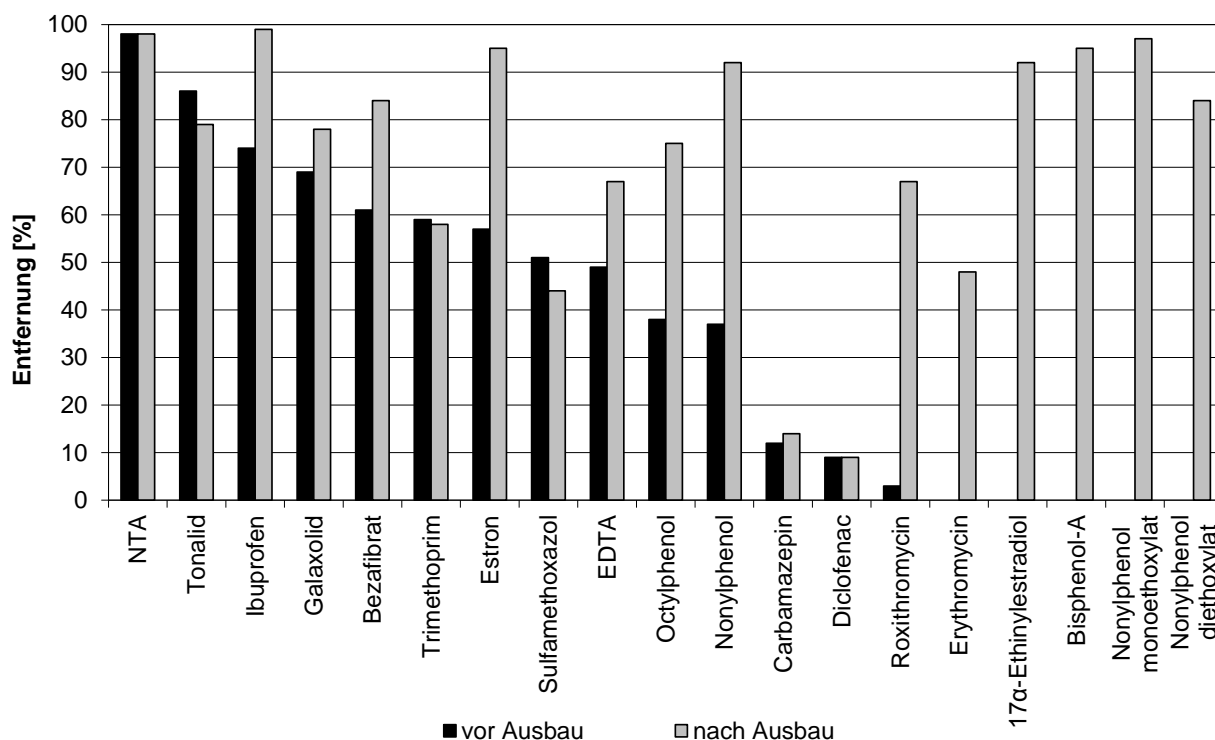


Abbildung 1 Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe vor und nach dem Ausbau der Kläranlage auf Stickstoffentfernung

1.2 Möglichkeiten der weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf

Um die Emissionen anthropogener Spurenstoffe zu reduzieren, ist der Einsatz weitergehender Reinigungsschritte notwendig. Neue bzw. für andere Anwendungen etablierte Verfahren und Verfahrenskombinationen wurden hinsichtlich ihres Potentials für die Reduktion organischer Spurenstoffe untersucht. Verfahren, die sich als effizient erwiesen und derzeit in der Praxis untersucht werden, sind Adsorptionsverfahren mit Aktivkohle, Oxidationsverfahren (Ozonung, AOP - Advanced Oxidation Processes) und Kombinationsverfahren.

Die Anwendung von Ozon zur weitergehenden Reinigung kommunaler Abwässer in Hinblick auf eine Reduktion des Keimgehaltes und anthropogener Spurenstoffe, wurde im Rahmen des EU-Projektes POSEIDON in Labor- und Pilotversuchen grundsätzlich in ihrer Wirkung bestätigt (Ternes *et al.*, 2003; Poseidon, 2004).

In Deutschland laufen derzeit mehrere Forschungsprojekte zum großtechnischen Einsatz weitergehender Reinigungsverfahren (Schmidt *et al.*, 2010). So wurden z. B. drei Kläranlagen in Nordrhein-Westfalen mit einer Ozonung (in einem Falle in Kombination mit Aktivkohledosierung) ausgestattet, während in Baden-Württemberg auf Aktivkohle gesetzt wird (Neifer, 2010).

1.3 Zielsetzung und Fragestellungen

In der Schweiz ist der Pilotversuch Regensdorf zur Anwendung von Ozon zur weitergehenden Reinigung abgeschlossen (Abegglen *et al.*, 2009), weitere Versuche mit Ozon und Aktivkohle laufen derzeit in Lausanne. 2009 wurde ein Vorschlag zur Änderung der Gewässerschutzverordnung eingebracht (BAFU, 2010), wobei in Abhängigkeit der Kläranlagengröße, der Verdünnung im empfangenden Gewässer und der weiteren Nutzung als Trinkwasserressource für die derzeit vorgeschlagenen Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol (Arzneimittelwirkstoffe), Benzotriazol (Korrosionsschutzmittel) und Mecoprop (Herbizid) eine durchschnittliche Reinigungsleistung von 80 % (gegenüber dem Rohabwasser) vorgeschrieben werden soll. Die Entfernung dieser organischen Spurenstoffe kann nur mit weitergehenden Reinigungsschritten, wie z. B. einer Ozonung oder Aktivkohlebehandlung erfolgen.

Die Untersuchungen des vorliegenden Forschungsprojektes KomOzon beschränkten sich auf die Anwendung von Ozon als Technologie zur weitergehenden Reinigung von Kläranlagenablauf.

1.3 Zielsetzung und Fragestellungen

Der vorliegende Zwischenbericht ist ein Ergebnisbericht, der die Erkenntnisse aus Phase 2 des Forschungsprojektes „Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser – Heranführung an den Stand der Technik“, zusammengefasst unter dem Akronym *KomOzon*, darstellt.

Im Folgenden sind zentrale Inhalte, die in Phase 2 behandelt wurden, aufgelistet:

- Austesten verschiedener Betriebsweisen der Ozonung in Hinblick auf O₃-konzentrationen und Kontaktzeit
- Effizienzmessung der unterschiedlichen Betriebsweisen in Hinblick auf Kriterien der Hygiene, Färbung, Toxizität, Entfernung anthropogener Spurenstoffe
- Behandlung der Thematik unerwünschter Nebenprodukte
- Austesten verschiedener Steuerungs- und Regelungsstrategien
- Erhebung von Kosten

Der Zeitplan für die erfolgten Tätigkeiten ab 2009 (nach der Legung des 1. Zwischenberichtes) ist in Tabelle 1 dargestellt. Im Jahr 2009 standen die Versuche und Messkampagnen im Mittelpunkt, während 2010 für Auswertungen, Veröffentlichungen (*dissemination*) und den Austausch mit internationalen Forschungsgruppen genutzt wurde. Von Februar bis April 2010 absolvierte eine Assistentin des Institutes für Wassergüte der TU Wien (IWAG) einen dreimonatigen Forschungsaufenthalt am Fachgebiet für Wasserreinigung der TU Berlin, wo die Anwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung und Abwasserreinigung einen Forschungsschwerpunkt darstellt.

Tabelle 1 Zeitplan für die ab 2009 erfolgten Tätigkeiten

Phase 2 - Detailuntersuchungen	Projektquartal							
	2009				2010			
	9	10	11	12	13	14	15	16
Grundlagen für Steuerung, Regelung	■	■						
Parallelversuche im Labor	■	■						
Regelstrategien	■	■	■			■	■	
Betriebsweisen für realistischen praktischen Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung	■	■	■					
Anwendung Testbatterie (Sonderparameter, Mikrobiologie, Toxikologie)	■	■	■					
Betriebskostenerhebung				■				■
Auswertung und Veröffentlichungen				■	■	■	■	■

1.4 Aufbau des Ergebnisberichtes

In Anlehnung an die Fragestellungen erfolgte die Bearbeitung der folgenden Themenbereiche:

- *Anthropogene Spurenstoffe (Kap. 5)*
Wie gut ist die Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe?
- *Mutagenität (Kap. 6)*
Kommt es in Folge der Bildung unspezifischer Oxidationsnebenprodukte zu einem Anstieg der Mutagenität?
- *Ökotoxizität (Kap. 7)*
Wirkt sich die Bildung von Oxidationsneben- bzw. Transformationsprodukten auf Indikatororganismen unterschiedlicher trophischer Niveaus aus?
- *Endokrinologie (Kap. 7)*
Wie gut werden östrogene und androgen wirkende Stoffe entfernt und welche Auswirkungen hat dies auf Fische?
- *Verringerung des Keimgehaltes (Kap. 8)*
Wie wirkt sich Ozon auf den Keimgehalt von Kläranlagenablauf aus?
- *BSB₅ (Kap.9)*
Welchen Einfluss hat die Ozonierung auf den BSB₅?
- *Entfärbung (Kap.10)*
Welchen Einfluss hat Ozon auf die Eigenfärbung von Kläranlagenablauf?
- *Steuerung und Regelung (Kap.11)*
Geeignetes Steuerungs- und Regelungskonzept für den Ozoneintrag
- *Sicherheitseinrichtungen (Kap.12)*
Welche Sicherheitseinrichtungen sind für den ordnungsgemäßen Betrieb einer Ozonanlage notwendig?
- *Kosten (Kap. 13)*
Mit welchen Betriebskosten ist bei einer Ozonierung von Kläranlagenablauf zu rechnen?
- *Abgeleitete Empfehlungen für die Praxis (Kap. 14)*
Welche Empfehlungen gibt es für den realistischen praktischen Einsatz in der kommunalen Abwasserreinigung?
- *Veröffentlichungen und Vorträge (Kap. 15)*

2 Ozon im Überblick

2.1 Eigenschaften von Ozon

Ozon ist ein bipolares Molekül mit der Summenformel O_3 (siehe Abbildung 2). Es entsteht als instabile Modifikation des Sauerstoffs bei Zufuhr hoher Energien.

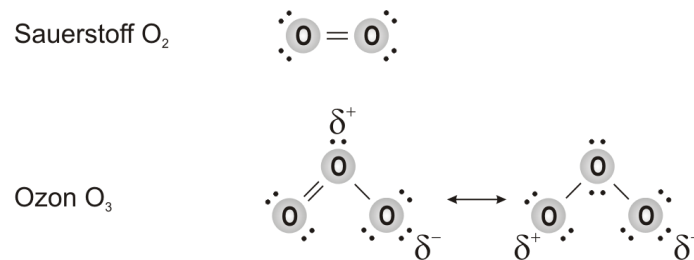


Abbildung 2 Sauerstoff (O_2) und Ozon (O_3). Elektronen des p-Orbitals als Punkte bzw. Bindungen (verändert nach Langlais und Reckhow, 1991)

Ozon stellt ein starkes Oxidationsmittel dar und ist bei Standardbedingungen ($20^\circ C$ und 1 bar Druck) gasförmig. Es ist ein stechend riechendes, giftiges Gas mit einer Geruchsschwelle von bereits $40 \mu g m^{-3}$. Der MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz-Konzentration) liegt in Österreich bei $0,2 mg m^{-3}$ oder 0,1 ppm, weshalb Ozon bereits gerochen werden kann, bevor der MAK erreicht ist.

Als starkes Oxidationsmittel ist es stark brandfördernd. Es ist schwerer als Luft und weist wegen seiner hohen Reaktivität eine kurze Lebensdauer auf. Es reagiert oder zerfällt spontan zum Sauerstoffmolekül O_2 .

Die Wasserlöslichkeit von Ozon wird von einer Reihe von Effekten beeinflusst, welche die Stabilität des Ozons in der Lösung und damit die Löslichkeit beeinflussen. Daher ist die Angabe von Löslichkeiten, wie etwa beim Sauerstoff, nur bedingt sinnvoll. Bei der technischen Anwendung hängen die Löslichkeit und die Stabilität von Ozon im Wasser etwa von folgenden Faktoren ab:

- Ozon-Partialdruck - Ozonkonzentration im Feed-gas
- Druck
- Wassertemperatur
- pH-Wert
- Gehalt an organischen Verbindungen

Richtwerte für die Halbwertszeiten in Wasser bei pH 7 sind in Tabelle 2 dargestellt.

Grundsätzlich gelten für die Angabe von Halbwertszeiten dieselben Überlegungen wie für die Löslichkeit. So liegt die Halbwertszeit bei $20^\circ C$ und pH 10 im Bereich von einer Minute bei pH 7 jedoch im Bereich von 20 Minuten.

Tabelle 2 Richtwerte für Halbwertszeiten von Ozon in Wasser bei pH 7

Temperatur (°C)	Halbwertszeit (min)
15	30
20	20
25	15
30	12
35	8

(www.lenntech.com)

2.2 Ozonreaktionen

Der Einsatz von Ozon als starkes chemisches Oxidationsmittel führt zum Verbrauch desselben unter gleichzeitiger Oxidation der angegriffenen Abwasserinhaltsstoffe. Es kann eine partielle Oxidation der organischen Verbindung oder eine vollständige Oxidation erfolgen. Davon abhängig werden bei Anwendung einer konventionellen Abwasseranalytik die in Tabelle 3 dargestellten Reaktionen beobachtet. Auf Grund seines hohen Oxidationspotentials oxidiert Ozon nicht nur organische Substanzen, sondern auch anorganische Verbindungen und Elemente, wie z. B. Nitrit, Fe²⁺, Mn²⁺, in höhere Oxidationsstufen (Gottschalk *et al.*, 2010).

Tabelle 3 Ausgewählte Beispiele für Möglichkeiten der Veränderung klassisch chemischer Abwasserparameter nach Ozonung (↔ gleichbleibend; ↑ ansteigend; ↓ abnehmend)

		DOC	CSB	BSB	CSB/BSB
Teilweise Oxidation	Erhöhung der Oxidationszahl	↔	↓	↔	↑
Teilweise Oxidation	Molekülsplaltung	↔	↔	↑	↓
Vollständige Oxidation	Abspaltung von CO ₂	↓	↓	↓↔	↔

Ozon kann mit Substanzen auf zwei Arten reagieren, zum einen direkt, d. h. über Ozon und zum anderen indirekt über die Bildung von Hydroxyl-Radikalen, OH• (Gottschalk *et al.*, 2010). Grundsätzlich können immer beide Reaktionen (direkte O₃- und indirekte OH•-Reaktionen) erfolgen. Jedoch wird abhängig von den Umweltbedingungen eine der beiden Reaktionen überwiegen. Diese Einflussfaktoren sind etwa Temperatur, pH-Wert und chemische Wassermatrix. Bei niedrigen Temperaturen, DOC-Werten und im neutralen pH-Bereich überwiegt die direkte Ozonreaktion. Abbildung 3 stellt die möglichen Ozonströme bei technischer Anwendung zusammenfassend dar, Abbildung 4 im Detail die Radikalbildung und Reaktion abseits der direkten O₃-Oxidation.

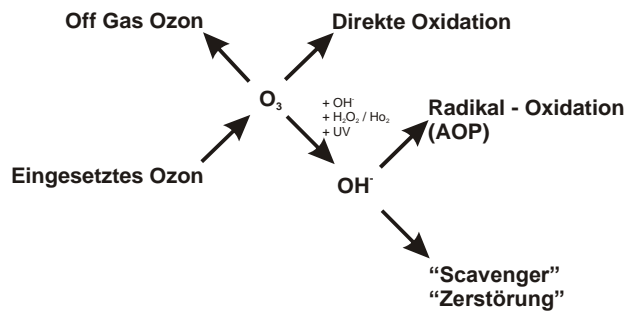


Abbildung 3 Schema Ozonströme in der technischen Anwendung (verändert nach www.lenntech.com)

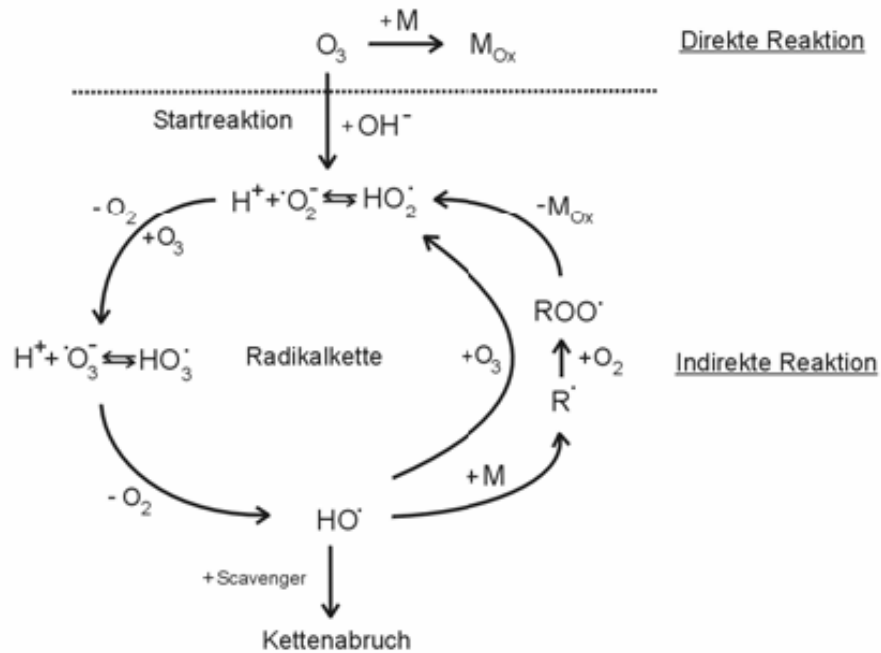


Abbildung 4 Darstellung der direkten und indirekten Ozonreaktionen (nach Staehelin und Hoigne, 1985)

Die Ozonreaktionen (direkte und indirekte) können, wie exemplarisch für die direkte Reaktion dargestellt, als Reaktionen zweiter Ordnung betrachtet werden:

$$- d[S] / dt = k [S] [O_3]$$

k Reaktionskonstante (Geschwindigkeitskonstante)

S Substratkonzentration

O₃ Ozonkonzentration

Grundsätzlich ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydroxyl-Radikale (OH•) mit einer stoffabhängigen Reaktionskonstanten zwischen 10⁸ und 10¹⁰ M⁻¹ s⁻¹ wesentlich höher als die des Ozons (O₃), s. Tabelle 4. Hierbei spielt die chemische Struktur der Zielsubstanz eine entscheidende Rolle.

Tabelle 4 Reaktionskonstanten für die Reaktion mit Ozon bei pH 7 und OH-Radikalen (nach Abegglen et al., 2009)

Substanz	k_{O_3} [$M^{-1} s^{-1}$]	k_{OH} [$M^{-1} s^{-1}$]	Quelle	erwartete reaktive funktionelle Gruppe
Schnelle Reaktion mit O_3 ($k_{O_3} > 10^4 M^{-1} s^{-1}$ bei pH 7)				
Bisphenol-A	1,6E+06		Deborde, 2005	Phenol
Carbamazepin	3,0E+05	8,8E+09	Huber et al., 2003, 2005	Olefin
Diclofenac	6,8E+05	7,5E+09	Huber et al., 2005; Sein et al., 2008	Anilin
Estron	1,8E+06		Deborde et al., 2005	Phenol
Estradiol	1,7E+06		Deborde et al., 2005	Phenol
Ethinylestradiol	1,6E+06	9,8E+09	Deborde et al., 2005; Huber et al., 2005	Phenol
Erythromycin	>1,0E+05*		Huber et al., 2003	Amin (tertiär)
Nonylphenol	1,4E+06		Deborde et al., 2005	Phenol
Roxithromycin	6,3E+04	5,4E+09	Dodd et al., 2006	Amin (tertiär)
Sulfamethoxazol	5,5E+05	5,5E+09	Dodd et al., 2006	Anilin
Trimetoprim	2,7E+05	6,9E+09	Dodd et al., 2006	2,4-Diaminopyrimidinring
Mittelschnelle Reaktion mit O_3 ($k_{O_3} = 10^2 - 10^4 M^{-1} s^{-1}$ bei pH 7)				
Benzotriazol	1,9E+02 bis 2,3E+02		Lutze, 2005	Aromat (aktiviert)
Bezafibrat	5,9E+02 bis 4,2E+03	7,4E+09	Huber et al., 2003, 2005; Dantas et al., 2007	Phenylring
Langsame Reaktion mit O_3 ($k_{O_3} < 10^2 M^{-1} s^{-1}$ bei pH 7) und schnelle Reaktion mit OH-Radikalen ($k_{OH} > 5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$)				
Diuron	1,7E+01	6,6E+09	Benitez et al., 2007	
Ibuprofen	9,1E+00	7,4E+09	Huber et al., 2003, 2005	
Langsame Reaktion mit O_3 ($k_{O_3} < 10^2 M^{-1} s^{-1}$ bei pH 7) und langsame Reaktion mit OH-Radikalen ($k_{OH} < 5 \times 10^9 M^{-1} s^{-1}$)				
Iopromid	<0,8E-01	3,3E+09	Huber et al., 2003	

* geschätzt

Substanzen mit einer geringen Reaktionskonstante mit Ozon (k_{O_3}) werden bei einer Ozonung von gereinigtem Abwasser wegen der heute realisierten Kontaktzeiten im Bereich von ungefähr 15-20 Minuten kaum oder nur zu einem geringen Umfang oxidiert. Nur sehr hohe, unwirtschaftliche Ozonkonzentrationen oder eine Induktion von Hydroxylradikalen über Advanced Oxidation Processes (AOP, s. Kap. 2.2.2) kann hier zu einer weitergehenden Elimination führen.

2.2.1 Direkte Ozonreaktion

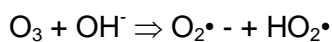
Bei der direkten Ozonreaktion wirkt das Oxidationspotential des O_3 -Moleküls direkt. Die direkte Ozonreaktion läuft sehr selektiv und spezifisch ab. Es werden vorzugsweise Bindungen mit hoher Elektronendichte, wie gesättigte Doppel- oder Dreifachverbindungen, aktivierte aromatische Ringverbindungen und deprotonierte Amine angegriffen. Phenolringe reagieren z. B. relativ rasch mit Ozon, wohingegen Aminogruppen langsamer oxidiert werden. Für weitere Beispiele, s. Tabelle 4.

2.2.2 Indirekte Ozonreaktion und AOP

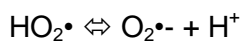
Im Gegensatz zur selektiven Ozonreaktion verläuft die indirekte Ozonreaktion über OH-Radikale unspezifischer. Die indirekte Ozonreaktion weist eine komplexe Reaktionschemie auf

und besteht aus den Schritten der Initialisation (Startreaktion), Radikalkettenreaktion und Termination, siehe Abbildung 4. Die indirekten Reaktionen spielen insbesondere bei höheren pH-Werten, Temperaturen und höheren DOC-Konzentrationen eine stärkere Rolle. Bedingt und initiiert durch Hydroxid-Ionen (OH^-) sowie begünstigt durch eine Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder UV-Strahlung bilden sich vermehrt kurzlebige OH-Radikale ($\text{OH}\cdot$). Diese vermehrte $\text{OH}\cdot$ -Bildung wird als „Advanced Oxidation Process“ (AOP) bezeichnet.

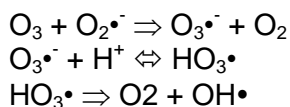
Die erste Phase der indirekten Ozonreaktion stellt einen durch Initiatoren wie OH^- , H_2O_2 oder UV-Strahlung beschleunigten vermehrten Ozonzerfall dar. Im Fall von OH^- als Beispiel (Gottschalk *et al.*, 2010):



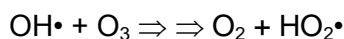
Das gebildete Hydroperoxid-Ion steht bei den hier relevanten pH-Werten im Gleichgewicht mit dem Superoxid-Ion-Radikal:



Nun startet eine Radikalbildungskettenreaktion, in deren Verlauf parallel zu einem Ozonverlust OH-Radikale ($\text{OH}\cdot$) gebildet werden:



Die gebildeten $\text{OH}\cdot$ Radikale reagieren nun mit Ozon unter der Bildung von Hydroperoxid, wodurch die Kettenreaktion in die nächste Runde gelangt:



Ein Nachteil der $\text{OH}\cdot$ -Radikale ist ihre schnelle Reaktion mit fast allen Bindungstypen, wodurch sie nicht selektiv wirken. Dieser Nachteil wird allerdings vom Vorteil kompensiert, als dadurch auch Verbindungen oxidiert werden, die eine geringe Affinität zu Ozon haben.

Obwohl die Oxidation durch $\text{OH}\cdot$ grundsätzlich schneller erfolgt als die Ozonreaktion, bedeutet dies nicht, dass diese Reaktion deshalb bedeutender ist als die direkte Ozonreaktion. Die Ursache liegt darin, dass die $\text{OH}\cdot$ -Radikale von Radikalfängern (sogenannten Scavengern) „verbraucht“ werden und somit der Radikalbildungskettenreaktion entzogen werden. Derartige Scavenger können etwa Wasserhärte, Huminstoffe oder auch Orthophosphat sein. In Lösungen mit einem hohen Scavengergehalt sind somit AOP Reaktionen über Hydroxyl-Radikale ($\text{OH}\cdot$) ineffizienter gegenüber direkten Ozonreaktionen. Dies bedeutet wiederum, dass in Abhängigkeit der Wasserchemie und den Immissionen, d. h. ob es sich um Grundwasser, Oberflächen- oder Abwasser handelt, die direkten oder indirekten Ozonreaktionen mit unterschiedlicher Intensität

und Bedeutung ablaufen und deshalb ein sinnvoller Einsatz von AOP (UV, H₂O₂, etc.) im Anwendungsfall entschieden werden muss.

2.3 Eingesetzte Ozonmenge

Um die Effizienz eines Systems evaluieren zu können, müssen bestimmte Größen, wie z. B. die eingesetzte Ozonmenge (Ozondosis) bekannt sein. Die Angabe der Ozondosis variiert in der Praxis und je nach Anwendungsgebiet und –zweck (Trink- oder Abwasser) ist ein anderer Parameter adäquat. Oft wird die Ozondosis in mg L⁻¹ angegeben, was ausreicht, wenn man zum einen davon ausgehen kann, dass die Dosis ungefähr dem Eintrag entspricht (Verluste über Gasphase vernachlässigbar) und zum anderen, wenn das behandelte Wasser keine nennenswerte organische Belastung aufweist (Beispiel Trinkwasseraufbereitung). Im Falle der Anwendung von Ozon für die weitergehende Reinigung von Kläranlagenablauf, liefert diese rein auf die behandelte Abwassermenge bezogene Größe keine ausreichende Information. Um den Einsatz von Ozon für diese Anwendung vergleichbar zu machen, ist ein Bezug auf die Organik im Kläranlagenablauf notwendig. Dies kann sowohl für regionale Unterschiede, als auch für länderübergreifende Vergleiche von Bedeutung sein. In Tabelle 5 sind die wichtigsten Parameter für die Anwendung von Ozon nach Gottschalk *et al.* (2010) dargestellt. Während sich die angewendete Ozondosis allein auf das Ozoninput bezieht, werden beim Ozoneintrag die Verluste über das Abgas berücksichtigt. Um die Zehrung des behandelten Wassers miteinzubeziehen, wird zusätzlich die im Wasser gelöste Ozonkonzentration berücksichtigt. Nur der Bezug der genannten Größen auf die organische Fracht des Kläranlagenablaufes, wie z. B. die spezifische Ozonzehrung in g O₃ g⁻¹ DOC ermöglicht einen Vergleich von Versuchen mit unterschiedlichem Abwasser. Ist die gelöste Ozonkonzentration null, entspricht die spezifische Ozonzehrung dem spezifischen Ozoneintrag und bei vernachlässigbaren Verlusten von Ozon über den Abgasstrom auch der spezifischen Ozondosis.

Tabelle 5 Wichtige Parameter für die Anwendung von Ozon (nach Gottschalk *et al.*, 2010)

Parameter	Einheit	Formel (Durchlaufbetrieb)
Angewendete Ozondosis oder Ozoninput	mg L ⁻¹	$Q_{O_3} \cdot c_{O_3,in} / Q_{Abw}$
Ozoneintrag	mg L ⁻¹	$Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,in} - c_{O_3,off}) / Q_{Abw}$
Ozonzehrung	mg L ⁻¹	$Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,in} - c_{O_3,off} - c_{O_3,aq}) / Q_{Abw}$
Spezifische Ozondosis	g O ₃ g ⁻¹ DOC	$Q_{O_3} \cdot c_{O_3,in} / (c_{DOC} \cdot Q_{Abw})$
Spezifischer Ozoneintrag	g O ₃ g ⁻¹ DOC	$Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,in} - c_{O_3,off}) / (c_{DOC} \cdot Q_{Abw})$
Spezifische Ozonzehrung Z_{spez}	g O ₃ g ⁻¹ DOC	$Q_{O_3} \cdot (c_{O_3,in} - c_{O_3,off} - c_{O_3,aq}) / (c_{DOC} \cdot Q_{Abw})$

Q_{O_3} Gasvolumenstrom
 Q_{Abw} Abwasservolumenstrom
 $c_{O_3,in}$ Ozonkonzentration im Produktgas
 $c_{O_3,off}$ Ozonkonzentration im Abgas
 $c_{O_3,aq}$ Ozonkonzentration im Ablauf des Reaktionsbehälters
 c_{DOC} DOC-Konzentration im Abwasser

3 Pilotanlage

3.1 Einleitung

Die Hauptkläranlage Wien diente als Standort für die Pilotanlage. Die Kläranlage wurde 2005 auf Nitrifikation/Denitrifikation ausgebaut und entspricht dem Stand der Technik. In Tabelle 6 und Tabelle 7 sind wichtige Kennwerte für die Kläranlage mit hauptsächlich kommunal geprägtem Zulauf (mittlerer CSB im Zulauf = 670 mg L⁻¹) dargestellt.

Tabelle 6 Kennzahlen der untersuchten Kläranlage (* in der zweiten Stufe; Daten 2009)

$t_{TS\ 10^{\circ}C}$ (d)*	HRT (h)	B_{TS} (g CSB gTS ⁻¹ d ⁻¹)*
19,5	19,5/14,5*	0,18

Tabelle 7 Ablaufkonzentrationen der HKA für klassische Abwasserparameter (Daten 2009)

Parameter	CSB	TOC	BSB ₅	TN	NH ₄ -N	NO ₃ -N	TP
mg L ⁻¹	32	9	5	9	1,1	6,9	0,9

Die Pilotanlage umfasste einen Ozongenerator der Fa. ITT Water & Wastewater Herford GmbH mit Kühlaggregat, Restozonvernichter, Sauerstoffanlage und Reaktoreinheit. Der Versuchsaufbau der Pilotanlage (exkl. Sauerstoffanlage) ist in Abbildung 5 dargestellt.

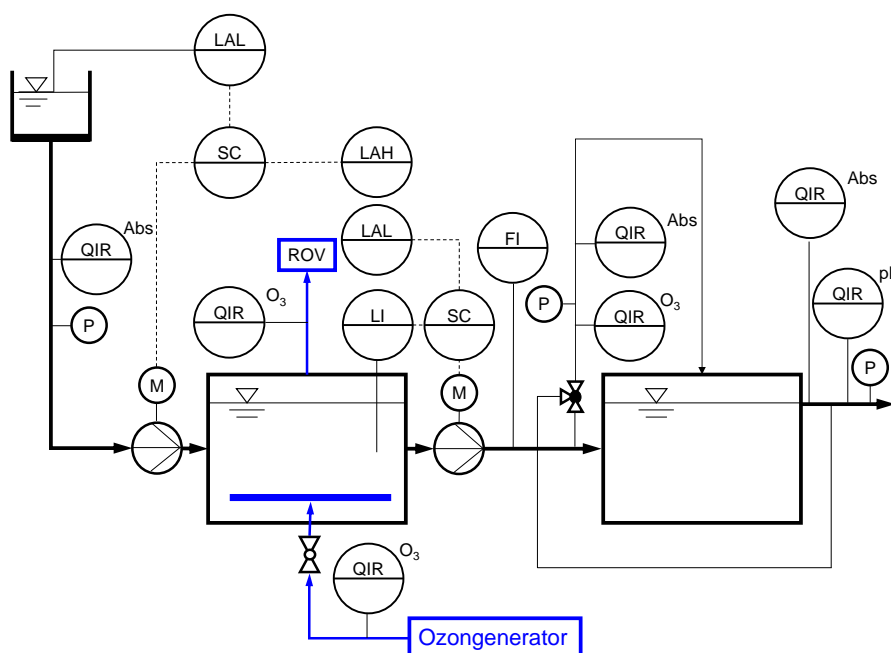


Abbildung 5 Versuchsaufbau der Pilotanlage

- FIR flow indication registration (Durchflussmessung)
- LAH/L level alarm high bzw. level alarm low
- LIRC level indication registration control (Füllstandsregler)
- QIR quality indication registration (Messsonde); Abs – Spektrometer (200-750 nm), O₃-Ozonsonde
- ROV Restozonvernichter
- SC frequency control (Frequenzumrichter, FU);
- P Probenahme

Die einzelnen Anlagenteile werden im Folgenden beschrieben. Abbildung 6 zeigt ein Foto der Versuchsanlage. Links, im Hintergrund des Bildes, befindet sich der Sauerstofftank, in der Bildmitte, im Vordergrund, der Container, in dem der Ozongenerator aufgestellt ist. Das Kühlaggregat für den Ozonerzeugungsprozess ist außerhalb des Containers (links) aufgestellt, rechts im Foto ist der Reaktionsbehälter (Reaktor 2), mit oben liegendem Ablaufrohr abgebildet.



Abbildung 6 Foto der Pilotanlage mit Sauerstofftank, Kühlaggregat, 20' Container und Versuchsreaktor

3.2 Ozonanlage

3.2.1 Ozongenerator

Die Ozonanlage besteht aus einer Gasaufbereitung (Filter mit $0,2\ \mu\text{m}$ Porenweite und Druckminderer) und einem Ozongenerator. Die Ozonerzeugung am Versuchsstandort erfolgt mit einem Ozongenerator der Type SOM 7/EOZ 0127 (ITT Water & Wastewater Herford GmbH). Das Gerät hat die Abmessungen $2.300 \times 1.350 \times 2.400\ \text{mm}$ und ist in einem 20' Container aufgestellt. Die erforderliche Anschlussleistung beträgt maximal $15\ \text{kW}$. Die Ozonproduktionskapazität beläuft sich auf $1.000\ \text{g Ozon h}^{-1}$ mit einer Ozonkonzentration von $148\ \text{g O}_3\ \text{Nm}^{-3}$ bei einem Gasdurchfluss von $6,9\ \text{Nm}^3\ \text{h}^{-1}$. Der Betriebsdruck liegt bei $0,5\ \text{bar}$.

3.2.2 Kühlsystem

Bei der Ozonerzeugung handelt es sich um eine stark exotherme Reaktion. Für eine gute Ozonausbeute muss eine ausreichende Kühlung des Prozesses vorhanden sein, wobei die Garantiewerte der Ozonanlage für 15°C angegeben sind. Das Kühlaggregat von Carrier 30A – 021 C9HBG (Abbildung 6, links neben Container) hat eine Kühlleistung von ca. $21\ \text{kW}$.

Die Kühlung des Ozonerzeugers erfolgt im Gegenstromprinzip. Das Kühlmedium ist Wasser, der Zusatz von Frostschutzmittel dient als Frost- und Korrosionsschutz. Der minimale

Kühlwasservolumenstrom beträgt $2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ und die optimale Eingangstemperatur liegt bei $\leq 15^\circ\text{C}$ (bis zu 22°C bei verminderter Ozonleistung).

3.2.3 Restozonvernichter

Die Pilotanlage ist mit einem Restozonvernichter (ROV) der Type COD28 für den Abgasstrom des Ozoneintragsbehälters (s. Kap. 3.3) ausgestattet. Da die Eintragseffizienz für das Produktgas unter 100 % liegt, enthält das Abgas aus dem Eintragsreaktor Ozon, welches über einen Restozonvernichter geleitet werden muss. Der Restozonvernichter besteht aus einem Mantelrohr, mit innenliegendem selbstregulierendem Heizstab in der Vorwärmkammer. Im Mantelrohr befindet sich die Katalysatormasse aus Magnesium-, Kupfer- und Aluminiumoxiden. Das Ozon wird beim Durchströmen der Katalysatormasse in Sauerstoff reduziert, wobei Reaktionswärme frei wird. Bei geringen Ozonkonzentrationen findet dabei eine kaum merkliche Temperaturerhöhung statt, wird jedoch eine hohe Ozonkonzentration vernichtet, kann die Reaktionstemperatur bis auf etwa 250°C ansteigen. Da der Katalysator nicht feucht werden darf, ist eine Wasserfalle in die Abgasleitung eingebaut. Zusätzlich muss das gebildete Kondenswasser regelmäßig über Kugelhähne am ROV abgelassen werden.

Im Fall der vorliegenden Pilotanlage wird das Abgas nicht aus dem Reaktor abgesaugt, sondern strömt passiv über den Druck des nachströmenden Gases ab. Als Abgasleitungen werden analog zur Leitung zum Ozoneintragssystem DN 20 PVC-Leitungen verwendet.

3.2.4 Sauerstoffanlage

Die Sauerstoffanlage besteht aus einem Sauerstoffspeicherbehälter und einer Verdampfeinheit. Der Sauerstoff wird über einen vakuumisolierten Speicherbehälter Typ KV 33 der Fa. Messer Austria mit einem Fassungsvermögen von ca. $2.670 \text{ m}^3 \text{ O}_2$ gasförmig bereitgestellt. Der Sauerstofftank wurde auf einem Plattenfundament (Betonfertigteile auf Kiesbett) montiert.

Vom Speicherbehälter wird der Sauerstoff über eine Verdampfeinheit und anschließende Druckregelung in einem Edelstahlwellrohrschlauch zur Ozonanlage geführt.

Der für die Erzeugung der Ozonanlage benötigte Sauerstoff muss partikelfrei sein (Filter $0,1 \mu\text{m}$) und die in Tabelle 8 aufgelisteten Spezifikationen aufweisen.

Tabelle 8 Spezifikationen für den Sauerstoff zur Ozonerzeugung

Sauerstoffgehalt	> 99,5 Vol.% < 99,8 Vol.%
Wassergehalt	< 4 ppm (\approx Taupunkt von -70°C)
Stickstoffgehalt	> 1.000 ppm
Kohlenwasserstoffgehalt	< 20 ppm

3.3 Reaktoreinheit

Die Versuchsanlage besteht aus zwei zylindrischen Reaktoren aus Polypropylen mit einer Höhe und einem Durchmesser von 2 m, s. Abbildung 7. Das Arbeitsvolumen eines Reaktors bei einem eingestellten Füllstand von 1,6 m beträgt ca. 5 m³.

Der Zulauf zur Pilotanlage wird über eine Kreiselpumpe aus einem der beiden Ablaufgerinne entnommen, der Ablauf wird im jeweils anderen Gerinne abgeleitet. Der Durchfluss (MID im Zulaufrohr des 2. Behälters) wird nicht geregelt und beträgt, je nach Wasserstand im Gerinne 30 m³ h⁻¹ (Minimum) bis 36,4 m³ h⁻¹ (Maximum), was einer hydraulischen Aufenthaltszeit von rund 16 bis 20 min in der Pilotanlage und 8 bis 10 min pro Reaktor entspricht.

Die beiden Reaktoren sind voll durchmischt und werden in Serie durchflossen, wobei das Ozon nur in den ersten Reaktor (Ozoneintragsbehälter) eingebracht wird, siehe Abbildung 5. Am 1. Behälter wurde ein Plexiglasrohr angeschlossen, in dem die Füllstandsmessung montiert wurde, um zusätzlich zur Füllstandsregelung eine visuelle Beurteilung des Füllstandes zu ermöglichen, s. Abbildung 7. Der ozonierte Ablauf wird vom Ozoneintragsbehälter in den zweiten Behälter gepumpt und durchfließt diesen von unten nach oben. Der zweite Behälter fungiert als reiner Reaktionsbehälter und ist zur Atmosphäre offen, da der Ablauf des Reaktors kein Restozon mehr beinhalten sollte und somit mit keinem Ozon im Abgas zu rechnen ist.



Abbildung 7 Reaktoreinheit; rechts O₃-Eintragsbehälter, links Reaktionsbehälter mit oben liegendem Ablaufrohr

Um die Hydraulik in den beiden Reaktoren zu überprüfen (vollständige Durchmischung und Vermeidung von Totzonen) wurden im 1. Behälter Sauerstoffzufuhrversuche durchgeführt. Trotz zufriedenstellender Ergebnisse wurden die Belüfterplatten nochmals umgestellt und neuerlich Tracerversuche mit Uranin, dem wasserlöslichen Natriumsalzes des Fluoresceins, durchgeführt. Eine Validierung der Ergebnisse mittels Simulation ergab eine vollständige Durchmischung in beiden Reaktoren, unabhängig von der eingetragenen Luftmenge.

3.4 Ozoneintragssystem

Bei den Gasleitungen für das Ozon/Sauerstoffgemisch handelt es sich um DN 20 PVC-Leitungen. Um die Alterung durch UV-Strahlung zu verhindern, wurden sie mit einer Rohrisolierung ummantelt.

Der Ozoneintrag erfolgte über zwei unterschiedliche Plattenbelüfter der Fa. Aquaconsult. Die beiden Plattenbelüfter wurden mit Polyurethan bzw. Silikon bespannt. Ziel des Einsatzes dieser üblicherweise in der Abwasserreinigung eingesetzten Belüfter war eine Überprüfung der Materialbeständigkeit gegenüber Ozon. Polyurethan wird von Aquaconsult standardmäßig im Belebungsbecken eingesetzt, während Silikon prinzipiell eine bessere Chemikalienbeständigkeit aufweist. Laut Materialeigenschaften sind beide beständig gegenüber Ozon. Die Belüfterplatten werden erst alternierend, dann parallel betrieben, wobei die Silikonmembran einen höheren Gegendruck aufwies und der PU-Plattenbelüfter daher bei Parallelbetrieb leicht eingedrosselt werden musste.

3.5 Messeinrichtungen

Abgesehen von der magnetisch induktiven Durchflussmessung und der Füllstandsmessung waren in der Pilotanlage folgende Messgeräte installiert:

- Ozonmessgerät für das Produktgas: Ozone Analyser (Cabinet-Version BMT 964 C)
- Ozonmessgerät für den Abgasstrom: Ozone-In-Off-Gas-Analyser (BMT 964)
- Amperometrische Ozonmessung für die Flüssigphase von Orbisphere (Modell 31330.15)
Die Messzelle ist so installiert, dass wahlweise die Ozonkonzentration im Ablauf des ersten oder im Ablauf des zweiten Behälters gemessen werden kann.
- SAK₂₅₄-Sonde der Fa. ITT Water & Wastewater Herford GmbH (SAK 254 nm, max. Absorption: 22 m⁻¹)
Für den routinemäßigen Einsatz im Abwasserbereich erwies sich diese Sonde jedoch als nicht geeignet, da die fehlende automatische Reinigung zur Verschmutzung der optischen Teile führte. Sie wird in weiterer Folge nicht näher behandelt.
- s::can spectro::lyser™ von 200 bis 750 nm, Spaltweite 5 mm (bis August 2008), danach 35 mm Pfadlänge.

Temperatur und pH-Wert im Ablauf der Pilotanlage werden kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet. Die Werte im Zulauf der Pilotanlage können aus den Onlinemessungen der HKA extrahiert werden.

Zur Bestimmung von Ozon im Wasser wurden verschiedene Methoden untersucht (Tabelle 9). Für die kontinuierliche Ozonbestimmung können Messmethoden und Messgeräte eingesetzt werden, die auf folgenden Prinzipien beruhen:

- elektrochemisch (amperometrische oder polarographische Elektroden)
- spektrometrisch (Messung UV-Absorption bei 258 nm)
- photometrisch

Für die Bestimmung von Ozon in den Stichproben werden hauptsächlich photometrische und titrimetrische Methoden verwendet.

Tabelle 9 Übersicht verschiedener Methoden zur Ozonbestimmung in der Flüssigphase

Messprinzip	Norm	Messwert	Art der Bestimmung	Messbereich [mg L ⁻¹]	Störung	
Titrimetrisch	Iodometrisch	DIN 38 408-3	O ₃	Stichprobe	0,1-25	oxidierende Stoffe
	DPD	DIN 38 408-3	O ₃	Stichprobe	0,02-2,5	oxidierende Stoffe
Photometrisch	Indigotrisulfonat	DIN 38 408-3	O ₃	Stichprobe	0,05-10	oxidierende Stoffe
	Amperometrisch		O ₃	Kontinuierlich	0-10	
Elektrochemisch	Polarographisch		O ₃	Kontinuierlich	0-10	oxidierende Stoffe
	Spektrometrisch		Absorption 258 nm	Kontinuierlich		UV-aktive Stoffe, Luftblasen

Nach der Validierung der Ozonbestimmungsmethoden mit Standardlösungen ergab sich bei allen Methoden im Ozonkonzentrationsbereich zwischen 0 und 10 mg L⁻¹ eine gute Linearität.

Bei der Anwendung der Ozonbestimmungsmethoden unter realen Bedingungen entstehen jedoch gewisse Störungen. Relevante Parameter, die die Messergebnisse beeinträchtigen können, sind:

- Querempfindlichkeit und Selektivität von Messmethoden
- Chemische und physikalische Eigenschaften von Ozon
- Messbereich der Messmethoden

Viele Messmethoden für die Ozonmessung im Wasser erfassen neben Ozon auch alle andere vorhandenen oxidierenden Substanzen (Tabelle 9). Deswegen können diese Methoden für eine selektive Ozonbestimmung nicht verwendet werden, wenn die Probe auch andere Oxidationsmittel (Cl, Br, H₂O₂) enthält.

Die Ozonbestimmung mit der spektrometrischen Methode zeigt Querempfindlichkeiten gegenüber organischen und anorganischen Stoffen, die eine ähnliche maximale Absorption wie Ozon bei ca. 258 nm besitzen, s. Kap. 11. Zusätzliche Probleme werden durch Feststoffe (z.B. im Abwasser) und Luftblasen (z. B. beim AOP-Verfahren) verursacht. Die Berechnung der Ozonkonzentration ist mit spektrometrischen Sonden möglich, erfordert aber aufwendige, für jede Messstelle spezifische, Modellbildung auf Basis von Referenzmessungen.

Die amperometrische Ozonbestimmungsmethode hat weniger Probleme mit der Querempfindlichkeit, dafür aber mit der Anströmungsgeschwindigkeit des Messmediums (Abbildung 8).

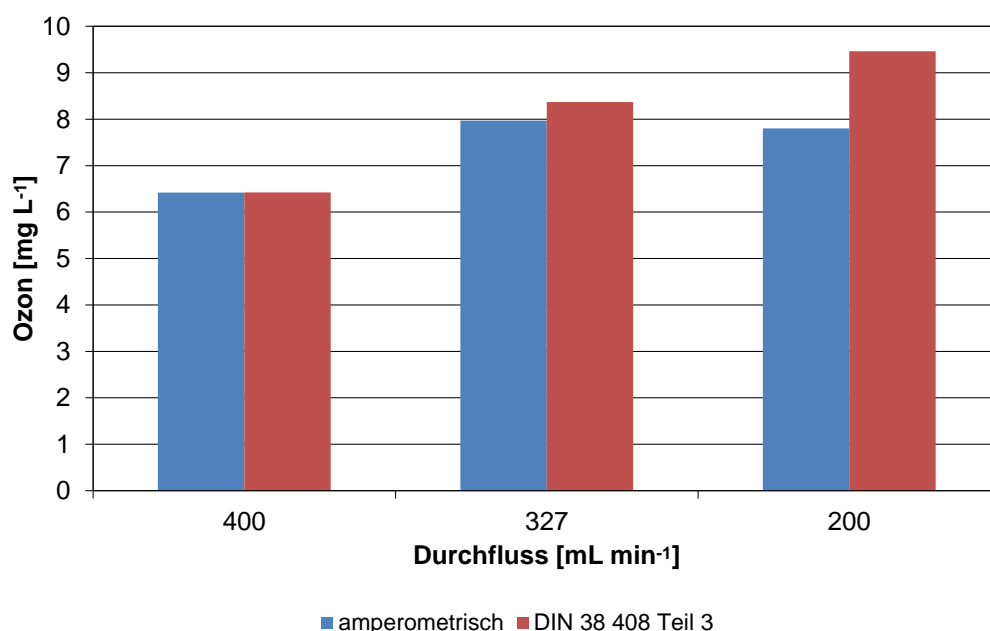


Abbildung 8 Vergleichsmessungen von Ozon mit kontinuierlich amperometrischem Verfahren und titrimetrischer Methode (DIN 38 408-3) bei unterschiedlichem Durchfluss

Wegen der Druckänderungen im Messmedium (z.B. nach einer Messpause) wird die Membrane der amperometrischen Elektrode mechanisch belastet und es kommt zur Bildung von Luftblasen im inneren der Elektrode. Diese Luftblasen verursachen eine fehlerhafte Messung und haben zur Folge, dass eine aufwendige Wartung durchgeführt werden muss. Deswegen ist für amperometrische Sonden die Langzeitstabilität, insbesondere nach einem Messstillstand nur bedingt gegeben.

Neben der Querempfindlichkeit ist die Bestimmung von Ozon auch aufgrund seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften problematisch. Diese Probleme zeigen sich besonders bei diskontinuierlichen Analysenverfahren, da das Ozon während der Probenahme und Probevorbereitung entweder in der Stichprobe chemisch verändert wird oder in die Luft

entweicht. Verstärkt wird dieser Effekt bei Methoden wie z. B. dem Küvettentest, wo der Messbereich so niedrig ist, dass Proben bei Ozonkonzentration über dem Messbereich (in diesem Fall über 2 mg L^{-1}) verdünnt werden müssen (Abbildung 9).

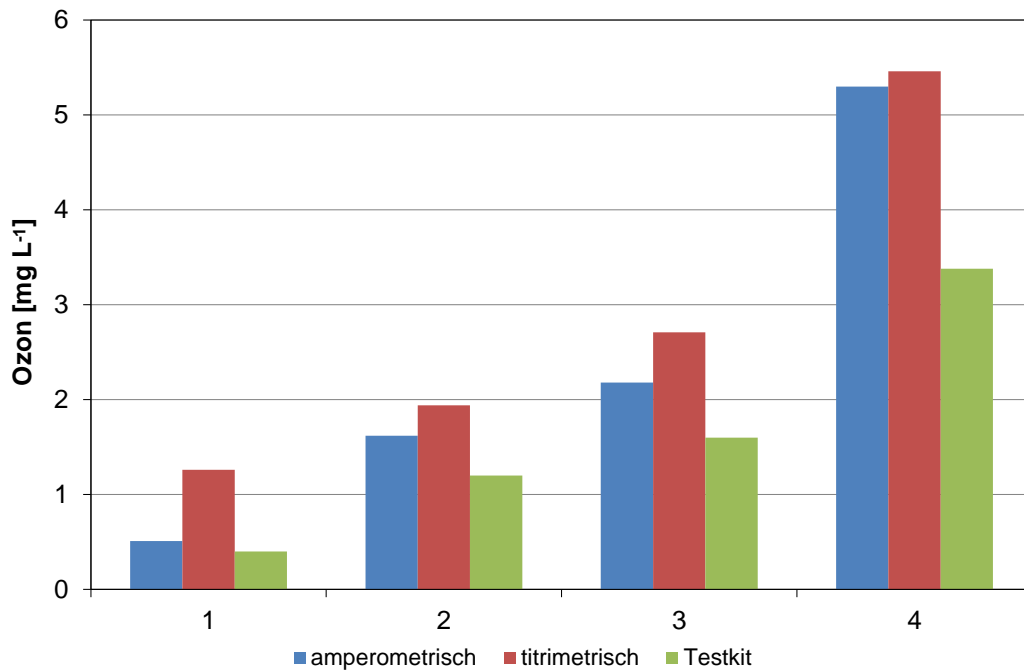


Abbildung 9 Vergleichsmessungen von Ozon mit unterschiedlichen Methoden

Eine richtige und verlässliche Ozonmessung verlangt eine gute Kenntnis über die Bestimmungsmethoden und -durchführung und je nach Einsatzbereich sind dabei Randbedingungen zu klären, in denen die Ozon-Messmethode eingesetzt werden soll.

4 Probenahme und Messkampagnen

Zur Bearbeitung der Fragestellungen wurden vor und nach der Ozonierung die folgenden drei Proben gezogen:

1. Zulauf Pilotanlage (O_3 zu), entspricht dem Ablauf der Kläranlage
2. Ablauf Ozoneintragsbehälter (O_3 ab, R1)
3. Ablauf Behälter 2 (O_3 ab, R2), entspricht dem Ablauf der Pilotanlage

Die Probenahmepunkte sind in Abbildung 10 schematisch dargestellt.

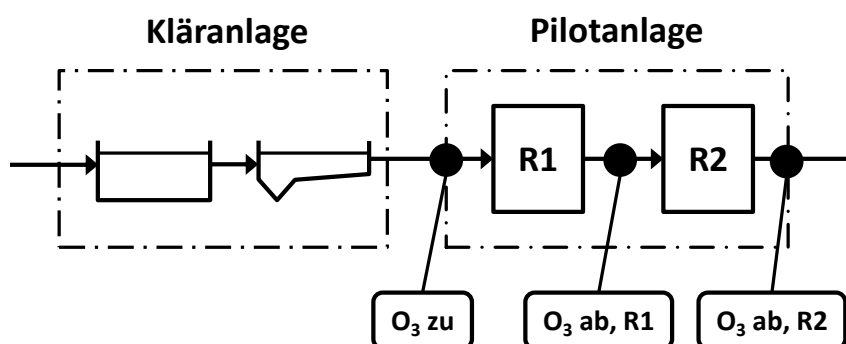


Abbildung 10 Schema der Pilotanlage mit Probenahmepunkten

Es wurden keine Tagesmischproben, sondern Stichproben bezogen. In vorangegangenen Studien (ADEQUAD, 2007) wurde abgeklärt, dass Stichproben für die Beprobung des Kläranlagenablaufes zulässig sind, da Konzentrationsspitzen, die im Kläranlagenzulauf auftreten, aufgrund der hydraulischen Aufenthaltszeit in der Anlage (ca. 20 h) im Ablauf nicht mehr nachgewiesen werden.

Die Probenahme entlang der Probenahmestellen erfolgte zeitversetzt (zwischen 15 und 30 min). Spezifische Informationen zur Probenahme und –aufbereitung für die einzelnen Fragestellungen werden bei der jeweiligen Methodik gegeben.

Tabelle 10 gibt einen Überblick über die bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen durchgeführten Messkampagnen.

Tabelle 10 Untersuchungsprogramm für die einzelnen Messkampagnen

Datum	Kampagne	Z _{spez} g O ₃ g ⁻¹ DOC	Anthropogene Spurenstoffe	Mutagenität	Ökotoxizität	Endokrinologie	Verringerung des Keimgehaltes
25.09.2008	1'	0,87					x
30.09.2008	1	1,08	x		x	x	x ^{IWAG}
24.02.2009	2	0,65	x	x		x	x
14.07.2009	3	0,81	x	x	x	x	x ^{IWAG}
14.12.2009	4	0,62		x			x ^{IWAG}
3.-18.12. 2009	5a-d*	0,65±0,03		x	x**	x	x ^{IWAG}

1' aus organisatorischen Gründen wurden am 25.09.2008 nur Proben für die mikrobiologischen Untersuchungen (Hygiene) gezogen und die Kampagne wurde mit 1' bezeichnet.

* Probenanlieferung für 21d-Tage Fischtest (s. Kap. 7.3.2)

** 21d-Fischtest

IWAG Untersuchung am IWAG

In Tabelle 11 sind die Analysenwerte für ausgewählte konventionelle Abwasserparameter (TOC, DOC, NH₄-N, NO₃-N) im Kläranlagenablauf (O₃ zu), der stündliche Durchsatz der Pilotanlage, die daraus resultierende hydraulische Aufenthaltszeit (HRT) und die Tageszulaufmenge der Kläranlage (00:00 – 24:00) aufgelistet. Letzteres gibt Aufschluss über potentielle Mischwasserereignisse, wie z. B. am 24.02.2009. Die höhere Tageswassermenge am 25.09.2008 ist ebenso auf einen Mischwasserzufluss zurückzuführen, wobei die Zulaufmenge erst nach Beenden der Messkampagne anstieg.

Tabelle 11 Chemische und hydraulische Parameter während der Messkampagnen

Datum	TOC mg L ⁻¹	DOC mg L ⁻¹	NH ₄ -N mg L ⁻¹	NO ₃ -N mg L ⁻¹	Q-zu Pilotanlage m ³ h ⁻¹	HRT min	Q-zu (ARA) m ³ d ⁻¹
25.09.2008	10	8	0,1	10,9	30,5	19,7	722.247
30.09.2008	8	7	0,1	12,4	32,5	18,5	564.327
24.02.2009	8,5	7,6	1,1	3,9	32,5	18,5	871.093
14.07.2009	6,5	5,8	1,4	3,3	35,5	16,9	529.091
14.12.2009	9,1	7,9	0,8	2,8	35,7	16,8	528.320
3.-18.12.2009	9,4 ±0,7	7,8 ±0,5	0,9 ±0,2	4,3 ±1,4	36,9 ±0,5	16,7 ±0,2	591.107 ±196.478

5 Anthropogene Spurenstoffe

Die Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen ist in der derzeitigen Forschungslandschaft das Hauptziel der Anwendung von Ozon für die weitergehende Reinigung von Kläranlagenablauf. In Abhängigkeit der chemischen Eigenschaften und der Reinigungsleistung der Kläranlage werden diese Substanzen während der biologischen Reinigung in unterschiedlichem Ausmaß abgebaut bzw. umgebaut, sind persistent oder werden an den Belebtschlamm adsorbiert, s. Abbildung 1, Kap. 1.

5.1 Fragestellung

Als Grundlage für die Beurteilung einer weitergehenden Aufbereitung von gereinigtem Kläranlagenablauf mit Ozon wurde die Entfernung ausgewählter anthropogener Spurenstoffe bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen untersucht.

5.2 Methodik

Dieses Kapitel umfasst die Auswahl der analysierten Stoffe, die Probenahme und die Berechnungskonvention (Umgang mit Werten unter der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze). Die Analytik wurde vom Umweltbundesamt Wien durchgeführt.

5.2.1 Analytierte Stoffe und Auswahlkriterien

Das Untersuchungsprogramm für die anthropogenen Spurenstoffe umfasste Arzneimittelwirkstoffe, endokrin wirksame Substanzen (Hormone und Xenohormone), Haushalts- und Industriechemikalien (Organozinnverbindungen, Komplexbildner und quarternäre Ammoniumverbindungen) und ein Pflanzenschutzmittel. Die analysierten Substanzen mit Indikation, Abkürzung, CAS-Nummer, Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) sind in Tabelle 12 zusammengefasst.

Die Auswahl der Untersuchungsparameter erfolgte auf Basis des EU-Forschungsprojektes Poseidon (2004) und eines nationalen Forschungsprojektes über die Auswirkungen der Erweiterung der HKA (von Kohlenstoff- auf Stickstoffentfernung) auf die betroffenen Gewässer (ADEQUAD, 2007). Bei den analysierten Substanzen handelt es sich somit zum überwiegenden Teil um Parameter, für die Langzeitinformationen über das Vorkommen im Abwasser bzw. die Entfernung in der biologischen Stufe der HKA vor und nach dem Ausbau auf Stickstoffentfernung zur Verfügung stehen.

Die quarternären Ammoniumverbindungen (QAVs) wurden nur bei Messkampagne 1 und 2 untersucht. Trisphosphate, Naphthalinsulfonate, Benzotriazole, das Röntgenkontrastmittel

Iopromid, die Moschusverbindungen und das Herbizid Diuron wurden nur bei einer Messkampagne analysiert.

Tabelle 12 *Analysierte Substanzen samt Stoffgruppe, Kategorie, Abkürzung, CAS-Nummer, Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG)*

Stoffgruppe	Kategorie/Indikation	Substanzen	Abk	CAS	Einheit	BG	NG
Arzneimittelwirkstoffe	Analgetika	Diclofenac	DCF	15307-86-5	ng/L	20	10
		Ibuprofen	IBP	15687-27-1	ng/L	20	10
	Antibiotika	Erythromycin	ERY	114-07-8	ng/L	20	10
		Roxithromycin	ROX	80214-83-1	ng/L	20	10
		Sulfamethoxazol	SMZ	723-46-6	ng/L	20	10
		Trimethoprim	TMP	738-70-5	ng/L	20	10
	Antiepileptika	Carbamazepin	CBZ	298-46-4	ng/L	2	1
	Lipidsenker	Bezafibrat	BZF	41859-67-0	ng/L	20	10
	Neuroleptika/Tranquilizer	Diazepam	DZP	439-14-5	ng/L	2	1
	Röntgenkontrastmittel	Iopromid	IPM	73334-07-3	ng/L	20	10
Hormone	Natürliches Östrogen	Estradiol	E2	50-28-2	ng/L	2,8/2,4 ^c	1,5/1,2 ^c
		Estriol	E3	50-27-1	ng/L	7,3/6,1 ^c	3,7/3,1 ^c
		Estron	E1	53-16-7	ng/L	1,5/1,1 ^c	0,8/0,56 ^c
	Hormonpräparat	Ethinylestradiol	EE2	57-63-6	ng/L	4,3/3,1 ^c	2,1/1,5 ^c
	Industriechemikalien	Xenohormone (Östrogen)	Bisphenol A	BPA	80-05-7	ng/L	20/15 ^a
4-Nonylphenol techn.			NP	25154-52-3	ng/L	20/30 ^b	10/15 ^b
Nonylphenoldiethoxylat			NP2EO	20427-84-3	ng/L	40	20
Nonylphenolmonoethoxylat			NP1EO	104-35-8	ng/L	60	30
Octylphenol			OP	1806-26-4	ng/L	20/30 ^a	10/15 ^a
Xenohormone (Androgen)		Tetrabutylzinn	-	1461-25-2	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
		Tributylzinn-Kation	TBT	56573-85-4	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
		Triphenylzinn-Kation	TPT	668-34-8	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Zinnorganika		Dibutylzinn-Kation	DBT	1002-53-5	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
		Diphenylzinn-Kation	DPT	1135-99-5	ng/L	0,2/8 ^b	0,1/4 ^b
Komplexbildner		Diethylentriaminpentaacetat	DTPA	14047-41-7	µg/L	5	2,5
		Ethylendiamintetraacetat	EDTA	60-00-4	µg/L	1	0,5
		Nitriooessigsäure	NTA	139-13-9	µg/L	1	0,5
	1,3-Propyldiamintetraacetat	1,3 PDTA	1939-36-2	µg/L	1	0,5	
Körperpflegemittel/ Haushaltschemikalien	polyzyklische Moschusverbindungen	Galaxolid Tonalid	HHCB AHTN	1222-05-5 1506-02-1	ng/L	40 40	20 20
Pflanzenschutzmittel	Herbizid	Diuron	DIU	330-54-1	ng/L	2,9	1,5
Quarternäre Ammoniumverbindungen	Industriechemikalien (kationische Tenside)	Dodecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C12	112-00-5	ng/L	12	5,8
		Tetradecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C14	4574-04-3	ng/L	11	5,7
		Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C16	112-02-7	ng/L	11	5,6
		Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C12	139-07-1	ng/L	17 ^a /11 ^b	8,4 ^a /6 ^b
		Benzyl-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C14	139-08-2	ng/L	11	5,5
		Benzyl-hexadecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C16	122-18-9	ng/L	22	11
		Benzyl-stearyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C18	122-19-0	ng/L	11	5,5
		Didecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C10	7173-51-5	ng/L	78 ^a /11 ^b	39 ^a /6 ^b
		Didodecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C12	3401-74-9	ng/L	11	5,5
		Ditetradecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C14	10108-91-5	ng/L	11	5,4
		Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C16	1812-53-9	ng/L	11	5,4
		Diocetadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C18	107-64-2	ng/L	21	11
		Trisphosphate	Industriechemikalien (Flammschutzmittel)	Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	78-51-3	ng/L
Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP			13674-87-8	ng/L	19	9,3
Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP			115-96-8	ng/L	130	63
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCPP			13674-84-5	ng/L	5,5	2,8
Trikresylphosphat	TKP			1330-78-5	ng/L	7,7	3,8
Triethylphosphat	TEP			78-40-4	ng/L	7,1	3,5
Tri-n-butylphosphat	TBP			126-73-8	126-73-8	84	42
Triphenylphosphat	TPP			115-86-6	ng/L	16	8
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP			78-42-2	ng/L	29	7,9
Naphthalinsulfonsäuren	Industriechemikalien (aromatische Sulfonate)	1,3,6-Naphthalintrisulfonat	1,3,6 NTS	-	µg/L	0,6	0,3
		1,5-Naphthalindisulfonat	1,5 NDS	1655-29-4	µg/L	0,12	0,06
		1,6-Naphthalindisulfonat	1,6 NDS	1655-43-2	µg/L	0,08	0,04
		1-Naphthalinsulfonat	1 NS	85-47-2	µg/L	0,18	0,09
		2,6-Naphthalindisulfonat	2,6 NDS	1655-45-4	µg/L	0,06	0,03
		2-Naphthalinsulfonat	2 NS	120-18-3	µg/L	0,08	0,04
Benzotriazole	Industriechemikalien (Korrosionsschutzmittel)	1H-Benzotriazol	1H-BT	95-14-7	ng/L	15	4,1
		4-Tolyltriazol	4-TT	29878-31-7	ng/L	8,3	2,3
		5-Tolyltriazol	5-TT	136-85-6	ng/L	13	3,5

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

Im Anhang X der Wasserrahmenrichtlinie (RICHTLINIE 2000/60/EG) werden 33 prioritäre Stoffe ausgewiesen. In der EU-Richtlinie 2008/105/EG sind gemäß den Zielen und Bestimmungen der Wasserrahmenrichtlinie (WRRL) für prioritäre Stoffe und bestimmte andere Schadstoffe Umweltqualitätsnormen für Oberflächengewässer festgelegt, um den sogenannten guten chemischen Zustand zu erreichen. Zusätzlich zu den gemeinschaftsrechtlich geregelten Stoffen können Mitgliedsstaaten auf nationaler Ebene Umweltqualitätsnormen festlegen, wie z. B. in Anlage B der österreichischen Qualitätszielverordnung, QZV Chemie OG (BGBl. II Nr. 461/2010).

Im vorliegenden Projekt analysierte Stoffe, deren Vorkommen im Oberflächengewässer über eine Umweltqualitätsnorm gemeinschaftsrechtlich oder national (RICHTLINIE 2008/105/EG; BGBl. II Nr. 461/2010) geregelt werden, sind in Tabelle 13 aufgelistet. Stoffgruppen, wie z. B. Trisphosphate und quarternäre Ammoniumverbindungen fallen in die Gruppe der Schadstoffe, es gibt jedoch noch keine UQN für sie.

Auf EU-Ebene wird derzeit (Jänner 2011) an der Überarbeitung des Anhanges X der WRRL gearbeitet. Als neue Kandidatenstoffe für die Liste der prioritären Stoffe werden u. a. die Hormone 17 α -Ethinylestradiol und 17 β -Estradiol und die Arzneimittelwirkstoffe Diclofenac und Ibuprofen vorgeschlagen. Im März 2011 wurde von der EU-Kommission (2011) eine Kandidatenliste veröffentlicht.

Tabelle 13 Umweltqualitätsnormen ($\mu\text{g L}^{-1}$) für gemeinschaftsrechtlich (RICHTLINIE 2008/105/EG) und in Österreich (BGBl. II Nr. 461/2010) geregelte Schadstoffe, die im Rahmen des Projektes analysiert wurden

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

a nur Binnenoberflächengewässer
b sonstige Oberflächengewässer
* nicht anwendbar

Basierend auf einer Untersuchung des Umweltbundesamtes Wien (Clara *et al.*, 2009) wurden aus der Liste der 33 prioritären Stoffe bzw. Stoffgruppen gemäß WRRL und 47 sonstigen Stoffen bzw. Stoffgruppen, die in der Qualitätszielverordnung QZV Chemie OG (BGBl. II Nr.

96/2006) geregelt sind, 11 Stoffe bzw. Stoffgruppen als relevant für den Ablauf von kommunalen Kläranlagen eingestuft. Von dieser Einteilung betroffene Substanzen, die im gegenständlichen Forschungsprojekt untersucht wurden, sind Diuron, Nonylphenole und Tributylzinnverbindungen aus der Gruppe der prioritären Stoffe, sowie EDTA und NTA aus der Gruppe der sonstigen Stoffe (QZV Chemie OG).

In der Schweiz wurde 2009 ein Vorschlag zur Revision der Gewässerschutzverordnung eingebracht, in der die Entfernung der Indikatorsubstanzen Carbamazepin, Diclofenac, Sulfamethoxazol, Benzotriazol und Mecoprop in Kläranlagen geregelt werden soll. Auch in Deutschland gibt es konkrete Überlegungen Carbamazepin und Diclofenac als Tracersubstanzen für anthropogene Spurenstoffe einzuführen (Neifer, 2010).

5.2.2 Probenahme

Die Proben wurden in 20L-PE-Kanister abgefüllt und die Abläufe der Versuchsreaktoren wurden mit Natriumthiosulfonat ($0,1 \text{ mM L}^{-1}$) versetzt, um Restozon (v. a. im Ablauf des Ozoneintragsbehälters, R1) zu entfernen. Allgemeine Informationen zur Probenahme sind in Kap. 4 dargestellt.

Die unfiltrierten Proben wurden dem Umweltbundesamt Wien zur Analyse überbracht und dort in den qualitätsgesicherten Analysenprozess eingeschleust.

5.2.3 Berechnungskonvention für die Entfernung der anthropogenen Spurenstoffe

Für die Auswertung der Daten hinsichtlich prozentueller Entfernung wurden Einzelmessungen verwendet. Für analytische Nachweise, die im Ablauf der Ozonung (R1 oder R2) unterhalb der Bestimmungs- bzw. Nachweisgrenze waren, wurde die unterschrittene Grenze als Messwert eingesetzt. In der Richtlinie 2009/90/EG (Chemische Analyse) werden für die Mittelwertberechnung herangezogene Messwerte, die unter der Bestimmungsgrenze liegen, auf die Hälfte des Wertes der betreffenden Bestimmungsgrenze gesetzt.

Die hier angewendete Berechnungskonvention entspricht somit einem *Worst-Case-Szenario*. Stoffe, bei denen mit Hilfe dieser Berechnungskonvention eine Mindestentfernung berechnet wurde, sind in Diagrammen und Tabellen in Kap. 5.3.2 mit einem dem Wert vorgesetzten „>“ gekennzeichnet.

5.3 Ergebnisse

In diesem Kapitel werden die Konzentrationen der analysierten anthropogenen Spurenstoffe im Zulauf der Pilotanlage und nach der Ozonung (im Ablauf der in Serie geschalteten Versuchsreaktoren R1 und R2), sowie die daraus folgende Entfernung dargestellt.

5.3.1 Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage

Aufgrund der Bandbreite der untersuchten anthropogenen Spurenstoffe bewegten sich die Konzentrationen im Zulauf Pilotanlage (Kläranlagenablauf) zwischen nicht nachweisbar und $140 \mu\text{g L}^{-1}$, siehe Abbildung 11 und Tabelle 14. Die Abbildung beschränkt sich auf Substanzen, die bei zumindest einer Messkampagne im Konzentrationsbereich über 10 ng L^{-1} vorkommen.

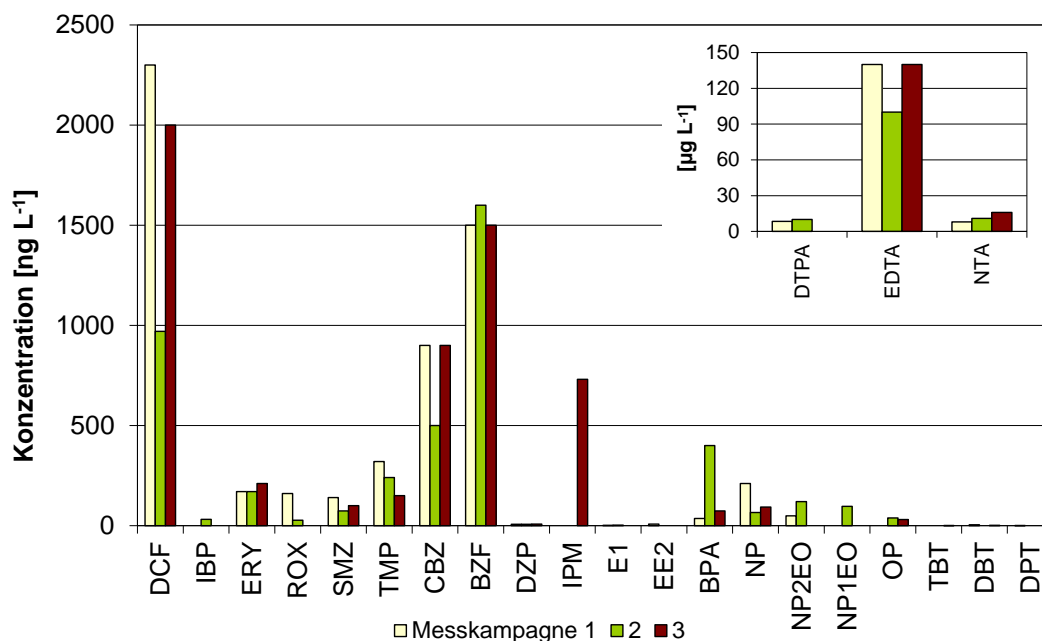


Abbildung 11 Anthropogene Spurenstoffe mit Konzentrationen $> 10 \text{ ng L}^{-1}$ im Zulauf der Pilotanlage

Die Arzneimittelwirkstoffe BZF, CBZ und DCF weisen mit bis zu $2,3 \mu\text{g L}^{-1}$ die höchsten Konzentrationen auf. BZF, der wichtigste Vertreter der Lipidsenker, wird während der biologischen Reinigung nach Stand der Technik i. d. R. gut abgebaut, wobei die Entfernung in Zusammenhang mit der Reinigungsleistung steht (Clara *et al.*, 2005). DCF und CBZ werden in Kläranlagen kaum bis gar nicht entfernt (Clara *et al.*, 2005). Dies ist mit ein Grund, warum diese beiden Substanzen in der Schweiz als Indikatormoleküle vorgeschlagen wurden. Aufgrund der schlechten Entfernung in Kläranlagen und des rein anthropogenen Ursprungs stellt CBZ einen Nachweisparameter für die Einleitung von Abwasser dar und wird als anthropogener Marker diskutiert (Clara *et al.*, 2004; Schramm *et al.*, 2006). Eine weitere relevante Gruppe der Arzneimittelwirkstoffe umfasst die Antibiotika ERY, ROX, SMX und TMP. In einer Studie des Umweltbundesamtes Wien zum Vorkommen von Antibiotika im Grundwasser (Clara *et al.*, 2010a) wird der üblicherweise in Abwasserproben (Kläranlagenablauf) vorgefundene Konzentrationsbereich um 100 ng L^{-1} angegeben, was in etwa den analysierten Konzentrationen entspricht.

Tabelle 14 Konzentrationen der analysierten Spurenstoffe im Zulauf zur Pilotanlage

Substanzen	Abk	Einheit	Kampagne 1	2	3
Diclofenac	DCF	ng/L	2300	970	2000
Ibuprofen	IBP	ng/L	<10	31	<20
Erythromycin	ERY	ng/L	170	170	210
Roxithromycin	ROX	ng/L	160	27	<20
Sulfamethoxazol	SMZ	ng/L	140	73	100
Trimethoprim	TMP	ng/L	320	240	150
Carbamazepin	CBZ	ng/L	900	500	900
Bezafibrat	BZF	ng/L	1500	1600	1500
Diazepam	DZP	ng/L	7	6,8	7,1
Iopromid	IPM	ng/L	n.a.	n.a.	730
Estradiol	E2	ng/L	<1,5	<1,5	<1,2
Estriol	E3	ng/L	<3,7	<7,3	<3,1
Estron	E1	ng/L	1,6	2	<1,1
Ethinylestradiol	EE2	ng/L	7,4	<4,3	<1,5
Bisphenol A	BPA	ng/L	36	400	73
4-Nonylphenol techn.	NP	ng/L	210	65	93
Nonylphenoldiethoxylat	NP2EO	ng/L	49	120	<40
Nonylphenolmonoethoxylat	NP1EO	ng/L	<30	96	<60
Octylphenol	OP	ng/L	<15	38	30
Tetrabutylzinn	-	ng/L	<0,1	<4	<0,1
Tributylzinn-Kation	TBT	ng/L	<0,2	<4	0,32
Triphenylzinn-Kation	TPT	ng/L	<0,1	<4	<0,1
Dibutylzinn-Kation	DBT	ng/L	3,8	<4	1,3
Diphenylzinn-Kation	DPT	ng/L	0,4	<4	<0,1
Diethylentriaminpentaacetat*	DTPA	µg/L	8,4	10	<5
Ethylendiamintetraacetat*	EDTA	µg/L	140	100	140
Nitriloessigsäure*	NTA	µg/L	8	11	16
1,3-Propylendiamintetraacetat*	1,3 PDTA	µg/L	<0,5	<0,5	<0,5
Galaxolid	HHCB	ng/L	n.a.	n.a.	1200
Tonalid	AHTN	ng/L	n.a.	n.a.	170
Diuron	DIU	ng/L	n.a.	n.a.	49
Dodecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C12	ng/L	<5,8	<5,8	n.a.
Tetradecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C14	ng/L	<5,7	<5,7	n.a.
Hexadecyltrimethylammoniumchlorid	ATAC-C16	ng/L	<5,6	24	n.a.
Benzyl-dodecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C12	ng/L	<8,4	<11	n.a.
Benzyl-tetradecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C14	ng/L	<5,5	<11	n.a.
Benzyl-hexadecyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C16	ng/L	<11	<11	n.a.
Benzyl-stearyl-dimethylammoniumchlorid	BAC-C18	ng/L	<5,5	<5,5	n.a.
Didecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C10	ng/L	<39	32	n.a.
Didodecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C12	ng/L	<5,5	<5,5	n.a.
Ditetradecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C14	ng/L	<5,4	<5,4	n.a.
Dihexadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C16	ng/L	<5,4	<5,4	n.a.
Di-octadecyl-dimethylammoniumchlorid	DDAC-C18	ng/L	<11	<21	n.a.
Tris(2-butoxyethyl)-phosphat	TBoEP	ng/L	19	n.a.	n.a.
Tris(dichlorpropyl)-phosphat	TDCPP	ng/L	120	n.a.	n.a.
Tris(2-chlorethyl)-phosphat	TCEP	ng/L	<63	n.a.	n.a.
Tris(2-chlorisopropyl)-phosphat	TCEPP	ng/L	94	n.a.	n.a.
Trikresylphosphat	TKP	ng/L	<3,8	n.a.	n.a.
Triethylphosphat	TEP	ng/L	57	n.a.	n.a.
Tri-n-butylphosphat	TBP	ng/L	330	n.a.	n.a.
Triphenylphosphat	TPP	ng/L	<8	n.a.	n.a.
Tris(2-ethylhexyl)phosphat	TEHP	ng/L	<7,9	n.a.	n.a.
1,3,6-Naphthalintrisulfonat	1,3,6 NTS	µg/L	<0,3	n.a.	n.a.
1,5-Naphthalindisulfonat	1,5 NDS	µg/L	0,18	n.a.	n.a.
1,6-Naphthalindisulfonat	1,6 NDS	µg/L	0,52	n.a.	n.a.
1-Naphthalinsulfonat	1 NS	µg/L	<0,09	n.a.	n.a.
2,6-Naphthalindisulfonat	2,6 NDS	µg/L	0,1	n.a.	n.a.
2-Naphthalinsulfonat	2 NS	µg/L	0,64	n.a.	n.a.
1H-Benzotriazol	1H-BT	ng/L	6400	n.a.	n.a.
4-Tolyltriazol	4-TT	ng/L	3000	n.a.	n.a.
5-Tolyltriazol	5-TT	ng/L	3300	n.a.	n.a.

Die Konzentrationen der natürlichen Östrogene und EE2 liegen mehrheitlich unter der BG bzw. NG, was auf die gute Reinigungsleistung der HKA (hohes Schlammalter; Nitrifikation, Denitrifikation) zurückzuführen ist. Die Xenohormone BPA, NP, OP und Nonylphenoethoxylate (NP1EO, NP2EO) aus der Gruppe der Industriechemikalien hingegen weisen höhere Konzentrationen auf.

Die höchsten Konzentrationen im Kläranlagenablauf (8 bis 140 $\mu\text{g L}^{-1}$) werden bei den Komplexbildnern DTPA, EDTA und NTA nachgewiesen, s. Abbildung 11.

Die quarternären Ammoniumverbindungen wurden während der ersten beiden Messkampagnen analysiert. Mit Ausnahme von zwei Messwerten sind sie nicht nachweisbar bzw. nicht quantifizierbar, s. Tabelle 14. Dies ist vergleichbar mit früheren Messungen im Ablauf der HKA (ADEQUAD, 2007). Generell werden QAVs in Kläranlagen gut entfernt, wobei der Großteil der entfernten Substanzen an den Klärschlamm adsorbiert wird (Uhl *et al.*, 2005). Trisphosphate sind mit Ausnahme von chlorierten Vertretern in Kläranlagen in unterschiedlichem Ausmaß biologisch abbaubar (Clara *et al.*, 2010b), wobei bei den gegenständlichen Untersuchungen ungefähr die Hälfte der Messwerte unter der Nachweisgrenze liegen, s. Tabelle 14. Die analysierten Konzentrationen der Naphthalinsulfonate liegen unter 1 $\mu\text{g L}^{-1}$ (Tabelle 14). Naphthalinmonosulfonate sind i. d. R. gut biologisch abbaubar, die Abbaubarkeit von Naphthalindisulfonaten hängt stark von den jeweiligen Isomeren ab (Stüber, 2005). Da Benzotriazole nicht vollständig biologisch abbaubar sind (Giger *et al.*, 2006), sind sie in Kläranlagenabläufen generell im Bereich von mehreren $\mu\text{g L}^{-1}$ zu finden und weisen bei der Einzeluntersuchung Konzentrationen zwischen 6,4 und 3 $\mu\text{g L}^{-1}$ auf (Tabelle 14).

5.3.2 Entfernung anthropogener Spurenstoffe in der Pilotanlage

Die Konzentrationen in den Abläufen der beiden Versuchsreaktoren (R1, R2) und die daraus resultierende Elimination im Ozoneintragsbehälter (R1) bzw. in der Pilotanlage (R1+2) sind in Tabelle 15 aufgelistet. Lt. Berechnungskonvention (Kap. 5.2.3) wurde für Stoffe, deren Konzentrationen im ozonierten Ablauf (R1 oder R2) die BG bzw. NG unterschritten, eine Mindestentfernung berechnet, die in der Tabelle und den Diagrammen mit „>“ gekennzeichnet ist. Bei Zulaufkonzentrationen unter der BG bzw. NG konnte kein Entfernungsgrad berechnet werden.

Tabelle 15 Konzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren und prozentuelle Entfernung im Ozoneintragsbehälters (R1) und der gesamten Pilotanlage (R1+2)

Substanzen	0,65 g O ₃ g ⁻¹ DOC				0,81 g O ₃ g ⁻¹ DOC				1,08 g O ₃ g ⁻¹ DOC					
	R1		R2		R1		R1+2		R1		R2		R1 R1+2	
	ng L ⁻¹		%		ng L ⁻¹		%		ng L ⁻¹		%			
Diclofenac	25	<10	97	>99	<10	<10	>99,5	>99,5	<20	<10	>99,1	>99,6		
Ibuprofen	<20	<20	>36	>36	<20	<10			<10	<10				
Erythromycin	<20	<20	>88	>88	<10	<10	>95	>95	52	40	69,4	76		
Roxithromycin	<10	<10	>63	>63	<10	<10			<10	<10	>93,8	>94		
Sulfamethoxazol	<10	<10	>86	>86	<10	<10	>90	>90	<10	<10	>92,9	>93		
Trimethoprim	<10	<10	>96	>96	<10	<10	>93	>93	<10	<10	>96,9	>97		
Carbamazepin	2,1	<2	99,6	>99,6	5,4	3,8	99	99,6	<1	<1	>99,9	>99,9		
Bezafibrat	510	310	68	81	330	360	78	76	250	200	83,3	87		
Diazepam	2,4	2,8	65	59	3	3,6	58	49	<2	<2	>71,4	>71		
Iopromid	n.a.	n.a.			230	310	68	58	n.a.	n.a.				
Estradiol	<1,5	<1,5			<1,2	<1,2			<1,5	<1,5				
Estriol	<3,7	<3,7			<3,1	<3,1			<3,7	<3,7				
Estron	<0,8	<0,8	>60	>60	<0,56	<0,56			<0,8	<0,8	>50	>50		
Ethinylestradiol	<2,1	<2,1			<1,5	<1,5			<2,1	<2,1	>72	>72		
Bisphenol A	<10	<10	>98	>98	<10	<10	>86	>86	<7,5	<15	>79	>58		
4-Nonylphenol techn.	<30	32	>54	51	64	48	31	48	100	110	52,4	48		
NP1EO	47	43	61	64	<40	<20			69	89	-40,8	-82		
NP2EO	<60	<60	>38	>38	<60	<30			<30	<30				
Octylphenol	<20	<20	>47	>47	36	34	-20	-13	<15	<15				
Tetrabutylzinn	<4	<4			<0,1	<0,1			<0,1	<0,1				
Tributylzinn-Kation	<4	<4			<0,2	<0,1	>38	>69	<0,1	<0,1				
Triphenylzinn-Kation	<4	<4			<0,1	<0,1			<0,1	<0,1				
Dibutylzinn-Kation	<4	<4			0,98	0,69	25	47	1,8	26	52,6	-584**		
Diphenylzinn-Kation	<4	<4			<0,1	<0,1			0,24	<0,2	40,0	>50		
DPTA*	<5	<5	>50	>50	<2,5	<5			<2,5	<2,5	>70	>70		
EDTA*	67	71	33	29	87	98	38	30	83	66	40,7	53		
NTA*	3,7	9,9	66	10	16	15	0	6	10	4,6	-25	43		
1,3-PDTA*	<0,5	<0,5			<0,5	<0,5			<0,5	<0,5				
Galaxolid	n.a.	n.a.			270	300	78	75	n.a.	n.a.				
Tonalid	n.a.	n.a.			61	74	64	56	n.a.	n.a.				
Diuron	n.a.	n.a.			11	10	78	80	n.a.	n.a.				
ATAC-C12	<5,8	<5,8							<5,8	13				
ATAC-C14	<5,7	<5,7							<5,7	86				
ATAC-C16	34	43	-42	-79					<5,6	80				
BAC-C12	<11	<6							<8,4	29				
BAC-C14	12	13							<5,5	<11				
BAC-C16	<11	<11							<11	<11				
BAC-C18	<5,5	<5,5							<5,5	<5,5				
DDAC-C10	46	38	-44	-19					<39	<78				
DDAC-C12	<5,5	<5,5							<5,5	<5,5				
DDAC-C14	<5,4	<5,4							<5,4	<5,4				
DDAC-C16	<5,4	<5,4							<5,4	<5,4				
DDAC-C18	28	24							<11	<21				
TBoEP									17	27	11	-42**		
TDCPP									130	120	-8	0		
TCEP									<63	<63				
TCPP									110	110	-17	-17**		
TKP									<3,8	<3,8				
TEP									66	69	-16	-21**		
TBP									130	97	61	71		
TPP									<16	<16				
TEHP									<7,9	<7,9				
1,3,6 NTS*									<0,3	<0,3				
1,5 NDS*									<0,06	<0,06	>67	>67		
1,6 NDS*									0,1	0,12	81	77		
1 NS*									<0,09	<0,09				
2,6 NDS*									<0,03	<0,03	>70	>70		
2 NS*									0,08	0,09	87	86		
1H-BT									1200	1100	81	83		
4-TT									230	210	92	93		
5-TT									300	270	91	92		

* Konzentrationen in µg L⁻¹; Daten im Zulauf zur Pilotanlage, s. Tabelle 14

** Hypothese: Rücklösung aus Material (Weichmacher)

Bei der ersten Messkampagne (1,08 g O₃ g⁻¹ DOC) wurde der Ablauf der Pilotanlage (Ablauf R2) über eine Kunststoffleitung beprobt, die dazu diente, einen Teilstrom des ozonierten Ablaufs zur Ozonsonde zu leiten. Die Messwerte bestimmter Stoffe, die u. a. als Weichmacher eingesetzt werden, wie z. B. Bisphenol A, Dibutylzinnverbindungen, ausgewählte Trisphosphate, zeigten, dass es zu einer Rücklösung dieser Substanzen aus dem Kunststoff kam. In manchen Fällen führte dies sogar soweit, dass die Konzentrationen im Ablauf jene im Zulauf zur Pilotanlage überschritten, was zu negativen Entfernungen führte (** in Tabelle 15). Bei den folgenden Messkampagnen (2 und 3) wurde diese Kunststoffleitung nicht mehr zur Probenahme verwendet, stattdessen wurden die Proben direkt aus dem zweiten, voll durchmischten Behälter entnommen.

In Abbildung 12 ist die Entfernung der analysierten Arzneimittelwirkstoffe und der Hormone, sowie östrogen wirksamen Industriechemikalien (BPA und Alkylphenole) in Abhängigkeit der spezifischen Ozonzehrung grafisch dargestellt. Zum Großteil handelt es sich dabei um eine Mindestentfernung, d. h. die Substanzen wurden bis unter die BG bzw. NG eliminiert.

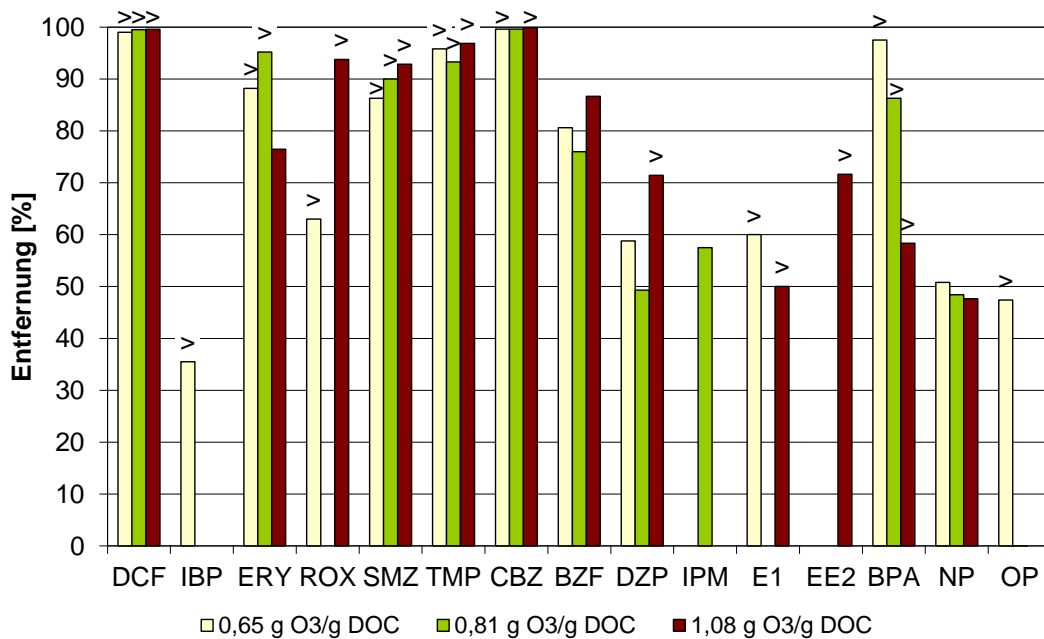


Abbildung 12 Entfernung der untersuchten Arzneimittelwirkstoffe und östrogen wirksamen Substanzen (> ...Mindestentfernung)

Die anthropogenen Spurenstoffe werden in unterschiedlichem Ausmaß entfernt, wobei die Entfernung relativ gut mit ihrer Affinität zu Ozon, den Reaktionskonstanten k_{O_3} , übereinstimmt. Somit werden Bezafibrat und Diazepam mit k_{O_3} von 590 bzw. $0,75 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Huber *et al.*, 2003) aufgrund ihrer im Vergleich zu den anderen Arzneimittelwirkstoffen niedrigeren k_{O_3} (Tabelle 4) weniger stark oxidiert. Dasselbe gilt für Ibuprofen und Iopromid, wobei letzteres auch von OH-

Radikalen langsam oxidiert wird (Tabelle 4). Eine Veröffentlichung von Zimmermann *et al.* (2011) bestätigt, dass mit Hilfe von k_{O_3} und k_{OH} eine Abschätzung der Entfernung möglich ist.

Für die quarternären Ammoniumverbindungen kann mit Ausnahme von zwei Messwerten keine Entfernung berechnet werden, da die Zulaufkonzentrationen unter den BG bzw. NG sind. Teilweise werden nach der Ozonierung höhere Konzentrationen als im Zulauf der Pilotanlage ermittelt, was auch hier zu negativen Entfernungen führt. Die Gründe dafür sind noch nicht geklärt, die oben angesprochenen Materialrücklösungen können aber ausgeschlossen werden. Für die oxidative Entfernung von Trisphosphaten stellte Nöthe (2009) eine geringe Entfernung fest. In einer weiteren Studie konnten Fahlenkamp *et al.* (2006) für TBP eine Elimination feststellen, was mit dem Ergebnis dieser Pilotversuche übereinstimmt. Die Gruppe der Naphthalinsulfonate wird im Mittel zu ca. 80 % entfernt. Die analysierten Benzotriazole werden während der Ozonierung größtenteils (>80 bzw. 90 %) oxidiert, was auf die aktivierten Aromate als Angriffspunkt für Ozon zurückgeführt werden kann (Tabelle 4). Beim Pilotversuch in Regensdorf wurden bei einer spezifischen Ozondosis von $0,6 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ ca. 80 % Entfernung für 1H-Benzotriazol ermittelt (Abegglen *et al.*, 2009).

Vergleicht man die Ablaufkonzentrationen der beiden in Serie durchflossenen Versuchsbehälter R1 und R2, so liegen diese i. d. R. in derselben Größenordnung, s. Tabelle 15. Für die analysierten Stoffe heißt dies, dass bei einer hydraulischen Aufenthaltszeit im Ozoneintragsbehälter von ca. 8 bis 10 min i. d. R. eine prozentuelle Entfernung in derselben Größenordnung erreicht wird, wie bei der doppelten hydraulischen Aufenthaltszeit in der gesamten Pilotanlage (ca. 16-20 min), was auch aufgrund der Reaktionskinetik der analysierten Substanzen zu erwarten ist (Huber *et al.*, 2005). BPA und DBT bilden bei $1,08 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (Messkampagne 1) eine Ausnahme, was auf das Material der Probenahmeleitung für den Ablauf der Versuchsanlage zurückzuführen ist.

Da für die Untersuchung der anthropogenen Spurenstoffe pro Einstellung nur eine Kampagne durchgeführt wurde, ergeben sich z. T. analytische Unschärfen, wie z. B. ein Rückgang der Entfernung mit zunehmender spezifischer Ozonzehrung. Abgesehen davon sind die Ergebnisse durch die Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen abgesichert. Tabelle 16 zeigt einen Vergleich der Ergebnisse der vorliegenden Studie mit Pilotversuchen, die in Berlin (Bahr *et al.*, 2007) und in Regensdorf (Abegglen *et al.*, 2009) durchgeführt wurden.

Tabelle 16 Vergleich der Entfernung anthropogener Spurenstoffe bei Pilotversuchen in Wien (Ö), Berlin (D; Bahr et al., 2007) und Regensdorf (CH; Abegglen et al., 2009) bei ähnlichen spezifischen Ozonzehrungen bzw. -dosen

Substanzen	Entfernung in %					
	0,65 g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,5 g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,62 g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,81 g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,8 g O ₃ g ⁻¹ DOC	0,79 g O ₃ g ⁻¹ DOC
	Ö	D	CH	Ö	D	CH
Diclofenac	>99*	>99*	100	>99*	>99*	100
Ibuprofen	>36*	40	22			
Erythromycin	>88*		65	>95*		
Roxithromycin	>63*		80			
Sulfamethoxazol	>86*		96	>90*		99
Trimethoprim	>96*		98	>93*		98
Carbamazepin	>99*	>99*	100	>99*	>99*	100
Bezafibrat	81	63	71	76	94	85
Iopromid		33	24	58	50	38
Bisphenol A	>98*		65	>86*		
Diuron			74	80		

*unter BG bzw. NG

5.4 Synopsis

Die analysierten anthropogenen Spurenstoffe werden in Abhängigkeit ihrer Reaktionskonstanten mit Ozon entfernt. Es besteht dabei kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Reaktoren bei einer Aufenthaltszeit von 16-20 min. Trotzdem ist der 2. Reaktor als Sicherheitspuffer notwendig, s. Ergebnisse Kap. 6.3.

6 Mutagenität

Siegfried Knasmüller, Franziska Ferk, Miroslav Mišík

Die Gentoxizität oder Mutagenität bezeichnet eine Veränderung der DNA (Gen-Mutation) bzw. eine DNA-Schädigung infolge chemischer (synthetisch oder natürlich vorkommender) Verbindungen (Eisenbrand *et al.*, 2005). Die Einwirkung von gentoxischen Substanzen geht meist mit negativen biologischen Effekten einher, was beim Menschen zu vererbaren Mutationen, Krebsentstehung und embryonalen Fehlbildungen, in Ökosystemen zu einer Beeinträchtigung der Vitalität und folglich zu einer Verringerung der ökologischen Vielfalt führen kann (Grummt *et al.*, 2004). Um die mutagene Wirkung eines Stoffes bzw. Stoffgemisches festzustellen, wird üblicherweise eine Testbatterie eingesetzt. Die angewendeten Gentoxizitätstests zeichnen sich durch Sensitivität gegenüber unterschiedlichen Substanzen bzw. Stoffgruppen aus und ergänzen einander.

Da es sich bei der Ozonierung von Kläranlagenablauf um keine vollständige Oxidation (Mineralisierung) handelt, wird eine Vielzahl von unspezifischen Oxidationsnebenprodukten bzw. Transformationsprodukten gebildet. Neben der Bildung von Oxidationsnebenprodukten der Abwassermatrix, wie z. B. Aldehyden, Alkoholen, Carboxylsäuren und Ketonen oder Bromat (von Gunten, 2003), werden Transformationsprodukte von anthropogenen Spurenstoffen gebildet. Einige der Transformationsprodukte wurden von anderen Forschungsgruppen identifiziert, es herrscht jedoch noch größtenteils Unklarheit über die Toxizität der einzelnen Verbindungen bzw. über mögliche Mischtoxizitäten. Da es sich bei der Diskussion der Bildung von Nebenprodukten um ein zentrales Argumente gegen die Ozonierung handelt, stellen diese Untersuchungen einen wesentlichen Aspekt der zweiten Phase des Forschungsprojektes dar.

6.1 Fragestellung

Die Bildung von Nebenprodukten mit potentiell mutagener Wirkung auf den Menschen wurde im gegenständlichen Projekt über standardisierte Gentoxizitätstests, wie sie für klinische Tests und die Chemikalienzulassung (REACH) verwendet werden, erfasst, da biologische Testbatterien im Gegensatz zur Einzelstoffanalytik die Möglichkeit bieten, die Wirkung komplexer Stoffgemische zu untersuchen.

Im Rahmen des Projektes galt es mit standardisierten Tests, festzustellen, ob die Ozonierung von Kläranlagenablauf zu einem Anstieg der Gentoxizität führt, was auf die Bildung gentoxischer Substanzen während der Ozonierung schließen lässt.

6.2 Methodik

Zum Einsatz kamen für die Untersuchung von Wasser etablierte Gentoxizitätstests.

Die Gentoxizität wurde auf drei unterschiedlichen trophischen Niveaus untersucht:

1. Bakterienzellen: *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest (Ames-Test)
2. Pflanzenzellen: Mikrokerntest mit *Allium cepa*
3. Säugetier(Rattenleber-)zellen: Einzelzellgelelektrophorese (Comet-Assay)

Die Wirkmechanismen der Tests werden in den folgenden Kapiteln kurz beschrieben, detaillierte Materialien und Methodik finden sich in Mišík *et al.*, 2011.

Die Mutagenität wurde während vier Kampagnen untersucht, wobei nicht immer alle Tests zum Einsatz kamen (Tabelle 17).

Tabelle 17 Probenahmeplan für die Mutagenitätstests

Datum	$z_{\text{spez}} \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$	Ames-Test	Mikrokerntest	Comet-Assay	Blue Rayon
24.02.2009	0,65	x	x	x	
14.07.2009	0,81	x ^{a1}	x	x	
14.12.2009	0,62	x ^{a2}		x	
18.12.2009	0,61	x ^b			x ^b

a aufkonzentrierte Proben (a1... 2.000-fach; a2... 6.666-fach)

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

6.2.1 Analysierte Proben

Für den Ames-Test, den Mikrokerntest und den Comet-Assay wurden der Zulauf und der Ablauf der beiden Versuchsreaktoren beprobt. Da der Ablauf des Ozoneintragsbehälters (R1) noch Ozon enthielt, wurde die Probe 5 bis 10 min belüftet (Aquariumbelüfter) um das Ozon zu stripfen. Dasselbe Prinzip wurde beim Ablauf der Pilotanlage angewendet. Alternativ wurde bei der 1. Kampagne Natriumthiosulfat dosiert ($0,1 \text{ mM L}^{-1}$), wobei sich die Ergebnisse mit Natriumthiosulfat nicht signifikant von den Ergebnissen der gestrippten Proben unterschieden. Die Werte von Na-Thiosulfat sind nicht im Ergebniskapitel dargestellt. Bei den weiteren Messkampagnen wurde das Ozon gestrippt.

6.2.2 *Salmonella typhimurium*-Rückmutationstest (Ames-Test)

Bei diesem Test handelt es sich um einen standardisierten, weltweit am häufigsten eingesetzten Mutagenitätstest. Eine Hauptanwendung findet der Test in der Pharmaforschung. Er wurde nach seinem Erfinder Bruce Ames benannt (Eisenbrand *et al.*, 2005).

Der Ames-Test ist ein echter Mutationstest, d. h. es werden bereits manifeste Mutationen nachgewiesen (Grummt *et al.*, 2004). Die Feststellung einer gentoxischen Wirkung beruht auf der Detektion von Rückmutationen verschiedener Stämme von *Salmonella typhimurium* (TA98,

TA100, TA102, TA1537, YG1024), die auf unterschiedliche Klassen von Mutagenen ansprechen. Die untersuchten Stämme haben durch Mutation die Fähigkeit verloren, selbständig die Aminosäure Histidin zu synthetisieren (his^-). Außerdem weisen sie, je nach eingesetztem Stamm, weitere Mutationen, wie z. B. eine erhöhte Durchlässigkeit der Zellmembran oder das Fehlen eines Enzymsystems, das bestimmte DNA-Schäden repariert, auf. Durch Einwirkung von mutagenen Substanzen kommt es durch Basensubstitution oder Rasterschubmutation zur Bildung von sogenannten revertanten Zellen, die wiederum Histidin synthetisieren können (his^+). Je nach Mutationsereignis können Rückschlüsse auf potentiell verursachende Substanzklassen gezogen werden. Zusätzlich kann durch die Zugabe eines Leberextraktes aus Rattenleber (Aktivierungsmix S9) die Aktivierung von indirekten Mutagenen im Metabolismus von Säugetieren nachgestellt werden (Grummt *et al.*, 2004).

Die Proben wurden jeweils mit und ohne die Zugabe dieses Enzymkomplexes (S9) untersucht um sowohl Stoffe, die direkt wirken, als auch solche, die einer Aktivierung bedürfen, zu verfolgen.

Der Test wurde als Platteninkorporationstest durchgeführt, s. Abbildung 13. Die untersuchten Bakterienstämme werden mit Weichagar, optional Aktivierungsmix (S9) und der Probe vermischt und auf die Petrischale mit selektivem, histidinarmem Nährboden gegeben. Die Platten werden 48 h lang bei 37°C im Dunklen inkubiert, danach werden die revertanten Zellen (Bakterienkolonien) manuell ausgezählt.

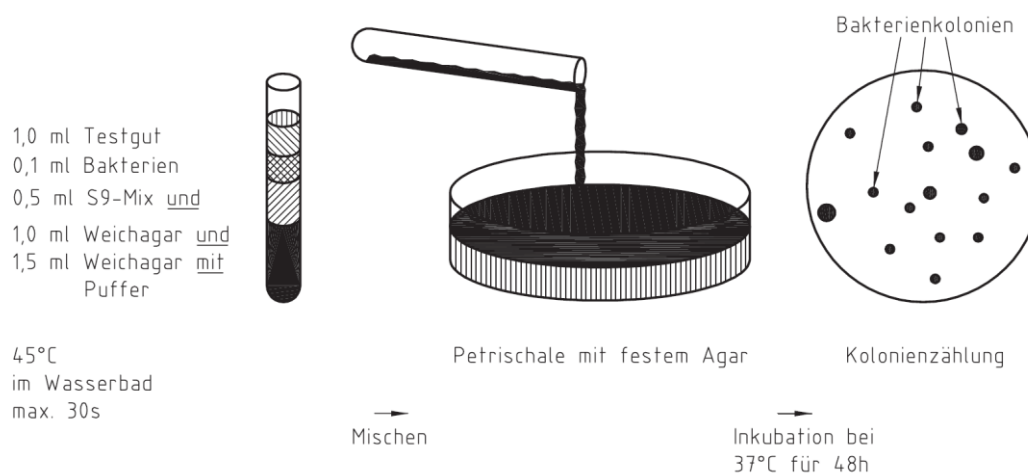


Abbildung 13 Schematischer Ablauf des Ames-Tests (DIN 38415-4)

Bei der ersten Kampagne wurden die Proben ohne Anreicherung getestet. Aufgrund der negativen Befunde wurden die Proben bei den folgenden Messkampagnen über Festphasenextraktion angereichert, um eine Veränderung der Proben (Anstieg der Mutagenität) nach der Ozonierung feststellen zu können. Eine weitere Methode zur Anreicherung der Proben wurde im Dezember 2009 getestet. Dabei wurden je 8 Portionen (à 0,5 g) Blue Rayon als

Adsorbens für 24 Stunden dem Zu- und Ablauf der Pilotanlage exponiert. Das Adsorbens wurde extrahiert und im Ames-Test untersucht.

6.2.3 Mikrokerntest mit *Allium cepa*

Der Mikrokerntest, auch Mikronukleustest genannt, findet in der Untersuchung von gentoxischen Effekten kontaminierter Wässer häufig Anwendung. Er wird mit teilungsfähigen eukaryotischen Zellen durchgeführt.

Die Bestimmung eines gentoxischen Effektes beruht auf der vermehrten Bildung von Mikrokerneln. Mikrokernel stellen chromatinhaltige Strukturen im Zytoplasma dar, die während der Zellteilung aufgrund von Chromosomenschädigung (Chromosomenbruch bzw. -verlust) durch die Einwirkung gentoxischer Agentien gebildet werden (Grummt *et al.*, 2004).

Im gegenständlichen Projekt wurde die Mikrokernelhäufigkeit in Tochterzellen von primären Meristemzellen der *Allium cepa* (Küchenzwiebel) untersucht.

Zusätzlich zum Mikrokerntest wurde der Mitoseindex (Zellteilungsindex; Verhältnis der sich teilenden Zellen zur Gesamtzellzahl) bestimmt. Dieser gibt Aufschluss über mögliche Einflüsse der untersuchten Proben auf die Zellteilung.

6.2.4 Comet-Assay (Einzelzellgelelektrophorese)

Der Comet-Assay ist ein Indikatorrest, d. h. im Gegensatz zum Mutationstest werden Schädigungen der molekularen DNA-Struktur, die in weiterer Folge zu Mutationen führen können, nachgewiesen. Der Test wird häufig zur Bestimmung der Gentoxizität im aquatischen Milieu angewendet (Grummt *et al.*, 2004). Wie beim Mikrokerntest wird mit eukaryotischen Zellen, im gegenständlichen Projekt mit primären Rattenleberzellen, gearbeitet. Als Endpunkte fungieren Einzel- und Doppelstrangbrüche, sowie zu Strangbrüchen konvertierte alkalische oder abasische Stellen. Die Einzelzellen werden lysiert und die DNA wird freigesetzt, elektrophoretisch bei $\text{pH} > 13$ aufgetrennt und mit Fluoreszenzfarbstoffen angefärbt. Während der Einzelzellgelelektrophorese wird das unterschiedliche Migrationsverhalten von geschädigter und ungeschädigter DNA aufgezeichnet. Während intakte DNA im elektrischen Feld nicht bzw. kaum wandert (runder Kernbereich bleibt größtenteils erhalten), wandert geschädigte DNA und wird kometenförmig in die Länge gezogen (Abbildung 14), was dem Test den Namen „Comet-Assay“ gibt.

Während der Beprobung am 14.12.2010 wurde die Dosis-Wirkungsbeziehung (unverdünnt, 1:3 und 1:9 verdünnt) untersucht.

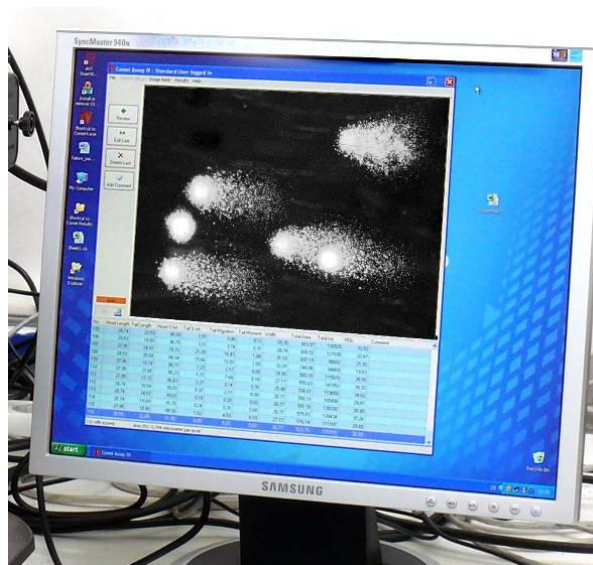


Abbildung 14 Aufnahme der Bildverarbeitungssoftware für den Comet-Assay

6.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die drei durchgeführten Gentoxizitätstests kapitelweise beschrieben.

6.3.1 Ames Test

Die Ergebnisse für die Proben mit und ohne Aufkonzentrierung werden getrennt voneinander dargestellt.

Ergebnisse ohne Aufkonzentrierung der Proben

Die Anzahl der Revertanten für die untersuchten Proben in Abhängigkeit der Dosis, mit und ohne Leberextrakt als Aktivierung, ist in Tabelle 18 aufgelistet. Bei allen drei untersuchten Bakterienstämmen konnte weder mit noch ohne Aktivierung eine signifikante gentoxische Wirkung (d. h. Verdoppelung der rückmutierten Zellen) festgestellt werden.

Tabelle 18 Ergebnisse des Ames-Tests ohne Aufkonzentrierung der Proben mit und ohne Aktivierung durch Zugabe von Leberextrakt

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

* signifikanter Anstieg (Verdoppelung; two-fold rule)

Ergebnisse für aufkonzentrierte Proben

Die Bildung unspezifischer Oxidationsnebenprodukte und die damit verbundene potentielle Erhöhung einer Gentoxtizität ist der Kernpunkt dieser Fragestellung. Da ohne Anreicherung in keiner der Proben ein negativer Effekt festgestellt werden konnte, wurden die Proben für die folgenden Kampagnen angereichert, um zumindest einen Trend feststellen zu können und somit die Aussagekraft zu erhöhen. Die Anzahl der Revertanten für 2.000-fach aufkonzentrierte Proben vom 14.07.2009 ist in Tabelle 19 aufgelistet. Im Gegensatz zu den Proben ohne Anreicherung lieferte der Ames-Test der aufkonzentrierten Proben in Abhängigkeit der Bakterienstämme, Eluierung und S9-Aktivierung zum Teil positive Ergebnisse. Beim neutralen Eluat konnte in keiner der Proben, weder mit noch ohne Aktivierungsmix S9, eine signifikante Erhöhung der Rückmutationen festgestellt werden. Untersuchungen mit dem Bakterienstamm TA 100 lieferten auch beim sauren Eluat keinen Hinweis auf Gentoxtizität. Beim Bakterienstamm TA 98 hingegen kam es ohne Aktivierung im Zulauf zur Pilotanlage zu einem signifikanten Anstieg der Revertantenkolonien. Nach der Ozonierung war ein Rückgang zu verzeichnen, die Anzahl der Rückmutationen war jedoch noch immer signifikant. Bei Zugabe des

Aktivierungsmixes konnte nach der Ozonierung keine genotoxische Wirkung mehr festgestellt werden. Niedrige Revertanzahlen (<< Negativkontrolle) im Zulauf zur Pilotanlage bzw. Ablauf des 1. Reaktors ohne Aktivierung weisen auf Zytotoxizität hin.

Am 14.12.2009 erfolgte eine dosisbezogene Untersuchung. Zusätzlich zum TA 98 und TA 100 wurden die *Salmonella typhimurium* Stämme TA 102 und TA 1537 untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 20 dargestellt. Bei der höchsten Dosis von 300 mL pro Platte war im Zulauf zur Pilotanlage bei allen Stämmen (Ausnahme TA 1537 mit Aktivierung) ein deutlicher Rückgang der Revertanten zu verzeichnen, was auf Zytotoxizität hinweist. Auch bei einer Dosis von 200 mL pro Platte war beim TA 100 und TA 102, jeweils ohne Aktivierung, ein Rückgang zu beobachten. Abgesehen davon waren die Befunde bei den Bakterienstämmen TA 100 und TA 102 negativ. Beim TA 98 ohne Aktivierung war bei der niedrigsten Dosis (100 mL pro Platte) keine Genotoxizität feststellbar. Eine Erhöhung der Dosis führte in allen untersuchten Proben zu einem signifikanten Anstieg der revertanten Zellen, was bei der Zugabe von S9 (Aktivierung) nicht mehr nachweisbar war. Derselbe Trend zeigte sich beim Bakterienstamm TA 1537.

Tabelle 19 Ergebnisse des Ames-Tests vom 14.07.2009 für aufkonzentrierte Proben (100 µL pro Platte)¹ mit und ohne Aktivierung

Probe	ohne Aktivierung				mit Aktivierung			
	Neutrales Eluat		Saures Eluat		Neutrales Eluat		Saures Eluat	
	TA 98	TA 100	TA 98	TA 100	TA 98	TA 100	TA 98	TA 100
Negativkontrolle	21,0±5,6	139,3±25,1	21,0±5,6	139,3±25,1	18,3±2,1	104,3±4,0	27,3±2,5	134,6±14,6
O ₃ zu	21,3±1,5	131,7±4,7	82,3±11*	48,5±2,12	18,3±2,1	104,3±4,0	55,0±5,0*	134,6±14,6
O ₃ ab, R1	21,3±4,7	152,0±6,1	51,7±9,7*	77,5±21,9	33,0±7,2	113,7±14,0	39,7±7,2	118,0±4,4
O ₃ ab, R2	20,3±2,5	124,3±9,5	49,0±5,6*	154,3±10,7	21,7±1,5	111,0±6,9	47,3±2,5	127,0±6,2
Positivkontrolle	1733±67*	1064±201*	1733±67*	1064±201*	1523±46*	1699±135*	1523±46*	1699±135*

¹ entspricht 200 mL Probe vor Anreicherung

* signifikanter Anstieg (Verdoppelung; two-fold rule)

6 Mutagenität
6.3 Ergebnisse

Tabelle 20 Ergebnisse des Ames-Tests vom 14.12.2009 für aufkonzentrierte Proben mit und ohne Aktivierung (S9)

Probe	Dosis ¹ [mL pro Platte]	TA 98		TA 100		TA 102		TA 1537	
		-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9	-S9	+S9
Negativkontrolle	-	22,3±2,1	36,3±7,1	127,0±20,7	151,0±6,0	291,7±12,7	348,0±17,1	14,0±2,6	10,3±3,5
	100	43,3±3,1	46,3±6,7	95,7±20,6	161,3±6,4	272,7±37,9	322,0±43,3	23,7±3,1	13,0±1,0
O ₃ zu	200	56,0±3,0*	41,0±2,6	50,3±8,5	143,0±41,1	128,7±17,8	301,3±26,1	81,7±10,4*	12,3±3,8
	300	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	toxisch ^a	16,0±1,7
O ₃ ab, R1	100	42,3±2,5	34,7±5,9	130,7±6,4	134,0±19,3	243,7±13,1	340,7±63,1	17,7±3,5	15,0±1,0
	200	46,0±9,5*	47,0±2,0	139,3±7,6	146,7±26,6	257,7±6,7	356,3±20,8	26,0±4,4	14,0±1,0
	300	51,7±4,0*	60,7±3,2	104,3±17,0	100,3±3,8	245,0±26,3	272,7±48,3	34,7±2,1*	15,0±2,6
O ₃ ab, R2	100	29,3±1,5	34,3±6,7	128,7±4,2	160,7±8,3	275,3±19,0	340,7±63,5	27,3±1,2	10,3±3,5
	200	44,7±5,0*	39,7±4,2	126,0±16,5	155,7±18,0	339,7±64,1	340,7±63,5	36,0±6,2*	11,7±0,6
	300	54,0±8,5*	70,0±10,0	137,0±5,6	142,0±17,1	291,7±21,5	319,7±43,5	53,0±6,1*	15,3±3,2
Positivkontrolle	-	1484±173*	1565±197*	1367±166*	2000±132*	1496±120*	1595±143*	667±88*	294±55*

¹ Dosisäquivalent

* signifikanter Anstieg (Verdoppelung; two-fold rule)

^a zytotoxisch (Anzahl der Rückmutationen << Negativkontrolle)

In Tabelle 21 sind die Ergebnisse der aufkonzentrierten Proben für die Bakterienstämme TA 98 und TA 1537 nochmals zusammenfassend dargestellt, da bei diesen Stämmen gentoxische Effekte festgestellt wurden. Bei keiner Probenahmekampagne konnte ein Anstieg der Gentoxizität nach der Ozonierung festgestellt werden. Nach Zugabe des Leberextraktes (Aktivierung) wurden mit Ausnahme von Messkampagne 2 keine gentoxischen Effekte mehr nachgewiesen.

Tabelle 21 Qualitative Zusammenfassung der Untersuchungsergebnisse mit aufkonzentrierten Proben für die Stämme TA 98 und TA 1537

Messkampagne	TA 98				TA 1537			
	2		3		3			
Dosisäquivalent*	200	100	200	300	100	200	300	
Aktivierung	-	+	-	+	-	+	-	+
O ₃ zu	++	+	o	-	+	-	x	x
O ₃ ab, R1	+	o	o	-	+	-	+	-
O ₃ ab, R2	+	o	-	-	+	-	+	-

- * mL Probe pro Petrischale
- x Revertantenanzahl < Negativkontrolle, Hinweis auf Zytotoxizität
- + signifikant lt. 2-fold rule, d. h. \geq Verdoppelung
- ++ signifikant lt. 2-fold rule und \geq Vervielfachung der revertanten Zellen
- o nicht signifikante Erhöhung der Revertantenkolonien
- kein Hinweis auf Gentoxizität

Die Extraktion von Blue Rayon lieferte keinen Hinweis auf Gentoxizität, siehe Tabelle 22.

Tabelle 22 Ergebnisse des Ames-Tests mit Extrakt von Blue Rayon mit und ohne Aktivierung (S9)

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

¹ E...Grammäquivalent von Blue Rayon

Zusammenfassend können aus den Ergebnissen der aufkonzentrierten Proben folgende Schlüsse über die Effekte und über die chemische Natur der Verbindungen im unbehandelten Kläranlagenablauf gezogen werden. Die positiven Befunde in den Stämmen TA 98 und TA 1537, sowie die negativen Befunde in TA 100 und TA 102 geben Auskunft über die Art des genetischen Effektes. Es handelt sich bei den Mutagenen um Substanzen, die zu einer Verschiebung des Leserasters (frameshift), nicht aber zu einer Basensubstitution führen. Die negativen Befunde des Blue Rayon-Extrakts von YG 1024 geben Aufschluss darüber, dass Nitroverbindungen nicht für den im TA 98 (=Elternstamm von YG 1024) beobachteten Anstieg des mutagenen Potentials verantwortlich sind. Außerdem lässt sich aus den Ergebnissen von Blue Rayon schließen, dass Umwelttoxine, wie z. B. Nitroarene, polyzyklische Kohlenwasserstoffe und heterozyklische Amine nicht für die in den anderen Stämmen beobachteten gentoxischen Effekte verantwortlich sind.

Aus den positiven Ergebnissen ohne Aktivierung durch S9 kann geschlossen werden, dass die Verbindungen keine Aktivierung durch Leberenzyme brauchen, sondern direkt mutagen wirken. Der Rückgang des Effektes bei Zugabe des Aktivierungsmixes könnte auf die direkte Bindung an Makromoleküle im Leberhomogenat zurückzuführen sein.

6.3.2 Mikrokerntest

Der Mikrokerntest mit *Allium cepa* zeigte bei allen Kampagnen in keiner der untersuchten Proben Hinweise auf toxische Effekte. Die Ozonierung des Kläranlagenablaufs führte zu keinem signifikanten Anstieg der Mikrokernelbildung (MN), wie in Abbildung 15 exemplarisch für den 24.02.2009 dargestellt.

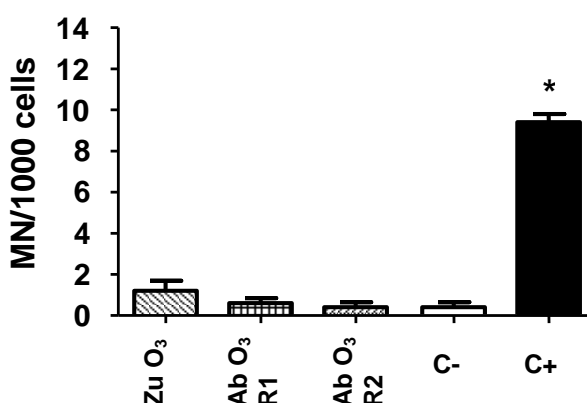


Abbildung 15 Ergebnisse des Mikrokerntests vom 24.02.2009 im Zu- und Ablauf der Versuchsreaktoren (C-/...Negativ-/Positivkontrolle)

Um Auswirkungen auf die Zellteilung (Mitose) festzustellen, wurde im Rahmen des Mikrokerntests auch der Mitoseindex (MI) ermittelt. Es konnten keine Beeinträchtigungen der Zellteilung festgestellt werden und der Mitoseindex lag in allen untersuchten Proben im Bereich der Negativkontrolle.

6.3.3 Comet-Assay

Die Ergebnisse des Comet-Assays für die drei Probenahmekampagnen sind in Tabelle 23 dargestellt. Während allen drei Kampagnen war sowohl im Zulauf der Pilotanlage als auch im Ablauf des 1. Reaktors ein signifikanter Anstieg der DNA-Migration zu beobachten, s. exemplarisch Abbildung 16. Der Ablauf der Pilotanlage (Ablauf O₃ R2) zeigte nur bei der letzten Kampagne Hinweise auf Mutagenität (Tabelle 23).

Tabelle 23 Ergebnisse des Comet-Assays aller durchgeführten Beprobungen

Kampagne	2	3	4	4 ^a	4 ^b
O ₃ zu	+	+	+	+	+
O ₃ ab,R1	+	+	+		
O ₃ ab,R2			+		

^a 1:3 verdünnt

^b 1:9 verdünnt

+ signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle

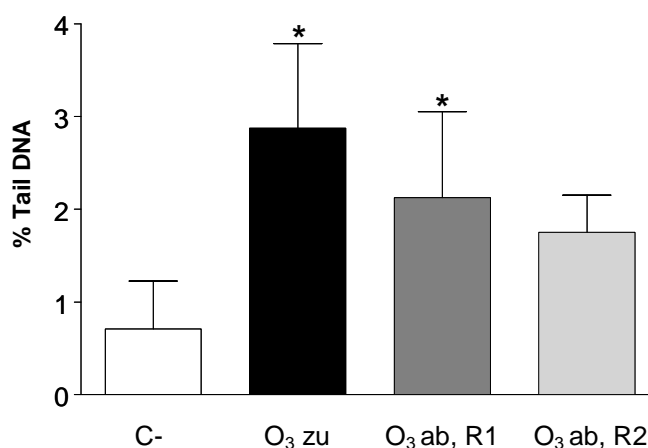


Abbildung 16 Ergebnisse des Comet-Assays vom 14.07.2009

In Abbildung 17 ist die Dosis-Wirkungsbeziehung bei einer Untersuchung mit 11, 33 und 100 % Probe (Verdünnungsansatz 1:9, 1:3 und unverdünnt) dargestellt. Es zeigt sich ein dosisabhängiger Rückgang der DNA-Migration (Abbildung 17). Bei den unverdünnten Proben (100 % Probe) ist ein signifikanter Anstieg der DNA-Migration in allen drei Proben zu beobachten, wobei ein ca. 50 %-iger Rückgang nach der Ozonierung (R1, R2) zu verzeichnen

ist. In den verdünnten Proben unterscheidet sich die DNA-Migration nach der Ozonierung nicht mehr signifikant von der Negativkontrolle.

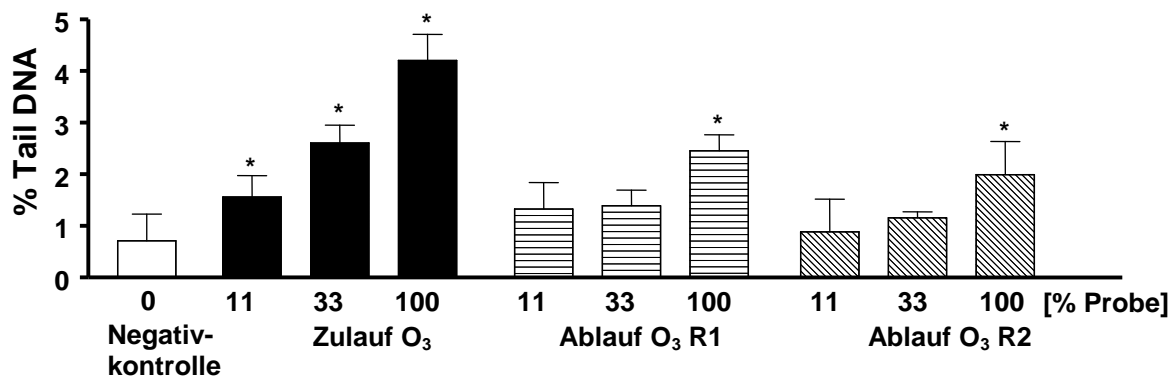


Abbildung 17 Ergebnisse des Comet-Assays vom 14.12.2009 in Abhängigkeit der Dosis

Aus den Ergebnissen des Comet-Assays lässt sich schließen, dass die Ozonierung zu keinem Anstieg der Gentoxizität führt, i. d. R. wurde im Ablauf der Pilotanlage ein Rückgang der Mutagenität festgestellt. Untersuchungen in der Schweiz, die mit Zebramuscheln durchgeführt wurden, zeigten im Gegensatz dazu einen Anstieg der Mutagenität nach der Behandlung der Kläranlagenablaufs mit Ozon. Aufgrund der unterschiedlichen Methodik ist ein Vergleich der beiden Tests jedoch nicht möglich.

6.4 Synopsis

Basierend auf den Ergebnissen der drei Mutagenitätstests für unterschiedliche trophische Niveaus kann zusammenfassend festgestellt werden, dass durch die Behandlung von Kläranlagenablauf mit Ozon kein Anstieg des gentoxischen Potentials nachgewiesen werden konnte.

Der Mikrokerntest sowie der Ames-Test ohne Aufkonzentrierung lieferten weder vor noch nach der Ozonierung einen Hinweis auf Gentoxizität. Auch bei aufkonzentrierten Proben konnten mit Hilfe des Ames-Tests keine durch die Ozonierung induzierten akuten gentoxischen Effekte festgestellt werden. Wurden im Zulauf der Pilotanlage gentoxische Effekte nachgewiesen, kam es durch die Ozonierung in den meisten Fällen zu einem Rückgang. Dies wurde durch die Ergebnisse des Comet-Assays bestätigt.

7 Ökotoxizität und Endokrinologie

Britta Grillitsch, Dominik Altmann, Cordula Bartel, Erich Möstl

Das Fachgebiet der Ökotoxikologie umfasst die Untersuchung der Auswirkungen von Chemikalien auf die belebte Umwelt. Der Ursprung der Disziplin liegt in einer Verschmelzung der Umweltchemie mit der Toxikologie und der Ökologie. Im Gegensatz zur klassischen Toxikologie stehen Wirkungen auf die Natur, ausgehend von anthropogenen Chemikalien, im Mittelpunkt (Fent, 2007).

Obwohl die Zerstörung der biologischen Aktivität ausgewählter Stoffe durch Ozonierung von Abwasser untersucht und bestätigt werden konnte (Dodd *et al.*, 2009), sind ökotoxikologische Wirkungen durch bestimmte Transformationsprodukte, Oxidationsnebenprodukte bzw. Mischtoxizitäten noch zu wenig erforscht und daher nicht auszuschließen.

7.1 Fragestellung

Mit Hilfe von standardisierten Ökotoxizitätstests wurde untersucht, ob eine Ozonierung des Kläranlagenablaufes zu einem Anstieg der Ökotoxizität führt. Zusätzlich zur Ökotoxizität wurde die Auswirkung einer Ozonungsstufe auf die endokrine (sowohl östrogene als auch androgene) Wirksamkeit des Kläranlagenablaufs untersucht.

7.2 Methodik

Für die Untersuchung der Ökotoxizität wurde eine konventionelle Biotestbatterie mit standardisierten Tests angewendet. Gegen Ende der Projektphase II wurde ein 21-Tage Fischtest (OECD 230) durchgeführt. Die Fische wurden nach dem Test histologisch untersucht. Parallel zu den Ökotoxizitätstests und zum Fischtest wurde die hormonelle Bindungsaktivität über Enzymimmunoassays bestimmt. Tabelle 24 zeigt eine Auflistung der durchgeführten Untersuchungen, sowie allgemeiner Parameter, wie Temperatur, hydraulische Aufenthaltszeit in der Pilotanlage und die spezifische Ozonzehrung. Die Methodik zu den einzelnen Tests wird in den folgenden Unterkapiteln beschrieben.

7.2.1 Konventionelle Biotestbatterie

Für die Beurteilung der Ökotoxizität wurden drei standardisierte Mikrobiotests für unterschiedliche trophische Niveaus durchgeführt (Altmann *et al.*, 2011):

- Grünalgen-Wachstumshemmtest (DIN EN ISO 8692:2004)
- Daphnien-Immobilisationstest (DIN EN ISO 6341:1996)
- Fischeitest (DIN 38415-6:2003-08)

Tabelle 24 Übersicht über ökotoxikologische und endokrinologische Untersuchungen

Kampagnen	Datum	Biotestbatterie (konventionell)	Enzymeimmuno- assays	21-Tage Fischtest	Temperatur [°C]	Hydraulische Aufenthaltszeit [min]	Z _{spez} [g O ₃ g ⁻¹ DOC]
1	30.09.2008	x	x		19,0	18,5	1,08
2	24.02.2009		x		17,1	18,5	0,65
3	14.07.2009	x	x		20,8	16,9	0,81
4	26.08.2009		x		23,1	17,5	0,63
5a	03.12.2009		x	x	15,1	16,6	0,65
5b	07.12.2009		x	x	14,3	16,6	0,67
5c	11.12.2009		x	x	12,8	17,1	0,69
5d	14.12.2009		x	x	12,0	16,8	0,62
5e	18.12.2009		x	x	11,3	16,6	0,61

5a-d Kampagnen für 21-Tage Fischtest (Probenanlieferung)

Die Toxizität gegenüber Grünalgen wurde mittels Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest untersucht, d. h. die Hemmung der Zellvermehrung während einer 72-stündigen Expositionszeit wurde als Wirkkriterium herangezogen. Es handelt sich hierbei um einen Test auf chronische, subletale Toxizität auf Süßwasserphytoplankton.

Für die Bestimmung der Toxizität gegenüber Daphnien wurde ein Daphnien-Immobilisationstest durchgeführt. Wirkkriterium ist die Mortalität als Immobilisation nach 48-stündiger Expositionsdauer. Mit diesem Test wurde die akute, letale Toxizität auf Süßwasserzooplankton untersucht.

Beim Fischeitest handelt sich um einen Testtyp (akut, letal) für Süßwasser-Fischembryonen. Das Wirkkriterium ist die Mortalität nach einer Expositionsdauer von 48h nach den vier toxikologischen Endpunkten Koagulation, Somitenanlage, Herzschlag und Ablösung des Schwanzes vom Dottersack.

7.2.2 21-Tage Fischtest

Zusätzlich zur konventionellen Biotestbatterie wurde im Dezember 2009 ein nach OECD 230 standardisierter 21-Tage Fischtest mit der Japanischen Medaka (*Oryzias latipes*) durchgeführt. Es handelt sich dabei um einen Kurzzeittest zur Erfassung der östrogenen und androgenen Aktivität, sowie der Aromatasehemmung. Untersucht wurden der Zu- und Ablauf der

Pilotanlage. Die Testdauer wurde innerhalb der Möglichkeiten des Protokolls aus terminlichen Gründen leicht modifiziert: 19 Tag für die Zu- und Ablaufproben der Pilotanlage, 20 Tage für die Negativ- und 17 Tage für die Positivkontrollen.

Als Positivkontrolle für östrogene Wirkung diente 17 β -Estradiol, während Trenbolon als Positivkontrolle für androgene Wirkung eingesetzt wurde. Als Negativkontrolle fungierte durch Aktivkohlefiltrierung aufbereitetes Leitungswasser, s. Tabelle 25. Der Test erfolgte in 20 Liter-Aquarien, im Doppelansatz, wobei 50 % des Inhalts pro Tag ausgetauscht wurden. Alle Aquarien wurden leicht belüftet, um die erforderliche Sauerstoffsättigung zu gewährleisten.

Aus logistischen Gründen wurden nur alle drei bis vier Tage Proben von der Versuchsanlage geliefert (s. Tabelle 24) und im Kühlraum bei $7,1\pm 1,6^\circ\text{C}$ gelagert. Die Stabilität der Proben über eine Woche wurde in einem vorangegangenen Versuch überprüft. Hierfür wurden je 7L Zu- und Ablauf der Pilotanlage in 1L-PE-Behälter abgefüllt. Am Tag der Probenahme wurde je 1L Zu- und Ablauf bei -18°C eingefroren, die restlichen Proben wurden im Kühlschrank gelagert. Über eine Woche lang wurden täglich eine Zu- und eine Ablaufprobe eingefroren. Die Östrogen- und Testosteronbindungsaktivität der eingefrorenen Proben (Abbildung 18) zeigte, dass kein Trend zu beobachten ist und die Aufbewahrungsdauer wurde mit maximal vier Tagen festgelegt. Die während der Lagerung auftretenden Schwankungen lagen innerhalb der Schwankungen zwischen den einzelnen Probenanlieferungen.

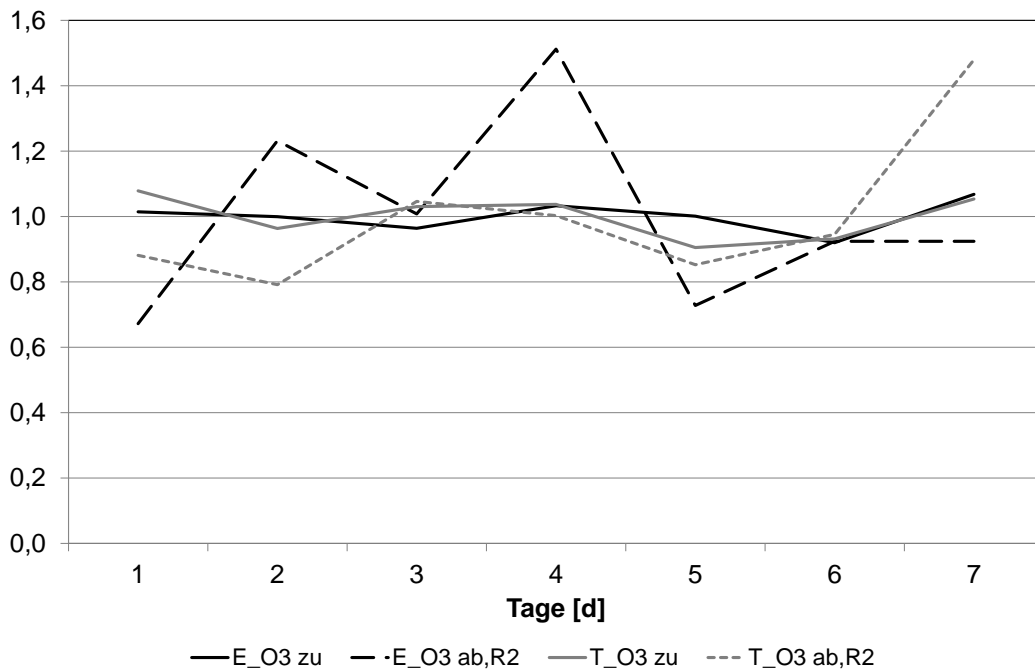


Abbildung 18 Relative Abweichung der Estrogen- (E) und Testosteron (T)-Bindungsaktivitäten vom 7-Tage-Mittelwert bei 1-wöchiger Lagerung von Zulauf- und Ablaufproben der Pilotanlage im Kühlschrank bei $7,1\pm 1,6^\circ\text{C}$

Nach Ende der Expositionszeit wurden die Fische morphologisch untersucht. Die Bestimmung des Geschlechtes wurde anhand typischer äußerer Merkmale vollzogen. Danach wurden die Fische für die histologische Beurteilung in Formaldehyd (4 %) konserviert.

7.2.3 Histologie

Zur Untersuchung östrogenen sowie androgenen Wirkungen vor und nach der Ozonierung wurden als Teilstudie des 21-Tage Fischtests Leber und Gonaden exponierter Fische (*Oryzias latipes*, Medaka) histologisch und immunhistochemisch (Vitellogenin-Nachweis) untersucht (Altmann *et al.*, 2011). Pro Behandlung (Tabelle 25) wurden je fünf männliche und fünf weibliche Fische in zwei parallelen Replikationen exponiert (insgesamt 10 Männchen und 10 Weibchen pro Behandlung).

Tabelle 25 Übersicht der im 21-Tage Fischtest untersuchten Behandlungsgruppen

Bezeichnung (Abkürzung)	Definition	Konzentration (nominal)
O ₃ zu	Zulauf Pilotanlage	pur
O ₃ ab	Ablauf Pilotanlage	pur
Neg	aufbereitetes Wiener Leitungswasser (Negativkontrolle, Verdünnungsmedium)	pur
Öst	17β-Östradiol (östrogene Positivkontrolle)	100 ng L ⁻¹
Tre	17β-Trenbolon (androgene Positivkontrolle)	100 ng L ⁻¹

Für die histologischen Befundungen der Lebergewebe der Behandlungen O₃ zu, O₃ ab und der Negativkontrolle sowie die histologischen und immunhistochemischen Untersuchungen von Leber und Gonade der Positivkontrollen (17β-Östradiol und Trenbolon) wurde eine, für die Befundung ausreichend große Stichprobe nach dem Zufallsprinzip ausgewählt und ausgewertet (Tabelle 26, Ergebniskapitel). Die histologische Auswertung des Lebergewebes erfolgte sowohl bei den weiblichen als auch bei den männlichen Fischen an H.E. gefärbten Schnitten.

Die histologische Beurteilung der Gonaden unterteilte sich in primäre Diagnose (Reifestufen der Gonaden) und sekundäre Diagnose (Gewebeveränderungen). Die Reifestufen der Gonaden wurden anhand von histologischen, H.E. gefärbten Schnitten von drei unterschiedlichen Regionen pro Gonade ermittelt. Die Befundung der Gonaden erfolgte modifiziert nach der OECD Guideline No.123 .

7.2.4 Enzymimmunoassays

Östrogene (E-Assay) und androgene/Testosteron-Bindungsaktivitäten (T-Assay) wurden mit kompetitiven Enzymimmunoassays ermittelt. Details zur Methodik finden sich in Altmann *et al.* (2011).

7.3 Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der ökotoxikologischen und endokrinologischen Untersuchungen beschrieben.

7.3.1 Konventionelle Ökotoxizitätstestbatterie

Die untersuchten Proben erwiesen sich in allen Verdünnungsstufen als nicht toxisch gegenüber Grünalgen, Daphnien und Fischeiern. Dies bedeutet, dass im Ablauf der Kläranlage mittels konventioneller Ökotoxizitätstests keine Ökotoxizität feststellbar war und auch durch die Ozonierung kein Anstieg beobachtet werden konnte.

7.3.2 21-Tage Fischtest

Weder Mortalität noch Anzeichen einer Krankheit konnten während der 17-20 Tage dauernden Expositionszeit beobachtet werden.

Die morphologische Untersuchung ergab keinen statistisch signifikanten Unterschied der Fische aus den unterschiedlichen Behandlungsgruppen. Die männlichen Fische aus der östrogenen Positivkontrolle wiesen eine geringere Körperlänge, sowie –masse auf. Bei den weiblichen Fischen wurde ein Trend zu vergleichsweise höherem Körpergewicht in den Kläranlagenablaufproben vor und nach der Ozonierung festgestellt; der Unterschied war jedoch nicht signifikant.

Die Beobachtung der weiblichen Fortpflanzungsfähigkeit über den Expositionszeitraum zeigte einen signifikanten Anstieg der eierlegenden Weibchen und der Anzahl der Eier bei Weibchen im Zulauf der Pilotanlage im Vergleich zur Negativkontrolle (Leitungswasser) und zur Östrogen-Positivkontrolle. Im Ablauf der Pilotanlage war die Anzahl zwar höher, der Unterschied aber nicht signifikant. Der Anstieg an Körpergewicht und Fortpflanzungsfähigkeit (Eiproduktion) ist wahrscheinlich auf das erhöhte Nahrungsangebot (Schwebstoffe) im Kläranlagenablauf zurückzuführen. In der Östrogen-Kontrollgruppe war die Anzahl der Weibchen, die Eier legten, geringer als in allen anderen Behandlungsgruppen. Diese kontraintuitive östrogene Wirkung könnte unter anderem durch eine für das Abbleichverhalten der Weibchen ausschlaggebende Änderung des Fortpflanzungsverhaltens der männlichen Fische erklärt werden.

Die immunhistochemische Detektion von Vitellogenin (VTG) in der Leber, sowie in den Gonaden war in allen weiblichen Fischen positiv, s. Kap. 7.3.3.

7.3.3 Histologie

Bei den Männchen der Behandlungsgruppen O₃ zu und O₃ ab traten im Vergleich zur Negativkontrolle stärker (mittelgradig) vakuolisierte Hepatozyten auf. Verdichtung des Hepatozyten-Zytoplasma, basophile Areale und vereinzelte Hepatozyten-Hypertrophie wurden im Lebergewebe der Männchen der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe diagnostiziert. Verglichen mit den anderen Behandlungsgruppen zeigten die Männchen der Trenbolon-Kontrollgruppe eine geringgradige Vakuolisierung.

Bei den weiblichen Leberproben zeigte die Trenbolon-Kontrollgruppe eine Reduktion der Vakuolisierung der Hepatozyten. In der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe sowie den Behandlungsgruppen O₃ zu und O₃ ab traten vergleichbar häufig vakuolisierte Hepatozyten auf. Der immunhistochemische Nachweis des Eidotter-Vorläuferproteins Vitellogenin (VTG) im Lebergewebe konzentrierte sich bei den weiblichen Fischen auf die Lebersinusoiden, die basalen Regionen der Hepatozyten um die einzelnen Lebersinusoiden, die Endothelzellen der Sinusoide sowie vereinzelte Hepatozyten mit granulären VTG-positiven Einschlüssen. Dieselben VTG-positiven Expressionsmuster konnten in männlichen Fischen der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe nachgewiesen werden. Männliche Fische der Behandlungen O₃ zu und O₃ ab waren eindeutig VTG-negativ, ebenso alle männlichen Fische der Negativkontrolle sowie der Trenbolon-Kontrollgruppe.

Für die histologische Auswertung des Lebergewebes bedeutet dies, dass histologisch und immunhistochemisch mit Ausnahme der 17β-Östradiol-Behandlungsgruppe weder östrogen noch androgen induzierte Veränderungen des Lebergewebes der exponierten Fische nachgewiesen werden konnten. Für die Vakuolisierung der Hepatozyten der Männchen in der O₃ zu und O₃ ab kann als mögliche Erklärung das im Vergleich zu den Kontrollgruppen erhöhte Nahrungsangebot im Kläranlagenablauf (O₃ zu und O₃ ab), welches zu erhöhter Glykogenspeicherung in den Hepatozyten führt, herangezogen werden.

Die primäre Diagnose der männlichen Gonaden zeigte keine nennenswerten Unterschiede zwischen den einzelnen Behandlungsgruppen, s. Tabelle 26. Sowohl in den Behandlungen O₃ zu und O₃ ab als auch in der Negativkontrolle befanden sich die Gonaden in Reifestufe M2. Die Gonaden der Trenbolon-Kontrollgruppe befanden sich alle (n=3) in M3, während die 17β-Östradiol-Kontrollgruppe Gonaden der Reifestufe 2 aufwies. Die sekundäre Diagnose der männlichen Gonaden zeigte eine hohe Zahl von Spermatogonien im germinalen Epithel aller Fische. In der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe konnten Degenerationserscheinungen wie Cluster-

Formation apoptotischer Zellen, Leydig Zellhyperplasie und testikuläre Oozyten beobachtet werden. Die Trenbolon-Kontrollgruppe zeigte einen minimalen Anstieg an Spermatogonien im germinalen Epithel sowie vereinzelte Leydig Zellhypertrophie.

Der immunhistochemische Nachweis von VTG in den männlichen Gonaden fiel in den Behandlungen O₃ zu und O₃ ab, in der Negativkontrolle und der Trenbolon-Kontrollgruppe negativ aus. In der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe konnten VTG-positive Reaktionen im intravaskulären Plasma, in der proteinhaltigen Flüssigkeit des testikulären Interstitiums, im Dotter der testikulären Oozyten und im Sekret der tubulären Lumina mit reifen Spermien beobachtet werden.

Die primäre Diagnose der weiblichen Gonaden zeigte in den Behandlungsgruppen O₃ zu und O₃ ab eine geringgradige Veränderung der Reifestufen, s. Tabelle 26. Die beobachtete Reifestufenveränderung in O₃ zu und O₃ ab kann aufgrund von gesteigerter Eiablagetätigkeit durch erhöhte Futterverfügbarkeit im Kläranlagenablauf erklärt werden. Dieser Effekt wurde bereits bei der histologischen Untersuchung der männlichen Lebern in Betracht gezogen. Die sekundäre Diagnose der weiblichen Gonaden zeigte in O₃ zu und O₃ ab bei einigen Fischen eine minimale Reduktion der Dotterbildung sowie Atresie der Follikel bzw. Oozyten. Vergleichbare minimale Veränderungen konnten auch bei zwei Fischen der Negativkontrolle beobachtet werden. Der Anteil der atretischen Oozyten stieg in der 17β-Östradiol-Kontrollgruppe deutlich an, eine Reduktion der Dotterbildung konnte in der Trenbolon-Kontrollgruppe bei allen Fischen deutlich beobachtet werden. Der immunhistochemische Nachweis von VTG in den weiblichen Gonaden fiel in allen Behandlungsgruppen für alle Individuen positiv aus.

7.3.4 Enzymimmunoassays

Die Ergebnisse der Enzymimmunoassays zeigen einen Rückgang der immunoreaktiven Substanzen im Ablauf der Pilotanlage, wie in Tabelle 27 dargestellt. Die Konzentration der immunoreaktiven Östrogene wurde um $97,7 \pm 1,2$ %, die Testosteronbindungsaktivität im Mittel nur um $56,3 \pm 16,5$ % verringert. Letztere wies eine weit höhere Variation und Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis auf.

Tabelle 26 Absolute Häufigkeiten der Merkmalsausprägungen bei der histologischen und immunhistochemischen Befundung von Leber und Gonade der Fische des 21-Tage Fishtests

Indikationsmerkmal	Ge	n	O ₃ zu	O ₃ ab	Neg	Tre	Öst
VTG Produktion							
Leber	w	10	10po (10)	10po (10)	10po (10)	10po (10)	3po (3)
	m	10	10ne (10)	10ne (10)	10ne (10)	10po (10)	3po (3)
Gonade	w	10	10po (10)	10po (10)	10po (10)	3po (3)	3po (3)
	m	10	10ne (10)	10ne (10)	10ne (10)	3ne (3)	3po (3)
Gonaden Reifestufen							
W1						1 (10)	
W2	w	10	7 (10)	8 (10)	10 (10)	9 (10)	3 (3)
W3			3 (10)	2 (10)	0 (10)	0 (10)	0 (3)
M2			5 (10)	6 (10)	6 (10)	1 (10)	3 (3)
M3	m	10	5 (10)	4 (10)	4 (10)	9 (10)	0 (3)
Hepatozyten Vakuolisierung							
normal			0 (5)	0 (6)	2 (8)	4 (10)	0 (3)
gering gr.	w	10	3 (5)	5 (6)	3 (8)	4 (10)	2 (3)
mittel gr.			2 (5)	1 (6)	3 (8)	2 (10)	1 (3)
normal			5 (8)	2 (10)	4 (8)	7 (10)	2 (3)
gering gr.	m	10	2 (8)	6 (10)	4 (8)	3 (10)	0 (3)
mittel gr.			1 (8)	2 (10)	0 (8)	0 (10)	1 (3)

Ge...Geschlecht, gr...gradig, m...männlich, n...Gesamtanzahl der exponierten Individuen eines Geschlechts, ()...Werte in Klammern geben die Anzahl der von der Gesamtanzahl befundeten Individuen an, ne...VTG-negativ, po...VTG-positiv, w...weiblich

Die rasche Oxidation der natürlichen und synthetischen Östrogene ist auf die Phenolgruppe zurückzuführen, die eine hohe Reaktionskonstante k_{O_3} bedingt (Huber *et al.*, 2003). Für Nonylphenol und Bisphenol-A wurden von Huber *et al.* (2003) Reaktionsraten in derselben Größenordnung wie bei Estradiol angenommen. Die effiziente Entfernung der östrogenen Aktivität wurde bei unterschiedlichen Forschungsgruppen festgestellt (Bahr *et al.*, 2007; Abegglen *et al.*, 2009). Testosteron hingegen besitzt keine Phenolgruppe, sondern eine Doppelbindung, die als Angriffsfläche für die Oxidation durch Ozon verantwortlich ist. Es ist davon auszugehen, dass Testosteron daher um etwa eine Größenordnung langsamer mit Ozon reagiert als Steroidhormone mit einer Phenolgruppe (Huber *et al.*, 2003). Im Gegensatz dazu bedingt die höhere Reaktionsrate von Östrogen bei allen untersuchten Einstellungen eine Oxidation von über 95 %.

Tabelle 27 Östrogen- (E-Assay) und Testosteron- (T-Assay) Bindungsaktivität im Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung

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

7.4 Synopsis

Mittels konventioneller Kurzzeit-Ökotoxizitätstests konnten keine negativen Auswirkungen der Ozonierung auf die Testorganismen festgestellt werden.

Die endokrine Wirksamkeit von Kläranlagenablauf wird durch die Behandlung mit Ozon verringert, da die östrogene und, weniger ausgeprägt, auch die androgene Bindungsaktivität reduziert werden. Während des 21-Tage Fischtests zur Untersuchung der endokrinen Wirkung wurden keine negativen Auswirkungen der untersuchten Proben auf Medaka Fische festgestellt. Histologisch und immunhistochemisch konnten weder östrogen noch androgen induzierte Veränderungen an Leber und Gonaden der exponierten Fische nachgewiesen werden. Eine geringgradige histologische Veränderung der Reifestadien der weiblichen Gonaden in den Behandlungsgruppen O₃ zu und O₃ ab kann durch gesteigerte Reproduktion aufgrund des erhöhten Nahrungsangebotes im Kläranlagenablauf erklärt werden.

8 Einfluss der Ozonierung auf den Keimgehalt

Regina Sommer, Roland Schürhagl

Die Anwendung von Ozon zu Zwecken der Trinkwasserdesinfektion ist Stand der Technik und begann Ende des 19. Jahrhunderts mit dem Bau der ersten Anlage in den Niederlanden (Langlais und Reckhow, 1991). Im Regelfall sind für Kläranlagenablauf keine hygienischen Parameter vorgeschrieben. Wenn eine Einleitung in ein Badegewässer erfolgt, werden entsprechende Werte festgelegt. In der EU-Badegewässerrichtlinie (RICHTLINIE 2006/7/EG) sind für die beiden Indikatororganismen *E. coli* und Enterokokken Grenzwerte für Badegewässer definiert.

8.1 Fragestellung

Als weitere Fragestellung für den Einsatz von Ozon zur Behandlung von Kläranlagenablauf wurde die Effizienz der Inaktivierung natürlich vorkommender *E. coli* und Enterokokken sowie zugesetzter Bakteriensporen und Viren untersucht.

8.2 Methodik

Das mikrobiologische Untersuchungsprogramm wurde bei 0,63 und 0,87 g O₃ g⁻¹ DOC durchgeführt.

Im Gegensatz zu den Indikatorbakterien *E. coli* und Enterokokken waren die Konzentrationen von Bakteriensporen und Viren im Kläranlagenablauf zu gering, um aussagekräftige Ergebnisse über das Desinfektionspotential von Ozon zu erhalten. Da die Untersuchungen mit pathogenen Mikroorganismen im technischen Maßstab nur mit großem experimentellem Aufwand und dann nur unter hohen Sicherheitsvorkehrungen durchführbar sind, hat es sich bewährt, anstelle von Krankheitserregern mikrobiologische Surrogate zu verwenden. Die Testorganismen müssen Eigenschaften aufweisen, die jenen der in Frage stehenden pathogenen Mikroorganismen möglichst ähneln, um die Ergebnisse übertragen zu können. In der vorliegenden Studie wurden Bakteriensporen als Surrogate für Dauerformen von Protozoen und Bakteriophage MS2 als Vertreter für Viren eingesetzt.

8.2.1 Mikrobiologische Untersuchungen von *Escherichia coli* und Enterokokken

Für die quantitative Bestimmung der Konzentrationen an *E. coli* und Enterokokken wurde ein 96-fach-MPN-Ansatz in Mikrotiterplatten gemäß DIN EN ISO 9308-3 bzw. DIN EN ISO 7899-2 eingesetzt. Hierfür wurden die Proben mit Salzlösung verdünnt und in die Röhren der Mikrotiterplatten pipettiert. Als Kulturmedien wurden MUG/EC Medium für *E. coli* und MUD/SF Medium für Enterokokken verwendet. Die Inkubation erfolgte bei 43±0,5°C für 36 h. Die

Röhrchen der Mikrotiterplatten, in denen sich *E. coli* bzw. Enterokokken vermehrt haben, fluoreszieren aufgrund einer spezifischen enzymatischen Reaktion unter UV-Licht. Die Auswertung erfolgte anhand der Anzahl positiver Teströhrchen mittels Statistikprogramm, wobei ein Konfidenzintervall von 95 % berücksichtigt wurde.

8.2.2 Mikrobiologische Untersuchungen von zudosierten Testorganismen

Als Surrogate für Dauerformen wurden Sporen von *Bacillus subtilis* (ATCC 6633) eingesetzt, die aufgrund ihrer hohen Stabilität gegenüber Umweltfaktoren und technischen Aufbereitungsmaßnahmen gut geeignete Surrogate für Dauerformen von Protozoen (z. B. Cysten von *Giardia lamblia* oder Oocysten von *Cryptosporidium parvum*) darstellen.

Die Sporenproduktion erfolgte im Technikumsmaßstab mittels Flüssigkultur. Für die quantitative Bestimmung der Bakteriensporenkonzentration wurden die Wasserproben vor der Aufarbeitung pasteurisiert ($60\pm 2^\circ\text{C}$, 15 ± 1 min), um die vegetativen Bakterien zu inaktivieren und nur die Bakteriensporen zu erfassen. Die Kultivierung der Bakteriensporen erfolgte unter Verwendung von Plate-Count-Agar (Merck 1.05463) mittels Plattenguss- und Membranfiltrationsverfahren. Die Inkubationsbedingungen waren $36\pm 2^\circ\text{C}$ für 44 ± 4 h. Alle Proben wurden im Dreifachansatz bestimmt. In Abbildung 19 sind die koloniebildenden Einheiten dieser Methode auf Plate-Count-Agar zu sehen. Die für diese Methode ermittelte Messunsicherheit (zweifache Standardabweichung unter Reproduzierbedingungen) betrug $\log 0,15$ KBE.

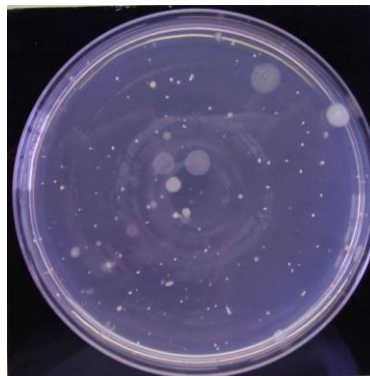


Abbildung 19 Koloniebildende Einheiten der Bakteriensporen nach Kultivierung auf Plate-Count-Agar

Als Testvirus diente der Bakteriophage MS2 (NCTC 12487). Es handelt sich hierbei um einen Vertreter der Familie der Leviviridae. Er weist eine ikosaedrische Form mit einem Durchmesser von ca. 27 nm auf. MS2 besitzt eine einsträngige RNA und infiziert Stämme von *Escherichia coli* und *Salmonella typhimurium*, die über F-Pili verfügen. In seiner Form und seinem Aufbau ähnelt MS2 humanpathogenen Viren, wie z.B. dem Poliovirus, und wird daher häufig als Surrogat für pathogene, enterale Viren eingesetzt.

Die Propagation des Testvirus erfolgte in Flüssigkultur mit dem Wirtstamm *Escherichia coli* NCTC 12486, siehe DIN EN ISO 10705-1. Für die quantitative Bestimmung der Konzentration des Testvirus wurde der Wirtstamm *Escherichia coli* NCTC 12486 eingesetzt. Die Bestimmung der plaquebildenden Einheiten (PFU) erfolgte mit der double layer Technik, wie in DIN EN ISO 10705-1 beschrieben. Die Inkubationsbedingungen waren $36\pm 2^\circ\text{C}$ für 18 ± 2 h. Alle Proben wurden im Dreifachansatz bestimmt. Die für diese Methode ermittelte Messunsicherheit betrug $\log 0,29$.

8.2.3 Zudosierung von Testorganismen

Die Zudosierung erfolgte mittels Peristaltikpumpe in die Zulaufleitung der Pilotanlage. Um eine homogene Einmischung der zudosierten Testorganismen zu gewährleisten, musste auf der Saugseite der Zulaufpumpe ein statischer Mischer eingebaut werden, siehe Abbildung 20. Mit der Zudosierung von $\text{ca. } 5 \text{ L h}^{-1}$ wurden die Zulaufkonzentrationen über eine Dauer von drei Stunden auf den gewünschten Log-Bereich eingestellt.

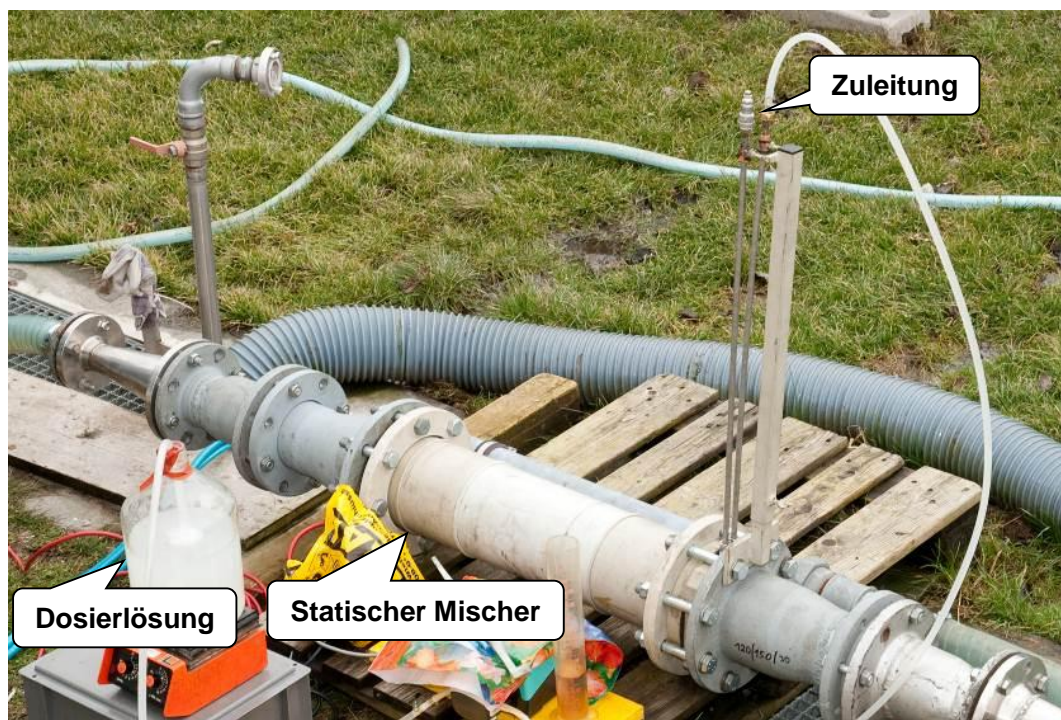


Abbildung 20 Dosiereinrichtung für Testorganismen mit statischem Mischer und Zuleitung

8.2.4 Probenahme

Die Probenahmehähne für den Zulauf und den Ablauf des 1. Behälters wurden abgeflammt, vom Ablauf der Pilotanlage wurde eine Schöpfprobe genommen. Um etwaiges Restozon zu binden, wurde Natriumthiosulfat vorgelegt. Vor Zudosierung der Testorganismen wurde eine Probe, nach Zudosierung drei Proben im Intervall von 10 bis 15 min gezogen.

Proben für die mikrobiologischen Untersuchungen am IWAG (O_3 zu, O_3 ab) wurden in sterilen 500 mL Glasflaschen abgefüllt.

8.2.5 Mikrobiologische Untersuchungen am IWAG

Für erweiterte Fragestellungen wurden auch seitens des IWAG mikrobiologische Untersuchungen durchgeführt. Diese umfassen *E. coli*, Gesamtcoliforme und heterotrophe Bakterien. Es wurden eine Verdünnungsreihe mit drei Verdünnungen angesetzt und im Duplikat untersucht. Ausgezählt wurden Platten mit 20 bis 300 zählbaren Kolonien. Die Methodik ist in (Yillia *et al.*, 2008) beschrieben.

Proben für *E. coli* und gesamtcoliforme Bakterien wurden mittels Vakuumpumpe membranfiltriert und auf Chromocult Coliform Agar (DIN EN ISO 6222:1999, Oxoid) bei $36\pm 2^\circ\text{C}$ für 24 h inkubiert.

Die heterotrophen Bakterien (HPC) wurden nach dem Plattengussverfahren mit Hefeextraktagar (DIN EN ISO 6222:1999, Oxoid) untersucht. Die Inkubationszeit betrug 48 h bei $36\pm 2^\circ\text{C}$.

8.3 Ergebnisse

Die Ergebnisse aus den beiden Untersuchungen sind einander in Abbildung 21 gegenübergestellt. Die aeroben Bakteriensporen erweisen sich als resistent gegenüber der Ozonbehandlung, die Konzentrationen im Ablauf entsprechen bei beiden Kampagnen in etwa jenen im Zulauf zur Pilotanlage. Im Gegensatz dazu sind die Viren im Ablauf des Ozoneintragsbehälters (Reaktor 1) und im Ablauf der Pilotanlage nicht mehr nachweisbar, was einer Reduktion um fünf Log-Stufen entspricht. Die Ergebnisse der Phagen und Bakteriensporen stimmen mit den Erfahrungen aus dem Trinkwasserbereich überein (Sommer *et al.*, 2004).

Bei einem z_{spez} von $0,63 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ lag die Reduktion von *E. coli* bei 2,2 Log-Stufen, wobei sich die Konzentrationen im Ablauf der Pilotanlage (Reaktor 2) im Vergleich zum Ozoneintragsbehälter (Reaktor 1) nicht mehr wesentlich änderten. Bei $0,87 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ konnte eine Reduktion um 2,5 Log-Stufen nachgewiesen werden. Für die intestinalen Enterokokken wurde bei $0,63 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ mit 1,8 (Reaktor 1) bzw. 2,2 Log-Reduktionen (Ablauf Pilotanlage) eine bessere Inaktivierung erzielt als bei $0,87 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (Abbildung 21).

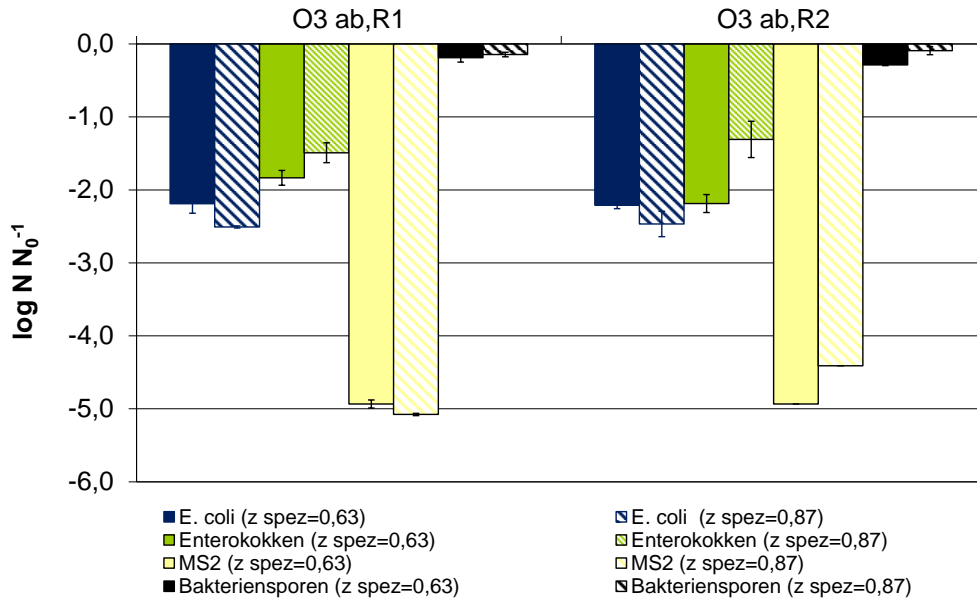


Abbildung 21 Effizienz der Inaktivierung natürlich vorkommender *E. coli* und Enterokokken, sowie zudosierter Bakteriensporen und Viren (MS2) in der Pilotanlage bei 0,63 und 0,87 g O₃ g⁻¹ DOC

In Tabelle 28 werden die Konzentrationen an *E. coli* und Enterokokken im Zu- und Ablauf der Pilotanlage den Werten der EU-Richtlinie über die Qualität von Badegewässern gegenübergestellt. Im Zulauf der Pilotanlage werden die mikrobiologischen Werte, wie in biologisch gereinigtem Abwasser zu erwarten, überschritten, im Ablauf der Pilotanlage werden die Werte für eine ausgezeichnete Qualität von Binnengewässern mit Ausnahme der intestinalen Enterokokken bei 0,87 g O₃ g⁻¹ DOC (gute Qualität) eingehalten.

Tabelle 28 Konzentrationen an intestinalen Enterokokken und *E. coli* im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage bei 0,63 und 0,87 g O₃ g⁻¹ DOC im Vergleich mit den Werten der EU-Badegewässerrichtlinie (2006/7/EG)

Parameter gemäß Richtlinie 2006/7/EG	Binnengewässer			Zulauf Pilotanlage							
	ausgezeichnet	gut	ausreichend	A1	B1	C1	D1	A1	B1	C1	D1
Intestinale Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	12491	16659	10791	11562	3100	3113	5257	5468
<i>Escherichia coli</i> in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	36162	38410	35530	62155	14911	19532	19608	20685
Parameter gemäß Richtlinie 2006/7/EG	ausgezeichnet	Ablauf Pilotanlage									
		0,63 g O ₃ g ⁻¹ DOC				0,87 g O ₃ g ⁻¹ DOC					
		gut	ausreichend	A3	B3	C3	D3	A3	B3	C3	D3
Intestinale Enterokokken in 100 ml (MPN)	200*	400*	330**	127	78	94	78	120	204	204	255
<i>Escherichia coli</i> in 100 ml (MPN)	500*	1000*	900**	143	270	292	253	< 39	77	78	< 39

* 95-Perzentil-Bewertung; ** 90-Perzentil-Bewertung
 A vor Zudosierung der Testorganismen; C-D nach Zudosierung der Testorganismen

8.3.1 Lebend-Tot-Färbung

In Abbildung 22 ist die Lebend-Tot-Färbung (Life-Dead-staining) eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage dargestellt. Die zu untersuchende Probe wird mit zwei fluoreszierenden Farbstoffen behandelt, wobei die lebenden Zellen grün fluoreszieren und die toten Zellen rot.

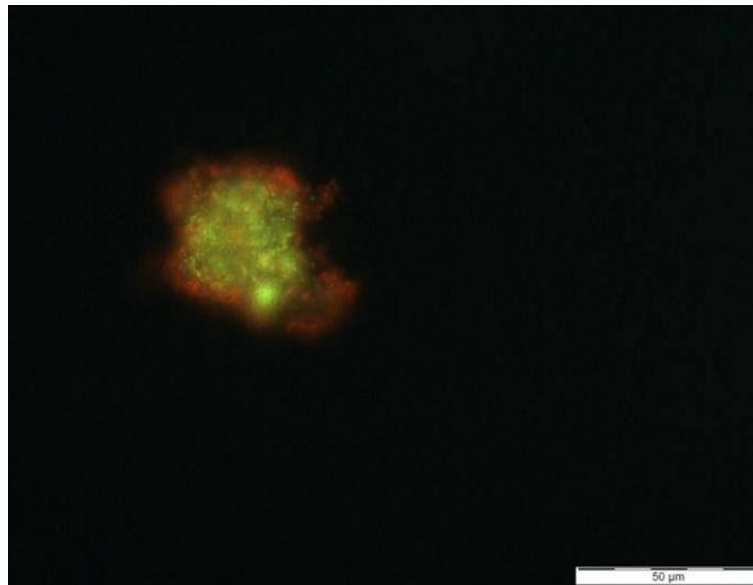


Abbildung 22 Lebend-Tot-Färbung eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage

Die außenliegenden Zellen sind rot gefärbt, während die Zellen im Inneren des Schwebstoffpartikels grün sind. Das Ergebnis der Färbung zeigt, dass die Bakterien im Inneren des Schlammpartikels vor Ozon geschützt sind und nur die Bakterien am äußeren Rand inaktiviert werden können, da Ozon die Schwebstoffe nicht penetriert.

Dies zeigt den Einfluss der Schwebstoffe im Kläranlagenablauf auf die Effizienz der Inaktivierung mit Ozon. In Abbildung 23 sind Schwankungen der Inaktivierung von heterotrophen Bakterien, Gesamtcoliformen und *E. coli* bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen dargestellt.

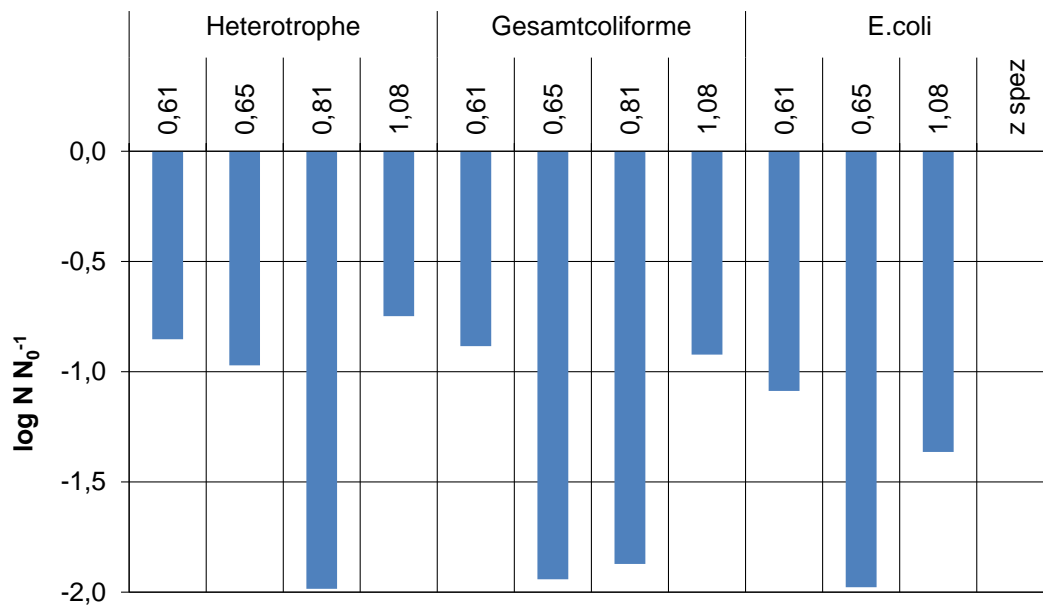


Abbildung 23 Log-Reduktion von *E. coli*, heterotrophen und gesamtcoliformen Bakterien bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen (z_{spez})

8.4 Synopsis

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Viren am empfindlichsten gegenüber Ozon reagierten, gefolgt von den natürlich vorhandenen *Escherichia coli* und Enterokokken, während die Inaktivierung der aeroben Sporen (*Bacillus subtilis*), die als Modelle für Dauerformen von Protozoen (Cysten und Oocysten) stehen, vernachlässigbar war.

Während die Parameter der EU-Badegewässerrichtlinie im Zulauf der Pilotanlage, wie in biologisch gereinigtem Abwasser zu erwarten, überschritten wurden, erfolgte durch die Ozonierung eine Reduktion bis unterhalb der für den guten Zustand ausgewiesenen Werte. Aufgrund des Schwebstoffanteils in Kläranlagenabläufen kann jedoch durch die Ozonierung keine vollständige Desinfektion erreicht werden.

9 Einfluss der Ozonierung auf den BSB₅

Durch die oxidative Wirkung von Ozon wird refraktärer CSB, der in der Kläranlage nicht mehr abgebaut wird, teilweise wieder für Bakterien verfügbar, wodurch der biochemische Sauerstoffbedarf, BSB₅, ansteigt. Dies stellt einen zentralen Punkt dar, wenn es dadurch zu Grenzwertüberschreitungen kommt, obwohl die erwartete Erhöhung für kommunale Kläranlagen rein qualitativ betrachtet keinen Einfluss auf das empfangende Gewässer hat, solange der BSB₅ unter der Sauerstofflöslichkeit im Gewässer liegt.

9.1 Fragestellung

Hinsichtlich der BSB-Bestimmung stellte sich aufgrund der desinfizierenden Wirkung des Ozons die Frage, ob die Messung mit den etablierten Methoden und unter Verwendung einer unverdünnten, ozonierten Probe durchgeführt werden kann oder ob methodische Adaptierungen notwendig sind, wie z.B. eine Animpfung durch Verdünnung mit Kläranlagenablauf oder mit Verdünnungswasser nach DIN EN 1899-1.

9.2 Methodik

Für die Abklärung dieser Fragestellung wurde der BSB des Ablaufs der Pilotanlage (O₃ ab) unverdünnt und verdünnt gemessen. Die Messungen auf der Kläranlage erfolgten manometrisch (Oxitop), Messungen am IWAG wurden nach der Verdünnungsmethode (DIN EN 1899-1; DIN EN 1899-2) durchgeführt. Die Verdünnung des ozonierten Kläranlagenablaufes (1:2 bzw. 1:3) erfolgte zum einen mit Kläranlagenablauf, zum anderen mit Laborverdünnungswasser (LVW) nach DIN EN 1899-1.

9.3 Ergebnisse

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse einer Messkampagne bei einer spezifischen Ozonzehrung von 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC. Vergleicht man den BSB-Verlauf des Ablaufs der Pilotanlage (O₃ ab) mit dem Kläranlagenablauf vor der Ozonierung (O₃ zu) zeigt sich beim O₃ ab eine lag-Phase zu Beginn der BSB-Messung. Über den Messzeitraum von fünf Tagen ergibt sich aufgrund der oxidativen Wirkung des Ozons für O₃ ab ein höherer BSB₅ als für O₃ zu. Während beim Kläranlagenablauf nach fünf Tagen bereits eine Abflachung der BSB-Kurve zu verzeichnen ist, dürfte das BSB-Potential der ozonierten Probe nach diesem Zeitraum noch nicht ausgeschöpft sein, obwohl der BSB₅ der ozonierten Probe bei 150 % der nicht ozonierten liegt (Abbildung 24). Ein Vergleich der manometrischen Messung (Linien) mit der Verdünnungsmethode (Quadrate) zeigt, dass die manometrisch ermittelten Werte im niedrigen Messbereich (< 4 mg L⁻¹) über jenen der Verdünnungsmethode liegen, was die Ungenauigkeit der manometrischen Messmethode bei niedrigen BSB-Werten widerspiegelt. Daher kommt es im Laufe des

Versuchs, mit steigendem BSB, zu einer Annäherung der Ergebnisse beider Messmethoden und der BSB₅ liegt in derselben Größenordnung.

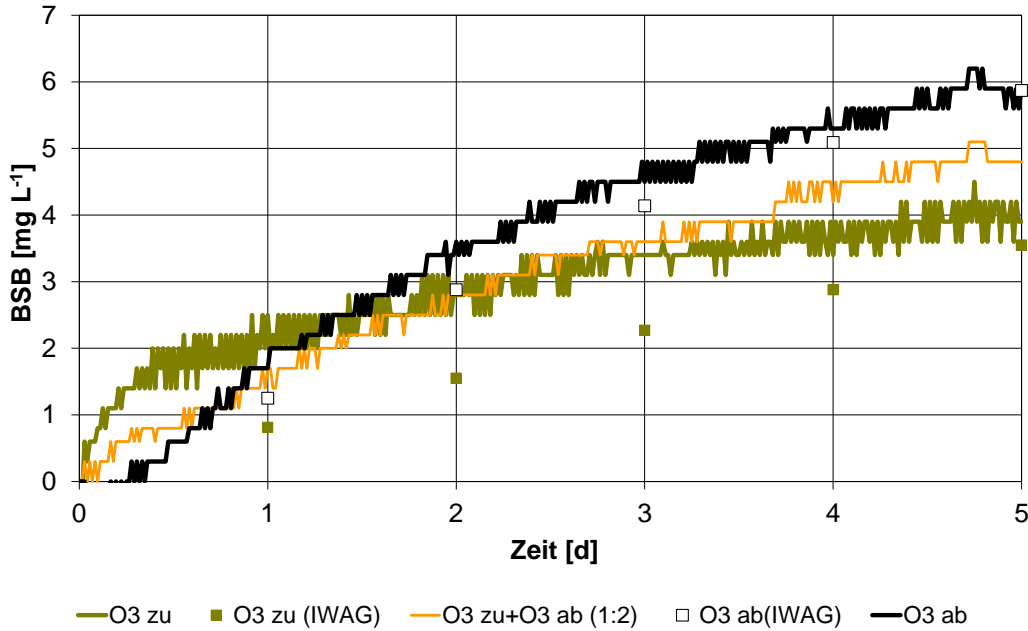


Abbildung 24 Verlauf der BSB-Konzentrationen von Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung (verdünnt und unverdünnt) — manometr. □ DIN EN 1899-2

Tabelle 29 zeigt BSB₅-Konzentrationen von Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung (verdünnt und unverdünnt) bei spezifischen Ozonzehrungen von 0,6 bis 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC. Der mittlere BSB₅ von sechs Untersuchungskampagnen bei 0,6-0,7 g O₃ g⁻¹ DOC betrug 7,3 mg L⁻¹ vor und 8,3 mg L⁻¹ nach der Ozonierung (unverdünnt), was statistisch gesehen (T-Test) einem signifikanten Anstieg entspricht (ca. 15 %). In den mit Laborverdünnungswasser bzw. Zulauf der Pilotanlage verdünnten O₃ ab-Proben war ein Anstieg um >40 bzw. 60 % zu verzeichnen.

Tabelle 29 BSB₅ im Kläranlagenablauf vor und nach Ozonierung (unverdünnt und mit Laborverdünnungswasser (DIN EN 1899-1) bzw. Kläranlagenablauf verdünnt; 2 Teile O₃ ab + 1 Teil Verdünnungsmedium)

$z_{\text{spez}} [\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}]$	O ₃ zu	O ₃ ab	O ₃ ab + LVW	O ₃ ab + O ₃ zu
0,61	6,99	9,45	9,9	12,3
0,62	6,46	8,0	8,96	11,9
0,65	6,89	7,76	11,34	10,46
0,65	9,24	8,85	12,45	13,97
0,67	6,3	7,1	9,6	10,0
0,69	7,75	8,81	10,1	12,99
0,81	3,38	3,63	4,65	6,15
0,87	5,42	7,57	8,17	n.a.
1,08	3,55	5,87	n.a.	8,22

Sowohl die Ergebnisse der unverdünnten O₃-ab-Proben als auch mikrobiologische Untersuchungen (Abbildung 25) zeigen, dass im ozonierten Kläranlagenablauf noch ausreichend heterotrophe Bakterien vorhanden sind und eine Verdünnung zum Zweck der Animpfung daher nicht als notwendig erachtet wird. Dies ist darauf zurückzuführen, dass im Ablauf von Kläranlagen mit Nachklärbecken neben den freischwimmenden Bakterien, die vom Ozon angegriffen werden, auch Mikroflocken auftreten, in denen nur die äußere, wenige µm dicke Biofilmschicht abgetötet wird, während die Bakterien im Inneren der Flocke aktiv bleiben und somit den BSB-Abbau bewerkstelligen können, s. Abbildung 22, Kap. 8.3.1.

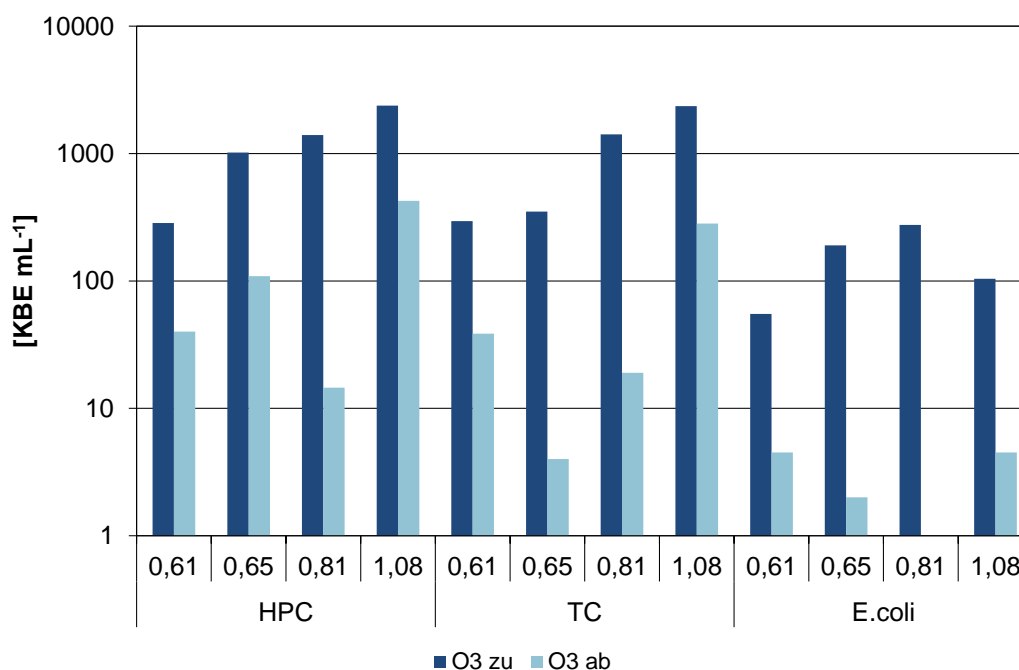


Abbildung 25 Heterotrophe Bakterien (HPC), gesamtcoliforme Bakterien (TC) und E. coli (E.c.) bei z_{spez} zwischen 0,6 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC

In Abbildung 26 ist nochmals der BSB₅ der unverdünnten Proben vor und nach der Ozonierung grafisch dargestellt.

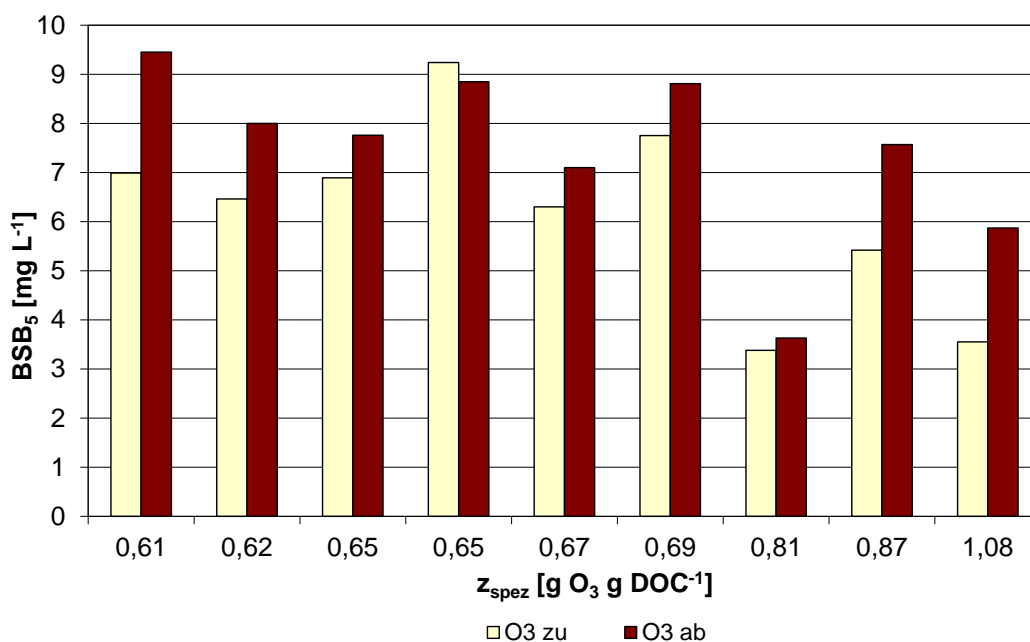


Abbildung 26 BSB₅ im Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung

Um die Auswirkungen eines BSB₅-Anstiegs von 15 bis 20 % auf den prozentuellen BSB₅-Abbau in der Kläranlage abzuschätzen, wurden zwei Szenarien für unterschiedliche BSB₅-Konzentrationen im Ablauf der Kläranlage berechnet (Tabelle 30). Die einfache Modellrechnung zeigt, dass sich die Auswirkung der angegebenen BSB-Erhöhung auf die prozentuelle Entfernung im Kommastellenbereich bewegt und somit vernachlässigbar ist.

Tabelle 30 BSB₅-Entfernung in einer Kläranlage mit und ohne nachgeschaltete Ozonierung

	ARA zu	ARA ab	eta BSB ₅	O ₃ ab (+15 % BSB ₅)	eta BSB ₅	O ₃ ab (+20 % BSB ₅)	eta BSB ₅
	mg L ⁻¹	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	%	mg L ⁻¹	%
Szenario I	300	5	98,3	5,75	98,1	6	98,0
Szenario II	300	8	97,3	9,2	96,9	9,6	96,8

9.4 Synopsis

Bei 0,6 bis 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC, d. h. im Bereich, der für die praktische Anwendung empfohlen wird, kam es im Ablauf der Pilotanlage im Mittel zu einer BSB₅-Erhöhung um 15 %. Eine derartige Erhöhung des BSB₅ im Ablauf einer Kläranlage stellt nur ein Problem dar, wenn der Ablaufwert nahe dem Grenzwert liegt, was bei der Reinigungsleistung von Kläranlagen, die nach dem Stand der Technik betrieben werden, i. d. R. nicht zutrifft. Rein qualitativ betrachtet stellt eine Erhöhung des BSB₅ von 7,3 auf 8,3 mg L⁻¹ für das Gewässer jedoch kein Problem dar, solange der BSB-Wert unter der Sauerstofflöslichkeit liegt.

10 Entfärbung

Aufgrund von Huminstoffen weist Kläranlagenablauf eine gelbliche Färbung auf. Bei der Ozonierung werden Aromate oxidiert und diese Huminstoffe somit ab- bzw. umgebaut (Bahr *et al.*, 2007), was neben der Änderung der UV-Absorption auch zu einer Reduktion der Eigenfärbung führt.

10.1 Fragestellung

Als Beurteilungsparameter für die Entfärbung bzw. Färbung des Ablaufs wurde die Absorption bei der in DIN EN ISO 7887:1994 festgelegten Wellenlänge von 436 nm (SAK_{436}) für die üblicherweise gelblich-braun gefärbten Abläufe kommunaler Anlagen gewählt. Die spektrometrische Messung im Ablauf der Pilotanlage erfolgte mit dem *scan spectrometer*TM. Das Gerät misst die Absorption zwischen 200 und 750 nm in 2,5 nm-Schritten. Daher wurde die Absorption nicht bei 436 nm, sondern bei 435 nm gemessen, wobei diese Werte für die Bestimmung des SAK_{436} herangezogen werden können.

10.2 Ergebnisse

Abbildung 27 zeigt Bilder von Kläranlagenablauf vor und nach der Ozonierung. Die Verringerung der Eigenfärbung wird deutlich sichtbar. Während der Kläranlagenablauf vor der Ozonierung eine gelbliche Färbung aufweist, erscheint er nach der Ozonierung klar.



Abbildung 27 Kläranlagenablauf vor (in Fotos links, Z) und nach (in Fotos rechts, A) Ozonierung

In Abbildung 28 wird die Wirkung einer Ozonierung auf den spektralen Absorptionskoeffizienten bei 435 nm (stellvertretend für den SAK_{436}) dargestellt. Vor dem Start der Ozonierung entsprachen die gemessenen Werte jenen im Ablauf der Kläranlage, mit Start des

Ozongenerators sank die Absorption bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hatte. Es wurde eine Entfärbung (Reduktion des SAK_{436}) von 50 bis 60 % erreicht.

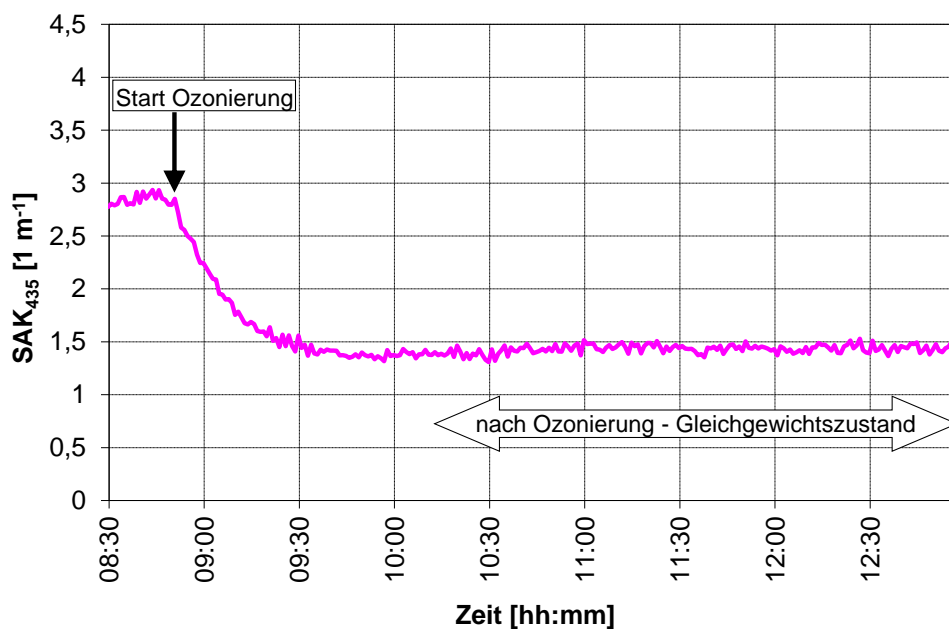


Abbildung 28 Verlauf des SAK_{435} ab (Versuchsstart bis zum Gleichgewichtszustand)

10.3 Synopsis

Aufgrund des Ab- Umbaus von Huminstoffen durch die Oxidation von Chromophoren resultiert die Ozonierung von Kläranlagenablauf in einer deutlich sichtbaren Reduktion der Eigenfärbung.

11 Steuerung und Regelung der Ozonzufuhr

11.1 Einleitung

In der Trinkwasseraufbereitung herrschen für die Anwendung von Ozon relativ konstante Bedingungen vor, sodass der Prozess nach versuchstechnisch ermittelten Einstellungen gefahren werden kann (Bletterie und Kreuzinger, 2010). In der Abwasserreinigung gibt es keine konstanten Bedingungen. Daher sind bei einer Übertragung der Erkenntnisse aus dem Bereich der Trinkwasser- auf die Abwasseraufbereitung sowohl der Unterschied in der Matrix als auch deren Schwankungen zu bedenken. Während im Bereich der Industrieabwasserreinigung bereits vereinzelt Erfahrungen zum praktischen Einsatz der Ozonierung vorliegen (Kaindl, 2008), liegen für den kommunalen Bereich noch keine ausgereiften Steuer-/Regelkonzepte vor. Der wesentliche Unterschied zwischen der Anwendung im kommunalen und im industriellen Bereich liegt in der prozesstechnischen Steuerung der Ozonierung. Während im industriellen Bereich relativ konstante bzw. im Vorfeld jeweils bekannte Zulaufbedingungen (Abwassermenge, Matrix) vorliegen, ist im kommunalen Bereich eine hohe Variabilität in Hinblick auf Quantität und Qualität anzutreffen. Diese Dynamik stellt die wesentliche Herausforderung für die Erarbeitung und Implementierung einer effizienten Prozesssteuerung bzw. -regelung dar.

Die einfachste Methode der Steuerung ist die mengenproportionale Ozondosierung. Bei geringen Matrixschwankungen stellt dies eine Alternative dar, für den Einsatz von Ozon zur weitergehenden Abwasserreinigung ist diese Methode jedoch nicht allgemein anwendbar, da die Ablaufqualität je nach Region/Land in Abhängigkeit der Trinkwasserqualität, des Wasserverbrauchs, Fremdwasseranteils, etc. variiert. Zudem erschwert die mengenproportionale Ozondosierung einen Vergleich unterschiedlicher Anlagen.

In rezenten Forschungsprojekten zum Einsatz von Ozon zur weitergehenden kommunalen Abwasserreinigung wurde die Abwassermatrix berücksichtigt, indem die Dosierung in Abhängigkeit des DOC im Kläranlagenablauf erfolgte (Bahr *et al.*, 2007; Abegglen *et al.*, 2009).

Für die Trinkwasseraufbereitung legte Hoigné (1994) die UV-Absorption bei 255 nm als notwendigen Parameter für die Charakterisierung der Wasserqualität in Hinblick auf die Ozonierung fest, da sie für ein bestimmtes Rohwasser auch als Summenparameter für den DOC dienen kann. Die spezifische UV-Absorption (SUVA; bezogen auf den DOC) bietet somit die Möglichkeit einer Charakterisierung des Rohwassers.

Im Kläranlagenablauf sind organische Stoffe mit Doppelbindungen und aromatischen Strukturen, wie z. B. Huminstoffe, für die hohe UV-Absorption und die gelbliche Färbung verantwortlich. Die spektralen Absorptionskoeffizienten bei 254 nm, SAK_{254} , (DIN 38404-3) und

436 nm, SAK_{436} (DIN EN ISO 7887) sind standardisierte Parameter zur Charakterisierung der Wasserqualität und der Absorption im UV- bzw. sichtbaren Bereich. Auch lt. DIN 38404-3 bietet die Bestimmung des SAK_{254} aufgrund der Absorption zahlreicher organischer Stoffe im UV-Bereich eine standardisierte Möglichkeit der summarischen Bestimmung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe, wobei die Zusammensetzung keinem starken Wechsel unterworfen sein sollte. Daher ist die Anwendung des SUVA aufgrund der Matrix (höherer DOC) und Matrixschwankungen (Hydraulik und DOC; z. B. bei Mischwasserereignissen), nicht unmittelbar auf Kläranlagenablauf übertragbar. Mehr Stabilität bei den gegebenen Bedingungen im Kläranlagenablauf liefert ein Modell, das nicht nur auf eine Wellenlänge (254 nm), sondern auf mehrere Wellenlängen im UV/Vis-Bereich aufgebaut ist.

11.2 Fragestellung

Da es bis dato noch kein ausgereiftes Konzept für die Prozesssteuerung einer Ozonierung gibt, galt es ein für die Praxis geeignetes Steuer- und Regelkonzept zu entwickeln. Ziel der Untersuchung war es die Anwendung der UV/Vis-Spektrometrie zur Steuerung und Regelung der Ozonierung zu evaluieren.

Für die Steuerung der Ozonzufuhr ist es notwendig im Zulauf zur Anlage die Matrix zu berücksichtigen. Für die Regelung des Prozesses muss im Ablauf der Pilotanlage Restozon vermieden werden, gleichzeitig gilt es ausreichend Ozon zu dosieren. Dies ist mit einer alleinigen Messung der gelösten Ozonkonzentration nicht möglich.

Als Steuerparameter wird der DOC bzw. TOC im Zulauf vorgeschlagen, um eine matrixspezifische Ozondosierung zu gewährleisten. Die DOC-Messung mittels DOC-Analyser ist relativ zeitaufwendig und kostenintensiv. Das Restozon im Ablauf der Anlage wird als Regelparameter vorgeschlagen. Mit Hilfe von spektralen Algorithmen wird ein anlagenspezifisches Korrelationsmodell für TOC (im Zulauf und Ablauf der Versuchsanlage) und Ozon (im Ablauf der Versuchsanlage) erstellt, wobei die Herausforderung darin liegt, ein Modell für den Ablauf der Ozonanlage zu erstellen, das die Interferenzen der organischen Matrix und des Ozons im UV-Absorptionsbereich berücksichtigt.

11.3 Methodik

Für die Erarbeitung des Steuer-/Regelkonzeptes wurden Probekampagnen mit einer spezifischen Ozonzehrung von 0,45 bis 1,51 g O₃ g⁻¹ DOC durchgeführt. Der Durchfluss wurde kaum variiert (33,3 und 36,4 m³ h⁻¹) und die hydraulische Aufenthaltszeit in der Pilotanlage belief sich auf 16,5 bis 18 min.

11.3.1 Datengrundlage

Das Datenset für die Modellbildung wurde zwischen Juni und November 2009 erstellt.

Proben wurden vom Zulauf der Pilotanlage und vom Ablauf der beiden Reaktoren gezogen. Die Stichproben wurden im Labor auf TOC, DOC, NO_x-N, NO₂-N und Schwebstoffe analysiert. Wenn Ozon vorhanden war, wurde es entweder durch Belüften gestrippt oder mit 0,1 mM Na₂S₂O₃ gebunden.

Korrespondierende UV/Vis-spectra zwischen 200 und 750 nm wurden mit einem Onlinespektrometer der Firma s::can (spectro::lyser™) mit einer optischen Pfadlänge von 35 mm gemessen.

Die gelöste Ozonkonzentration wurde mit einer amperometrischen Ozonsonde (Typ Orbisphere Modell 31330.15) kontinuierlich überwacht. Für das Modell wurde das Ozon mit dem AccuVac Testkit von Hach Lange, der auf der Indigomessung (Bader und Hoigne, 1981) basiert, gemessen.

Um auch die Veränderungen der Matrix zu erfassen, ist eine solide Datenbasis notwendig. Daher wurden Daten für unterschiedliche Bedingungen (Tageszeit, Wochentag, Wetterlage, Ozondosis) erhoben. Die Anzahl der Daten, zugeordnet zu Probenahmestellen, Wetterlage und Ozonkonzentration (> 0,1 mg L⁻¹), ist in Tabelle 31 aufgelistet.

Tabelle 31 Anzahl der Datenpunkte für den Zulauf (O₃ zu) und den Ablauf der beiden Reaktoren (O₃ ab,R1; O₃ ab,R2) bei unterschiedlichen Wetterbedingungen und Ozonkonzentrationen

	O ₃ zu	O ₃ ab,R1	O ₃ ab,R2
Trockenwetter	15	13	12
Regenwetter	29	37	19
O ₃ > 0,1 mg L ⁻¹	-	33	5

11.3.2 Modellerstellung

Für die Entwicklung eines adäquaten Modells, dass die Matrix und Matrixinterferenzen berücksichtigt, wurde die Methode der *partial least squares* (PLS) für ein PLS-Korrelationsmodell für TOC (TOC-Äquivalent, TOCeq) und Ozon (Ozonäquivalent, O3eq) verwendet:

$$parameter_{equivalent} = f(Abs(\lambda_i))$$

Fünf Wellenlängen (λ) wurden unter Berücksichtigung eventueller Interferenzen manuell ausgewählt. Die Gewichtungsfaktoren für diese Wellenlängen wurden mittels PLS bestimmt.

Das Modell wurde mit zwei Drittel der Daten kalibriert, das restliche Drittel wurde für die Validierung des Modells herangezogen.

11.4 Ergebnisse

Das Absorptionsspektrum vom Kläranlagenablauf (O_3 zu) und vom Ablauf der 1. Stufe der Pilotanlage (O_3 ab, R1) mit und ohne gelöstes Ozon ist in Abbildung 29 dargestellt. Bei einem z_{spez} von $1,17 \text{ g } O_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ lag die Ozonkonzentration im Ablauf des 1. Behälters mit $2,2 \text{ mg L}^{-1}$ relativ hoch. Durch das Absorptionsmaximum von Ozon um 260 nm liegt das UV-Spektrum des ozonierten Kläranlagenablaufs mit $2,2 \text{ mg L}^{-1} O_3$ in diesem Bereich über demjenigen des Kläranlagenablaufs vor der Ozonierung (O_3 zu), was die Bedeutung der Interferenz zwischen organischer Matrix des ozonierten Ablaufs und gelöstem Ozon veranschaulicht. Nachdem das Ozon durch Strippen entfernt wurde, kam es zu einem deutlichen Rückgang der Absorption zwischen 240 und 300 nm und das rein durch die ozonierete Abwassermatrix bestimmte Spektrum (O_3 ab, ohne O_3) lag durch die Oxidation der organischen Matrix deutlich unter jenem des Zulaufs der Pilotanlage.

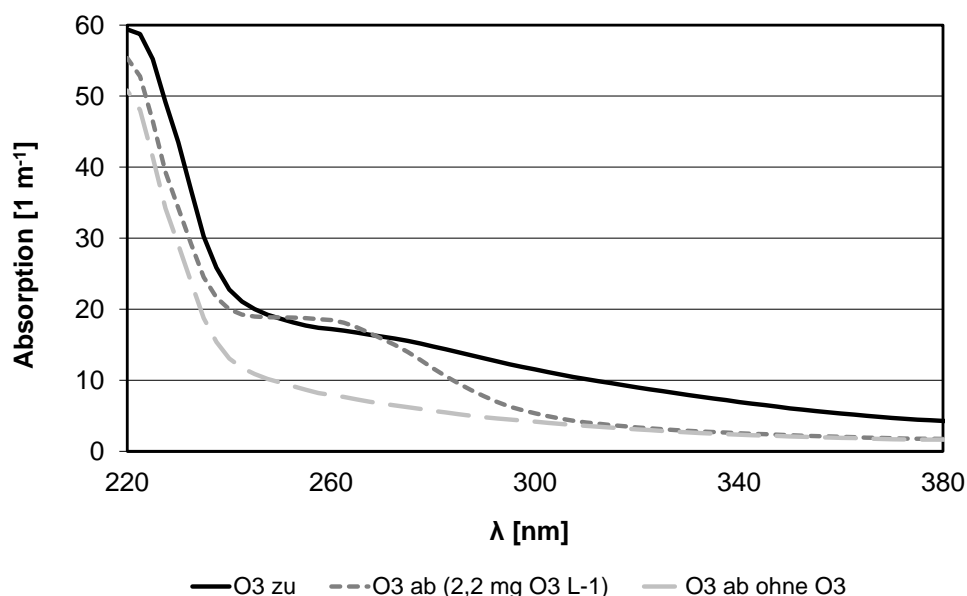


Abbildung 29 Absorptionsspektrum des Kläranlagenablaufs (O_3 zu) und des Ablaufs des 1. Reaktors der Pilotanlage (O_3 ab) mit ($2,2 \text{ mg } O_3 \text{ L}^{-1}$) und ohne Ozon

Der TOC im Kläranlagenablauf soll als Steuerparameter für die matrixspezifische Ozonzufuhr dienen. Der mittels PLS-Korrelationsmodell berechnete TOC (TOC_{eq}) stimmte gut mit den Laborwerten (TOC_{lab}) überein. Die prozentuelle Abweichung des TOC_{eq} vom Laborwert ist in Abbildung 30 dargestellt. Der Großteil der Daten weicht $\pm 10 \%$ vom Analysenwert ab, fünf

Datenpunkte weisen eine Abweichung zwischen 10 und 15 % auf und ein Wert weicht um 23 % ab. Die Abweichungen korrelierten nicht mit den Wetter-/Zulaufbedingungen.

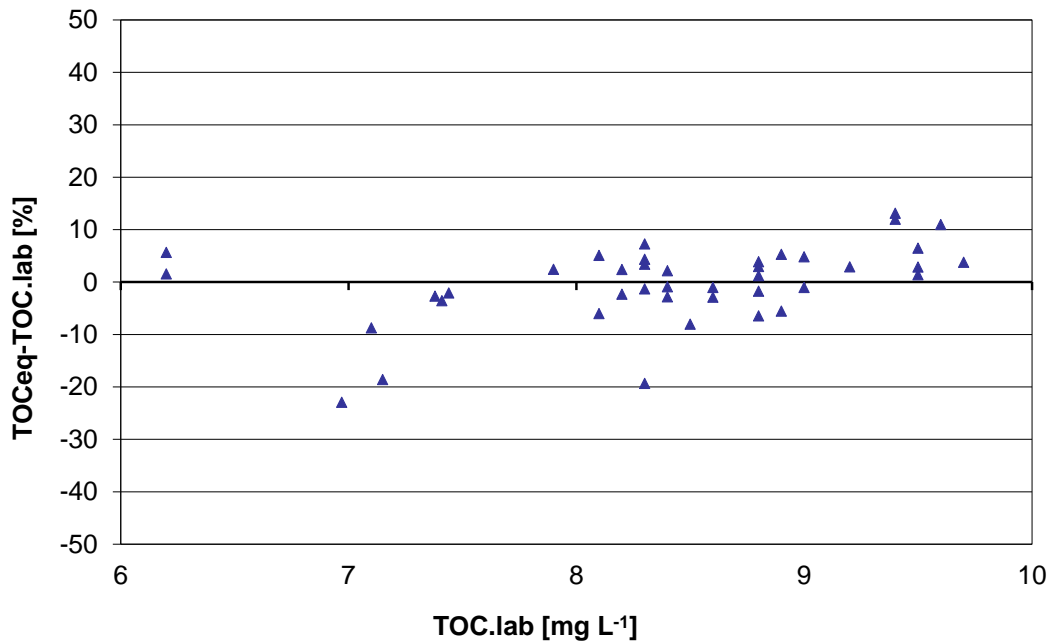


Abbildung 30 Prozentuelle Abweichung des modellierten TOC (TOCeq) vom Laborwert (TOC.lab) im Kläranlagenablauf

Ergebnisse für ein Korrelationsmodell des ozonierten Kläranlagenablaufs sind vorerst nur für den Ablauf des 1. Reaktors gegeben. Hierbei handelt es sich aufgrund der potentiellen Interferenzen von Ozon mit der organischen Matrix um das herausforderndere Datenset, da die gelöste Ozonkonzentration im Ablauf der Pilotanlage (Ablauf 2. Reaktor) i. d. R. sehr niedrig (fünf Messungen $> 0,1 \text{ mg O}_3 \text{ L}^{-1}$) war.

Abbildung 31 zeigt die TOC-Labormessungen des Ablaufs des Ozonierungsreaktors inkl. 95 %-Konfidenzintervall und den Zielparameter TOCeq (Validierdatenset). Das Modell wurde mit 34 Datenpunkten kalibriert und mit 16 Punkten validiert. Mit Ausnahme der Ausreißer V14-V16 stimmten die Werte gut überein. Da es während der Ozonierung zu keiner Mineralisierung, sondern nur zu einem Umbau der organischen Matrix kam, änderte sich der TOC nach der Ozonierung im Gegensatz zum UV/Vis-Spektrum kaum. Trotz des Einflusses der Ozondosis und somit potentiellen Interferenzen auf die Absorption lieferte das Modell für TOCeq gute Werte. Es konnte kein Zusammenhang zwischen der gemessenen Ozonkonzentration und der Differenz zwischen modelliertem und analysiertem TOC festgestellt werden, was die Unabhängigkeit des Modells nochmals bestätigt, s. Abbildung 32. Die Ausreißer V14-16 sind in Abbildung 32 als Dreieck hervorgehoben.

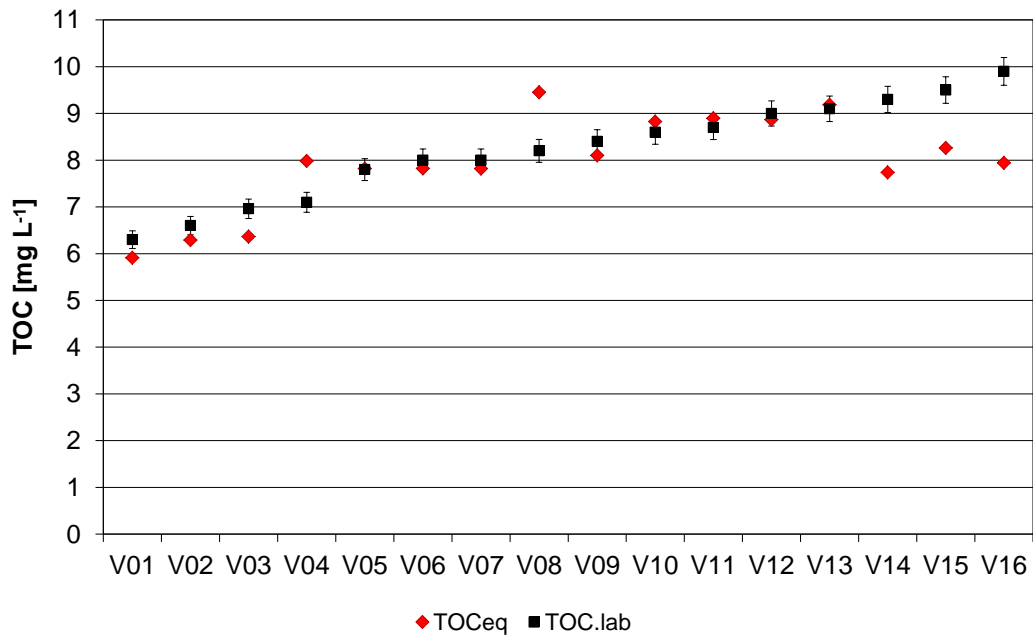


Abbildung 31 Modellierter (TOCeq) und analysierter TOC (TOC.lab $\pm 3\%$ Messunsicherheit) im Ablauf des 1. Reaktors der Pilotanlage (V01-16: Validierdatenset)

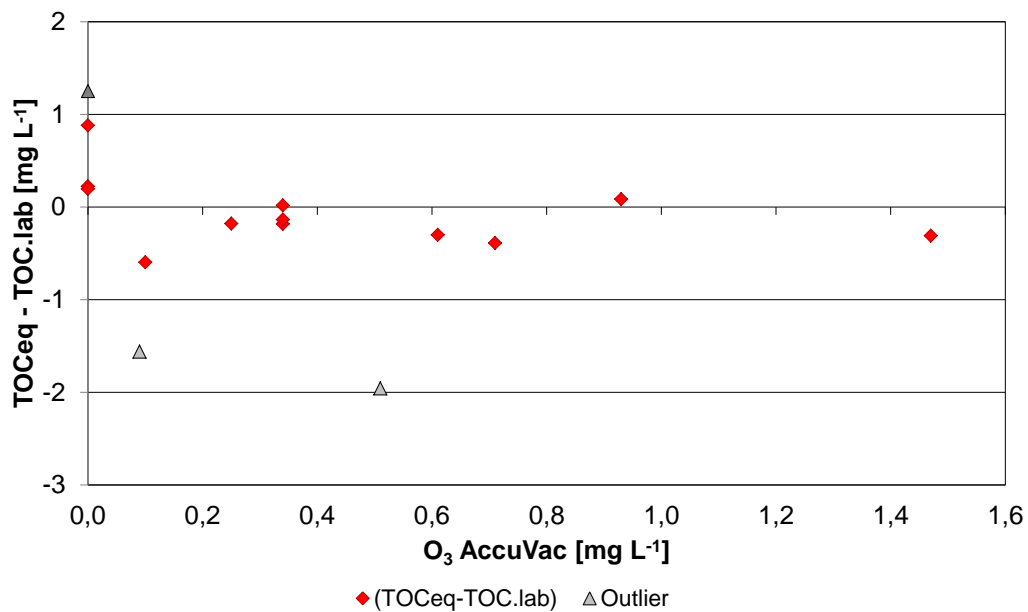


Abbildung 32 Unterschied zwischen modelliertem und gemessenem TOC bei unterschiedlichen Ozonkonzentrationen

Die Ergebnisse des Modells für Ozon im Ablauf (Regelparameter) sind in Abbildung 33 dargestellt.

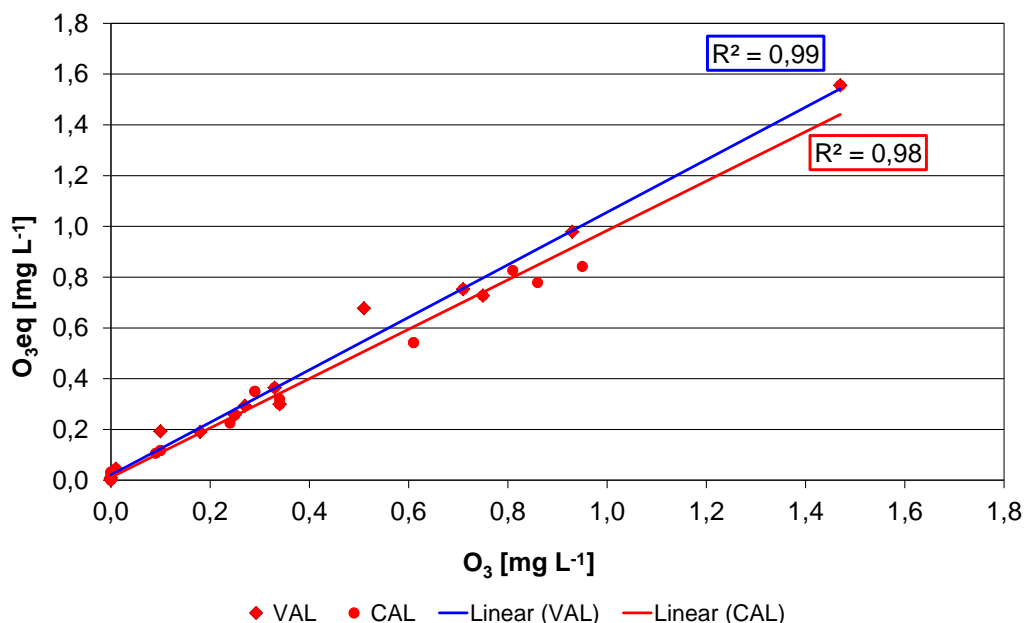


Abbildung 33 Korrelation der Ozonäquivalentkonzentration (O_{3eq}) mit der gemessenen Konzentration (VAL...Validierung; CAL...Kalibrierung)

28 Datenpunkte wurden für die Kalibrierung, 16 Datenpunkte für die Validierung verwendet. Die lineare Regression zeigte sowohl für das Kalibrier- als auch das Validierset eine starke Korrelation zwischen den modellierten (O_{3eq}) und den analysierten (O_3) Daten. Das Modell konnte die Störungen durch die Matrix kompensieren und bietet eine adäquate Alternative zur amperometrischen Ozonmessung.

11.5 Synopsis

Die Berücksichtigung der Wassermatrix und ihrer Schwankungen ist unverzichtbar für die Steuerung und Regelung einer Ozonanlage für kommunales Abwasser. UV/Vis-Onlinespektrometrie zeichnet sich durch Robustheit und niedrigen Wartungsaufwand aus und eignet sich somit hervorragend zur kontinuierlichen Messung.

Im gegenständlichen Projekt konnten über einer Korrelierung von UV/Vis-Spektren mit den korrespondierenden Laborreferenzwerten geeignete matrixspezifische PLS-Korrelationsmodelle für den Steuerparameter TOC_{eq} im Zulauf der Ozonung, sowie den Regelparameter O_{3eq} im Ablauf der Anlage entwickelt werden. Die somit berechneten Werte für TOC im Zulauf zur Versuchsanlage und Restozon im Ablauf der Versuchsanlage bilden eine solide Basis für das vorgeschlagene Steuer-/Regelkonzept.

Außerdem ist basierend auf den für das Modell erhobenen Daten eine Weiterentwicklung der Steuerung/Regelung mit Hilfe der UV-Reduktion durch die Ozonierung grundsätzlich möglich.

12 Sicherheitseinrichtungen

Die Auslegung der Sicherheitseinrichtungen basiert auf den „Richtlinien für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung“ ZH 1/474 (2005) herausgegeben vom Hauptverband der gewerblichen Berufsgenossenschaften, Fachausschuss „Gas und Wasser“, und den „Anforderungen an Ozonungsanlagen zur Wasseraufbereitung“ (ÖNORM M 5878), sowie der Beratung der Herstellerfirma der Ozonanlage, ITT Water & Wastewater Herford GmbH.

12.1 Bau und Ausrüstung

Betriebsanleitung und Kennzeichnung der Anlagenteile (samt Gasleitungen) wurden von der Herstellerfirma der Ozonanlage sachgemäß geliefert bzw. bewerkstelligt.

Hinsichtlich der Werkstoffauswahl wurde für die Versuchsreaktoren Polyurethan (Teile aus Edelstahl) verwendet, die Gasleitungen für den Eintrag des Ozon/Sauerstoffgemisches und für das Abgas aus dem Ozoneintragsbehälter waren aus PVC. Für die Zu- und Abgasleitungen der Pilotanlage wurden keine Edelstahlrohre verwendet, da es sich bei den Pilotversuchen um ein temporär begrenztes Projekt handelte.

Der Ozongenerator wurde in einem 20' Container aufgestellt, wobei folgendes zu beachten ist. In Räumen, in denen sich Ozonanlagen befinden, dürfen gemäß BG-Richtlinie ZH 1/474 keine ständigen Arbeitsplätze eingerichtet werden. Sollte dies aus verfahrenstechnischen Gründen nicht anders möglich sein, muss die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von Ozon eingehalten werden. Der MAK-Wert liegt in Österreich bei 0,1 ppm ($0,1 \text{ mL m}^{-3}$) bzw. $0,2 \text{ mg m}^{-3}$ Luft (Tagesmittelwert).

Not-Ausschalter sind sowohl direkt am Ozonerzeuger, als auch in der Nähe der Eingangstür (im Container und außen, s. Abbildung 34) montiert.

Sowohl die Anforderungen an die Vermischungseinheit als auch verfahrenstechnische Anforderungen wurden erfüllt. Ozonhaltiges Abgas aus den Reaktionsbehältern wurde gemäß ÖNORM M 5878 und BG-Richtlinie ZH 1/474 über einen wirksamen Restozonvernichter geführt. Die Zerstörung des Restozons im Abgasstrom erfolgte thermisch/katalytisch. Die Versuchsreaktoren und der Restozonvernichter vom Typ COD 28 standen im Freien.

12.2 Betrieb

Die Ozonanlage wurde von der Herstellerfirma des Ozonerzeugers, ITT Water & Wastewater Herford GmbH, in Betrieb genommen. Eine Sicherheitsschulung für Personen, die an der Ozonanlage bzw. im unmittelbaren Umfeld arbeiten, wurde von ITT abgehalten. Die Einschulung in den Betrieb der Ozonanlage erfolgte während der technischen Inbetriebnahme. Auf Basis der Schulungs- und Herstellerunterlagen bzw. Mustervorlagen, wurden von der TU

Wien, als Betreiber der Versuchsanlage, Betriebsanweisungen für den Umgang mit Sauerstoff und Ozon erstellt. Sowohl Betriebsanweisungen als auch die Sicherheitsdatenblätter für Ozon, Sauerstoff und Sauerstoff (tiefkalt verflüssigt) wurden gut zugänglich aufgelegt.

Der Container, in dem der Ozonerzeuger aufgestellt war, wurde nur von sachkundigem und befugtem Personal betreten.

Vorgaben zu Sicherheitseinrichtungen aus der ÖNORM M 5878 bzw. der BGZ-Richtlinie ZH 1/474, die sich als relevant für die Pilotversuche erwiesen, sowie deren konkrete Umsetzung sind in Tabelle 32 dargestellt.

Die Sauerstoffanlage, bestehend aus dem Reinsauerstofftank und der Verdampfeinheit, wurde eingezäunt und mit Warnschildern versehen, s. Abbildung 34. Die Abbildung zeigt weitere, in Tabelle 32 angeführte Sicherheitseinrichtungen.



Abbildung 34 Umsetzung von Sicherheitseinrichtungen im Rahmen der Pilotversuche

Umzäunung und Warnschilder für Sauerstoffanlage, Messwertföher für die Raumluftüberwachung am O₃-Generator, Anzeige der Raumluftüberwachung mit Not-Ausschalter neben der Eingangstür des Containers (Aufstellungsort des Ozongenerators), Not-Ausschalter am O₃-Generator und Außenansicht des Containers mit Anzeige der Raumluftüberwachung und Not-Ausschalter, Eingangstür mit Warnschildern und am Container rechts oben angebrachtes Blitzlicht mit Warnhupe (von links nach rechts)

Tabelle 32 Sicherheitseinrichtungen für die Ozonanlage gemäß ÖNORM M5878¹⁾ und BGZ-Richtlinie ZH 1/474²⁾

Sicherheitseinrichtung	Vorgabe	Umsetzung - Pilotanlage
Raumluftüberwachung	<ul style="list-style-type: none"> in Räumen, in denen Ozon aus-/eintreten kann¹⁾²⁾ Alarm und automatische Abschaltung der Ozonerzeugung und Gaszufuhr, sobald Alarmwert (MAK¹⁾ bzw. bei Montage des Messfühlers am Ort, wo die höchste Konzentration zu erwarten ist²⁾, 1 mg m⁻³) erreicht wird 	<ul style="list-style-type: none"> Messwertfühler^a in Bodennähe am O₃-Erzeuger (Abbildung 34) → Alarmwert: 0,5 ppm Anzeige der O₃-Konzentration in der Raumluft (in ppm) außen am Container, neben Eingangstür (Abbildung 34) Optische und akustische Signale bei Überschreiten des Alarmwertes: <ul style="list-style-type: none"> Blitzlicht im Container Blitzlicht und Warnhupe auf Container Automatische Lüftung (s. u.)
Lüftung	<ul style="list-style-type: none"> Automatische, saugende Lüftung in Bodennähe für Störfälle (10-facher¹⁾ bzw. 3-facher²⁾ Luftwechsel pro Stunde) Betreten erst wieder ab Unterschreitung des MAK-Wertes oder mit Atemschutz¹⁾ 	<ul style="list-style-type: none"> Automatische Lüftung bei Überschreiten des Alarmwertes (0,5 ppm), 3-facher Luftwechsel Vollmaske mit Filter des Typs CO zum Atemschutz
Not-Ausschalter	<ul style="list-style-type: none"> Not-Ausschalter an leicht zugänglicher, ungefährdeter Stelle in der Nähe der Eingangstür 	<ul style="list-style-type: none"> Anbringung von Not-Ausschaltern an der Ozonanlage, neben der Zugangstür im Container und außen unter der Anzeige der Raumluftüberwachung (Abbildung 34)
Warnhinweise (Betrieb)	<ul style="list-style-type: none"> An den Zugangstüren (außen) zum O₃-Erzeuger sind Warnschilder anzubringen, die darauf hinweisen, dass im Raum Ozon erzeugt wird, sowie Rauchen und mit offenem Feuer hantieren verboten ist 	<p>Anbringung folgender Warnschilder außen an der Zugangstür (Abbildung 34):</p> <ul style="list-style-type: none"> Ozonanlage – Zutritt nur für unterwiesene Personen Verbot für Personen mit Herzschrittmacher Feuer, offenes Licht und Rauchen verboten Warnung vor giftigen Stoffen
Zusätzlicher Personenschutz		<ul style="list-style-type: none"> Einsatz eines zusätzlichen Handmessgerätes (Gasman, Fa. Crowcon)

^a jährliche Überprüfung notwendig

13 Kosten

Die angeführten Kosten basieren auf Literaturwerten und theoretischen Überlegungen, wobei der Betriebskostenabschätzung, soweit möglich, eine für die Praxis empfohlene spezifische Ozonzehrung z_{spez} von $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ zugrunde gelegt wurde.

Hinsichtlich der Kapitalkosten wurde auf eine Kostenstudie aus der Schweiz zurückgegriffen (Hunziker AG, 2008). In dieser Studie wurden für sechs Referenzkläranlagen mit einer Ausbaukapazität von 6.000 bis 600.000 EW Kapital-, Jahres- und Betriebskosten einer Ozonierung (5 und $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$) und einer Aktivkohledosierung zur weitergehenden Abwasserreinigung ermittelt. Für den vorliegenden Bericht wurden die Kosten für die geringere Ozondosis von $5 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$ herangezogen, da dies bei den vorherrschenden DOC-Ablaufwerten in Österreich eher der empfohlenen spezifischen Ozonzehrung von $0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ entspricht als eine Dosis von $10 \text{ mg L}^{-1} \text{ O}_3$.

In Abbildung 35 sind die spezifischen Kapitalkosten (€ EW^{-1}) und die spezifischen Jahreskosten ($\text{€ EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$) in Abhängigkeit der Kläranlagengröße dargestellt.

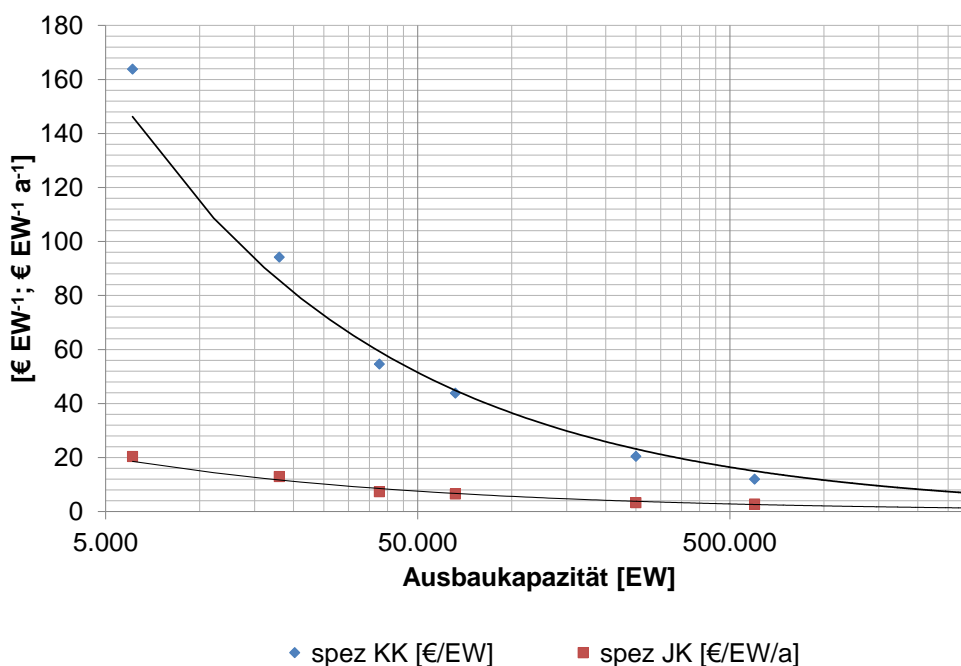


Abbildung 35 Spezifische Kapitalkosten (spez KK) und spezifische Jahreskosten (spez JK) einer Ozonierung (5 mg L^{-1}) in Abhängigkeit der Kläranlagengröße (verändert nach Hunziker AG, 2008)

Es zeigt sich, analog zu den Ergebnissen des österreichischen Abwasserbenchmarkings (Lindtner, 2009), eine degressive Entwicklung der spezifischen Kosten mit steigender Kläranlagengröße. Dasselbe gilt für die spezifischen Betriebskosten, die in Abbildung 36 dargestellt sind. Stellt man die aus der Schweizer Studie entnommenen spezifischen

Betriebskosten einer Ozonierung dem Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung des österreichischen Kläranlagenbenchmarkings (Lindtner, 2009) gegenüber, belaufen sich die Kosten einer Ozonierung auf 10 bis 20 % der Gesamtbetriebskosten, s. Abbildung 36.

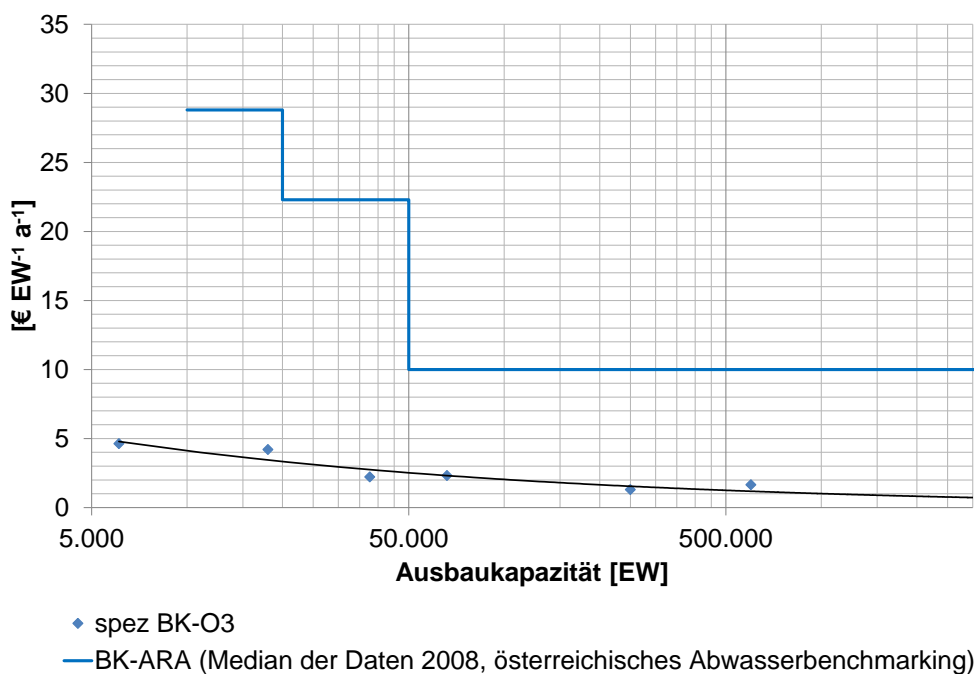


Abbildung 36 Spezifische Betriebskosten einer Ozonierung (spez BK-O3) für 5 mg L^{-1} (verändert nach Hunziker AG, 2008), sowie der Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung (BK-ARA) aus dem österreichischen Benchmarking für die Größenklassen 10.-20.000, 20.-50.000 und > 50.000 EW (Lindtner, 2009; Daten 2008)

Um in einem weiteren Berechnungsansatz die Abhängigkeit der spezifischen Betriebskosten von der DOC-Konzentration im Kläranlagenablauf darzustellen, wurden spezifische Betriebskosten zur Ozonproduktion in der Größenordnung von 1,2 – 1,6 € pro kg O₃ (unterer Wert abgeleitet von einer Kostenabschätzung von ITT Water & Wastewater Herford GmbH für eine große Kläranlage mit PSA bei Energiekosten von 10 Cent pro kWh) angesetzt. Basis für die Berechnung bilden der einwohnerspezifischer TOC-Wert ($35 \text{ g EW}^{-1} \text{ d}^{-1}$) im Kläranlagenzulauf (ARA-Zu) und unterschiedliche Wirkungsgrade für die Entfernung (94 bis 97 % bezogen auf den DOC im Ablauf). Daraus ergeben sich DOC-Ablaufkonzentrationen von 5,5 bis 11 mg L^{-1} DOC, s. Tabelle 33. Je nach DOC-Konzentration und spezifischen Betriebskosten zur Ozonproduktion schwanken die einwohnerspezifischen Betriebskosten zwischen 0,3 und $0,9 \text{ € EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$ bzw. 0,5 und 1,2 Cent m³ (Tabelle 33). Der Median der Betriebskosten für die Abwasserreinigung von 18 Kläranlagen mit einer Ausbaupazität über 100.000 EW (österreichisches Abwasserbenchmarking; Lindtner, 2008) liegt bei $13,7 \text{ € EW}^{-1} \text{ a}^{-1}$. Somit ergeben sich aus dieser Berechnung Betriebskosten für die Ozonierung im Bereich von

10 % der Gesamtbetriebskosten einer Kläranlage > 100.000 EW. Da es sich hier aber lediglich um eine theoretische Betrachtung handelt und die degressive Entwicklung der Betriebskosten auch für die Ozonproduktion gilt, soll diese Berechnung lediglich der Darstellung des Einflusses unterschiedlicher DOC-Ablaufkonzentrationen dienen, während die Betriebskosten in Abhängigkeit der Kläranlagengröße größenordnungsmäßig aus Abbildung 36 abgelesen werden können.

Tabelle 33 Abschätzung der spezifischen Betriebskosten bei unterschiedlichen DOC-Ablaufkonzentrationen (ARA-Zu: 35 g TOC EW⁻¹ d⁻¹; Q-zu: 70 m³ EW⁻¹ a⁻¹; Z_{spez}: 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC; 1,2-1,6 € kg⁻¹ O₃).

Eta* [%]	DOC-Ab [mg L ⁻¹]	spezifische Betriebskosten					
		1,2 € kg ⁻¹ O ₃		1,4 € kg ⁻¹ O ₃		1,6 € kg ⁻¹ O ₃	
		[€ EW ⁻¹ a ⁻¹]	[Cent m ⁻³]	[€ EW ⁻¹ a ⁻¹]	[Cent m ⁻³]	[€ EW ⁻¹ a ⁻¹]	[Cent m ⁻³]
94	11,0	0,64	0,92	0,75	1,07	0,86	1,23
96	7,3	0,43	0,61	0,50	0,72	0,57	0,82
97	5,5	0,32	0,46	0,38	0,54	0,43	0,61

*bezogen auf DOC im Ablauf

14 Empfehlungen für die Praxis

Im Folgenden werden aus den Erkenntnissen der Pilotversuche abgeleitete Empfehlungen für die Praxis gegeben. Es handelt sich dabei um eine Zusammenfassung der Projektergebnisse im Hinblick auf wissenschaftlich abgesicherte Planungs- und Bemessungsgrundlagen. Nähere Ausführungen zu den einzelnen Teilbereichen befinden sich in den jeweiligen Kapiteln.

Es folgt eine Auflistung der zentralen Punkte für einen Bemessungs- und Planungsansatz, die im Rahmen der Pilotstudie versuchstechnisch abgesichert werden konnten:

- Basierend auf den Ergebnissen der einzelnen Fragestellungen wird für die Behandlung von kommunal gereinigtem Abwasser nach dem Stand der Technik (Schwachlastanlage) eine Ozondosis zwischen 0,6 und 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC empfohlen.
- Der 85 %-Wert der zu behandelnden DOC-Fracht bildet den Bemessungswert.
- Als mittlere hydraulische Aufenthaltszeit werden 20 min empfohlen.
- Die Kontaktbecken sollten kaskadiert sein (mind. 2 Kaskaden, z. B. Eintrags- und „Reaktionsbehälter“ mit je 10 min HRT).
- Steuerung und Regelung über UV/Vis-Absorption (DOC im Zulauf und O₃ im Ablauf als Steuer- bzw. Regelparameter).
- Das geeignete Material für Belüfterplatten ist noch nicht zu 100 % abgeklärt. Die optische Überprüfung und die Materialuntersuchung mit dem FTIR-Spektrometer zeigten bei der Silikonmembrane keine Veränderungen; dennoch wurden die Zugfestigkeit und die Reißdehnung erheblich reduziert. Die PU-Membrane hingegen war rein optisch zerstört, d. h. die Materialstruktur wurde verändert, während sich bei der Zugfestigkeit und Reißdehnung praktisch keine Änderungen ergaben.

15 Publikationen

15.1 Peer-reviewed Journals

- 2010 Schaar H., Clara M., Gans O. and Kreuzinger N. Micropollutant removal during biological wastewater treatment and a subsequent ozonation step. *Environmental Pollution* 158, 1399–1404.
- 2011 Mišik M. *et al.* Impact of ozonation on the genotoxic activity of tertiary treated wastewater, *Wat. Res.*, accepted. <http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.04.015>.
- 2011 Altmann D., Grillitsch B., Schaar H., Kreuzinger N., Bartel C., Schorkopf D. L. P. and Möstl E. Impact of ozonation on the ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater, *Wat. Res.*, in submission.
- 2011 Schaar H., Winkler S., Saracevic E., Hofstädter R. and Kreuzinger N. Control strategy for an ozonation plant for tertiary effluent with UV/Vis-spectrometry, *Wat. Sci. Tech.*, in submission.

15.2 Konferenzen und Vorträge

- 2009 Xenobiotics in the Urban Water Cycle (Xenowac), 11-13 März 2009, Paphos, Zypern: Schaar H., Clara M., Gans O. and Kreuzinger N. Removal of organic micropollutants in an ozonation plant for tertiary treated wastewater. *Conference Proceedings*.
- 2009 42. Essener Tagung für ‚Wasser- und Abfallwirtschaft, 18.-20. März 2009, Aachen, Deutschland:
Schaar H., Kreuzinger N. und Kroiss H. Untersuchungen zur Ozonung von kommunalem Kläranlagenablauf. 42. Essener Tagung für Wasser- und Abfallwirtschaft. *GWA* 217, 21/1-21/9.
- 2009 Neue Herausforderungen an die Wassergütewirtschaft, 18.-19. März, Wien: Schaar H. und Kreuzinger N. Oxidationsverfahren in der Abwasserreinigung. ÖWAV/TU Wien-Seminar, *Wiener Mitteilungen* Bd. 212, S. 265-290.
- 2010 Ozone & Related Oxidants: Solutions for Emerging Pollutants of Concern to the Water and the Environment, 28.-30. April, Genf, Schweiz:
Mišik M., Knasmueller S., Ferk F., Cichna-Markl M., Grummt T., Schaar H. und Kreuzinger N. The effect of an ozonation step for tertiary treated wastewater on the mutagenic potential. *Conference Proceedings*.
- 2010 NATO Advanced Research Workshop: Advanced water supply and wastewater treatment: a road to safer society and environment, 19.-22.05.2010, Lviv, Ukraine:

- Kreuzinger N. Ozonation of tertiary treated wastewater - a solution for micro pollutant removal and disinfection? Conference Proceedings.
- 2010 Austrian Young Water Professionals Conference, 9.-11. Juni 2010, Wien: Altmann D., Grillitsch B., Schaar H., Kreuzinger N., Bartel C., Schorkopf D. L. P. and Möstl E. Impact of ozonation on the ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater, Conference Proceedings.
- 2010 24. Karlsruher Flockungstage, 16.-17. November 2010, Karlsruhe, Deutschland: Kreuzinger N., Schaar H. und Kroiss H. Elimination von Mikroschadstoffen aus dem Ablauf kommunaler Anlagen durch nachgeschaltete Ozonung; Ergebnisse eines Forschungsprojektes in Österreich. Schriftenreihe des IWG/SWW der Universität Karlsruhe, Bd. 139, S. 9-41.
- 2010 Comité scientifique du SIAAP, Paris, 21. 5. 2010:
Kreuzinger N., Schaar H., Kroiss H. Recherches sur la réduction de concentration de micropolluants par ozonation après traitement biologique des eaux usées
- 2010 3rd International Scientific Meuse Symposium, The Meuse District: Challenges For Tomorrow, LIEGE (Lüttich), April 22 – 23:
Kroiss H. Strategy to manage emerging pollutant issues.
- 2010 15. Nachbarschaftstag der Großkläranlagen des ÖWAV, Meran, 27.-28. Mai:
Kreuzinger N., Schaar H., Kroiss H. (2010). Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Ablaufozonierung.
- 2010 Sitzung der Arbeitsgruppe "Reine Ruhr" im Nordrheinwestfälischen Umwelt Ministerium (MUNLV), Düsseldorf; 30.04.2010:
Kreuzinger N., Schaar H., Kroiss H. Untersuchungen zur weitergehenden Abwasserreinigung durch Ablaufozonierung.
- 2011 7th IWA specialist conference, Assessment and control of micropollutants / hazardous substances in water (Micropol and Ecohazard 2011), 11.-13.07.2011, Sydney, Australien:
Schaar H., Clara M. and Kreuzinger N. REACHing wastewater impact – suggestion for a risk assessment approach for wastewater discharges, accepted for oral presentation.

15.3 Posterpräsentationen

- 2009 AOP5 Oxidation Technologies for Water and Wastewater, 30. März – 3. April 2009, Berlin, Deutschland:

Schaar H., Kreuzinger N. and Svardal K. Experience with an Ozonation Pilot Plant for further Treatment of Municipal Wastewater". Poster.

2010 Ozone & Related Oxidants: Solutions for Emerging Pollutants of Concern to the Water and the Environment, 28.-30. April, Genf, Schweiz:

Schaar H., Winkler S., Saracevic E., Hofstädter R. and Kreuzinger N. Control strategy for an ozonation plant for tertiary effluent with UV/Vis-spectrometry, Poster.

15.4 Diplom-/Masterarbeiten

2007 Binder A. Application of Ozone for Advanced Purification of Municipal Wastewater Treatment Plant Effluents. Fachhochschul-Diplomstudiengang Bioengineering, FH Campus Wien, University of Applied Sciences. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

2007 Kubiak E. Basic investigations for the implementation of an ozonation step for effluent of a municipal WWTP treated according to the best available technology (BAT). Faculty of energy and environmental engineering, Silesian University of Technology in Gliwice. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

2009 Hofstädter R. Grundlagen für das Regelungskonzept einer Ozonungsstufe für kommunales Abwasser, Fakultät für Maschinenwesen und Betriebswissenschaften, TU Wien. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

2009 Richter C. Grundlagenermittlung für den Abbau organischer Mikroschadstoffe in kommunalem Kläranlagenablauf mittels Ozonung. Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften Fachrichtung Wasserwesen, TU Dresden. Durchgeführt am Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft der TU Wien.

16 Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., Escher, B. I., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., Von Gunten, U., Zimmermann, S. G., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. und Rensch, D. (2009). Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. EAWAG. 16. Juni 2009.
- ADEQUAD (2007). Auswirkungen der Erweiterung der HKA und des Kanalnetzes von Wien auf die betroffenen Gewässer Donau, Donaukanal und Liesing. Institut für Wassergüte und Abfallwirtschaft der TU Wien. EU INTERREG III-A Projekt Nr.866/2005. November 2007.
- Altmann, D., Grillitsch, B., Schaar, H., Kreuzinger, N., Bartel, C., Schorkopf, D. L. P. und Möstl, E. (2011). "Impact of ozonation on the ecotoxicity and endocrine activity of tertiary treated wastewater." *Water Research*: in submission.
- Bader, H. und Hoigne, J. (1981). "Determination of ozone in water by the indigo method." *Water Research* **15**(4): 449-456.
- BAFU. (2010). "Eintrag von organischen Spurenstoffen in die Gewässer - Änderung der Gewässerschutzverordnung (GSchV), Auswertung der Anhörung zur Änderung der GSchV." <http://www.news.admin.ch/NSBSubscriber/message/attachments/20488.pdf>.
- Bahr, C., Ernst, M., Jekel, M., Heinzmann, B., Luck, F. und Ried, A. (2007). Pilotox - Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion. Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, Bd. 5.
- BGBl. II Nr. 96/2006. 96. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft über die Festlegung des Zielzustandes für Oberflächengewässer (Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG), ausgegeben am 2. März 2006.
- BGBl. II Nr. 461/2010. 461. Verordnung des Bundesministers für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft, mit der die Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer, die Qualitätszielverordnung Ökologie Oberflächengewässer und die Qualitätszielverordnung Chemie Grundwasser geändert werden, ausgegeben am 23. Dezember 2010
- Bletterie, U. und Kreuzinger, N. (2010). Klein AOP - Anpassung und Optimierung des AOP Verfahrens für die Trinkwasserversorgung kleiner Versorgungseinheiten. TU Wien, Institut für Wassergüte, Ressourcenmanagement und Abfallwirtschaft. A700067. April 2010.
- Clara, M., Denner, M., Gans, O., Scharf, S., Windhofer, G. und Zessner, M. (2009). Emissionen organischer und anorganischer Stoffe aus kommunalen Kläranlagen. Umweltbundesamt Wien. REP-0247.
- Clara, M., Gans, O., Humer, F., Weiss, S. und Zieritz, I. (2010a). ANTIBIOTIKA IM GRUNDWASSER - Sondermessprogramm im Rahmen der Gewässerzustandsüberwachungsverordnung. Umweltbundesamt Wien. REP-0258.
- Clara, M., Kralik, M., Miesbauer, H., Schabuss, M., Scharf, S., Vallant, B., Weiss, S. und Grillitsch, B. (2010b). POLLUTANTS OF PRIORITY CONCERN IN AUSTRIAN RIVERS - Mercury and its compounds, Trisphosphates. Umweltbundesamt Wien. REP-0253.
- Clara, M., Kreuzinger, N., Strenn, B., Gans, O. und Kroiss, H. (2005). "The solids retention time - a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants." *Water Research* **39**: 97-106.
- Clara, M., Strenn, B. und Kreuzinger, N. (2004). "Carbamazepine as a possible anthropogenic marker in the aquatic environment: investigations on the behaviour of Carbamazepine in wastewater treatment and during groundwater infiltration." *Water Research* **38**: 947-954.

- Daughton, C. G. und Ternes, T. A. (1999). "Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?" *Environ. Health Perspect* **107**: 907-938.
- DIN 38404-3:2005-07. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalischchemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UVStrahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient (C 3), Juli 2005.
- DIN 38415-4:1999-12. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) - Teil 3: Bestimmung des erbgutverändernden Potentials von Wasser- und Abwasserinhaltsstoffen mit dem *Salmonella-Mikrosomen*-Test (Ames-Test), Dezember 1999.
- DIN 38415-6:2003-08. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Suborganismische Testverfahren (Gruppe T) Teil 6: Giftigkeit gegenüber Fischen; Bestimmung der nicht akut giftigen Wirkung von Abwasser auf die Entwicklung von Fischeiern über Verdünnungsstufen (T 6), August 2003.
- DIN EN 1899-1:1998. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n). Teil 1: Verdünnungs- und Impfverfahren nach Zugabe von Allylthioharnstoff (ISO 5815:1989, modifiziert), Mai 1998.
- DIN EN 1899-2:1998. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs nach n Tagen (BSB_n). Teil 2: Verfahren für unverdünnte Proben (ISO 5815:1989, modifiziert), Mai 1998.
- DIN EN ISO 6222:1999. Wasserbeschaffenheit - Quantitative Bestimmung der kultivierbaren Mikroorganismen - Bestimmung der Koloniezahl durch Einimpfen in ein Nähragarmedium, Juli 1999.
- DIN EN ISO 6341:1996. Wasserbeschaffenheit - Bestimmung der Hemmung der Beweglichkeit von *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) -- Akuter Toxizitäts-Test (ISO 6341:1996), Juni 1996.
- DIN EN ISO 7887:1994. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser, Abwasser und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalischchemische Kenngrößen (Gruppe C) - Bestimmung der Färbung (C 1), Dezember 1994.
- DIN EN ISO 7899-2:2000. Nachweis und Zählung von intestinalen Enterokokken. Teil 2: Verfahren durch Membranfiltration, November 2000.
- DIN EN ISO 8692:2004. Wasserbeschaffenheit - Süßwasseralgen-Wachstumshemmtest mit einzelligen Grünalgen, Januar 2005.
- DIN EN ISO 93083:1998. Nachweis und Zählung von *Escherichia coli* und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser. Teil 3: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren) DIN EN ISO 9308-3:1998, Juli 1999.
- Dodd, M. C., Kohler, H.-P. E. und von Gunten, U. (2009). "Oxidation of Antibacterial Compounds by Ozone and Hydroxyl Radical: Elimination of Biological Activity during Aqueous Ozonation Processes." *Environmental Science & Technology* **43**(7): 2498-2504.
- Eisenbrand, G., Metzler, M. und Hennecke, F. J. (2005). *Toxikologie für Naturwissenschaftler und Mediziner*, Wiley-VCH.
- EU Kommission (2011). http://circa.europa.eu/Public/irc/env/wfd/library?l=/framework_directive/thematic_documents/priority_substances/supporting_substances/substance_impacts_2011&vm=detailed&sb=Title. Zugriff am 29. März 2011.
- Fahlenkamp, H., Nöthe, T., Hannich, C. B., von Sonntag, C., Golloch, A. und Sein, M. M. (2006). Einsatz und Wirkungsweise oxidativer Verfahren zur Nachbehandlung von Abwasser aus kommunalen Kläranlagen, Teil 2b und 3. Abschlussbericht an das

- Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen. August 2006.
- Fent, K. (2007). *Ökotoxikologie Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie*, Thieme.
- Giger, W., Schaffner, C. und Kohler, H.-P. E. (2006). "Benzotriazole and Tolyltriazole as Aquatic Contaminants. 1. Input and Occurrence in Rivers and Lakes." *Environmental Science & Technology* **40**(23): 7186-7192.
- Gottschalk, C., Libra, J. A. und Saupe, A. (2010). *Ozonation of Water and Waste Water - A Practical Guide to Understanding Ozone and its Application*. Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH.
- Grummt, T., Hansen, P. D., Rettberg, P., Waldmann, P. und Zipperle, J. (2004). "Unerwünschte Wirkungen im Gewässer: Genotoxizität als prioritärer Messparameter." *Chemie in unserer Zeit* **38**(4): 248-255.
- Hoigné, J. (1994). "Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal Set of Analytical Data." *Ozone: Science & Engineering* **16**(2): 113 - 120.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G.-Y. und von Gunten, U. (2003). "Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes." *Environmental Science & Technology* **37**(5): 1016-1024.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C. S., Ried, A., Siegrist, H. R., Ternes, T. A. und von Gunten, U. (2005). "Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study." *Environ. Sci. Technol.* **39**: 4290-4299.
- Hunziker AG (2008). *Massnahmen in ARA zur weitergehenden Elimination von Mikroverunreinigungen - Kostenstudie*. Studie im Auftrag des Bundesamt für Umwelt BAFU. Oktober 2008.
- Kaindl, N. (2008). *Weitergehende Reinigung von mechanisch-biologisch vorgereinigtem Abwasser der Papierindustrie mittels Ozonbehandlung und nachfolgender Biofiltration*. Doktorarbeit an der Fakultät für Bauingenieurwesen, Technische Universität Wien.
- Kreuzinger, N., Clara, M., Strenn, B. und Kroiss, H. (2004). "Relevance of the sludge retention time (SRT) as design criteria for wastewater treatment plants for the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals from wastewater." *Wat. Sci. Tech.* **55**(5): 149-156.
- Langlais, B. und Reckhow, D. A. B., Deborah R., Eds. (1991). *Ozone in Water Treatment - Application and Engineering*, Lewis Publishers.
- Lindtner, S. (2008). "Datenanalyse als Werkzeug der Betriebsoptimierung." *Wiener Mitteilungen* **208**: 83-114.
- Lindtner, S. (2009). *Öffentlicher Bericht - Benchmarking für Kläranlagen - Geschäftsjahr 2008*. <http://www.abwasserbenchmarking.at/home/berichte/index.php>. Dezember 2009.
- Neifer, H. (2010). *Weitergehende Elimination von Mikroschadstoffen aus Abwasser in Baden-Württemberg*. 24. Karlsruher Flockungstage, 16.-17. November 2010.
- Nöthe, T. (2009). *Zur Ozonung von Spurenstoffen in mechanisch-biologisch gereinigten Abwässern*. an der Fakultät Bio-und Chemieingenieurwesen der Technischen Universität Dortmund, Technische Universität Dortmund.
- OECD. *Guidance Document on the Diagnosis of Endocrine-related Histopathology in Fish Gonads*. Series on Testing and Assessment No. 123, 31-May-2010.
- OECD 230. *21-day Fish Assay: A Short-Term Screening for Oestrogenic and Androgenic Activity, and Aromatase Inhibition*. OECD GUIDELINE FOR THE TESTING OF CHEMICALS, adopted: 7 September 2009.
- ÖNORM M 5878. *Anforderungen an Ozonungsanlagen zur Wasseraufbereitung*, Ausgabe: 2002-03-01.

- Poseidon (2004). Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse. Contract No. EVK1-CT-2000-00047.
- Richtlinie 2000/60/EG. Richtlinie des europäischen Parlaments und Rates zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik, 23. Oktober 2000.
- Richtlinie 2006/7/EG. Richtlinie des europäischen Parlaments und Rates über die Qualität der Badegewässer und deren Bewirtschaftung und zur Aufhebung der Richtlinie 76/160/EWG, 15. Februar 2006.
- Richtlinie 2008/105/EG. Richtlinie des europäischen Parlaments und Rates über Umweltqualitätsnormen im Bereich der Wasserpolitik und zur Änderung und anschließenden Aufhebung der Richtlinien des Rates 82/176/EWG, 3/513/EWG, 84/156/EWG, 84/491/EWG und 86/280/EWG sowie zur Änderung der Richtlinie 2000/60/EG, 16. Dezember 2008.
- Richtlinie 2009/90/EG. Richtlinie der Kommission zur Festlegung technischer Spezifikationen für die chemische Analyse und die Überwachung des Gewässerzustands gemäß der Richtlinie 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates, 31. Juli 2009.
- Schmidt, T. C., Lutze, H. und Merkel, W. (2010). "Möglichkeiten und Grenzen oxidativer Verfahren in der Wasseraufbereitung (Trinkwasser, Abwasser)." GWF Wasser Abwasser **151**(9): 874-880.
- Schramm, C., Gans, O., Uhl, M., Grath, J., Scharf, S., Zieritz, I., Kralik, M., Scheidleder, A. und Humer, F. (2006). CARBAMAZEPIN UND KOFFEIN – POTENZIELLE SCREENINGPARAMETER FÜR VERUNREINIGUNGEN DES GRUNDWASSERS DURCH KOMMUNALES ABWASSER? Umweltbundesamt Wien. REP-0061.
- Sommer, R., Pribil, W., Pfleger, S., Haider, T., Werderitsch, M. und Gehriger, P. (2004). "Microbicidal efficacy of an advanced oxidation process using ozone/hydrogen peroxide in water treatment." Wat. Sci. Tech. **50**(1): 159-164.
- Staelin, J. und Hoigne, J. (1985). "Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions." Environmental Science & Technology **19**(12): 1206-1213.
- Stüber, M. (2005). Vorkommen und Verhalten von Naphthalinsulfonaten in der biologischen Abwasserbehandlung - Untersuchungen mittels Kopplung von Hochleistungsflüssigchromatographie und Massenspektrometrie. Doktorarbeit an der Fakultät III - Prozesswissenschaften, Technischen Universität Berlin.
- Ternes, T. A. (1998). "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers." Wat. Res. **32**(11): 3245-3260.
- Ternes, T. A., Stüber, J., Herrmann, N., McDowell, D., Ried, A., Kampmann, M. und Teiser, B. (2003). "Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater?" Wat. Res. **37**: 1976-1982.
- Uhl, M., Gans, O., Grillitsch, B., Fürhacker, M. und Kreuzinger, N. (2005). Grundlagen zur Risikoabschätzung für quaternäre Ammoniumverbindungen. Umweltbundesamt Wien.
- von Gunten, U. (2003). "Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation." Water Research **37**(7): 1443-1487.
- www.lenntech.com, Zugriff am 9. Februar 2009.
- Yillia, P. T., Kreuzinger, N. und Mathooko, J. M. (2008). "The effect of in-stream activities on the Njoro River, Kenya. Part II: Microbial water quality." Physics and Chemistry of the Earth **33**: 729-737.
- ZH 1/474. Richtlinie für die Verwendung von Ozon zur Wasseraufbereitung, Aktualisierte Neudruckfassung Oktober 2005.

Zimmermann, S. G., Wittenwiler, M., Hollender, J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H. und von Gunten, U. (2011). "Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection." *Water Research* **45**(2): 605-617.



lebensministerium.at