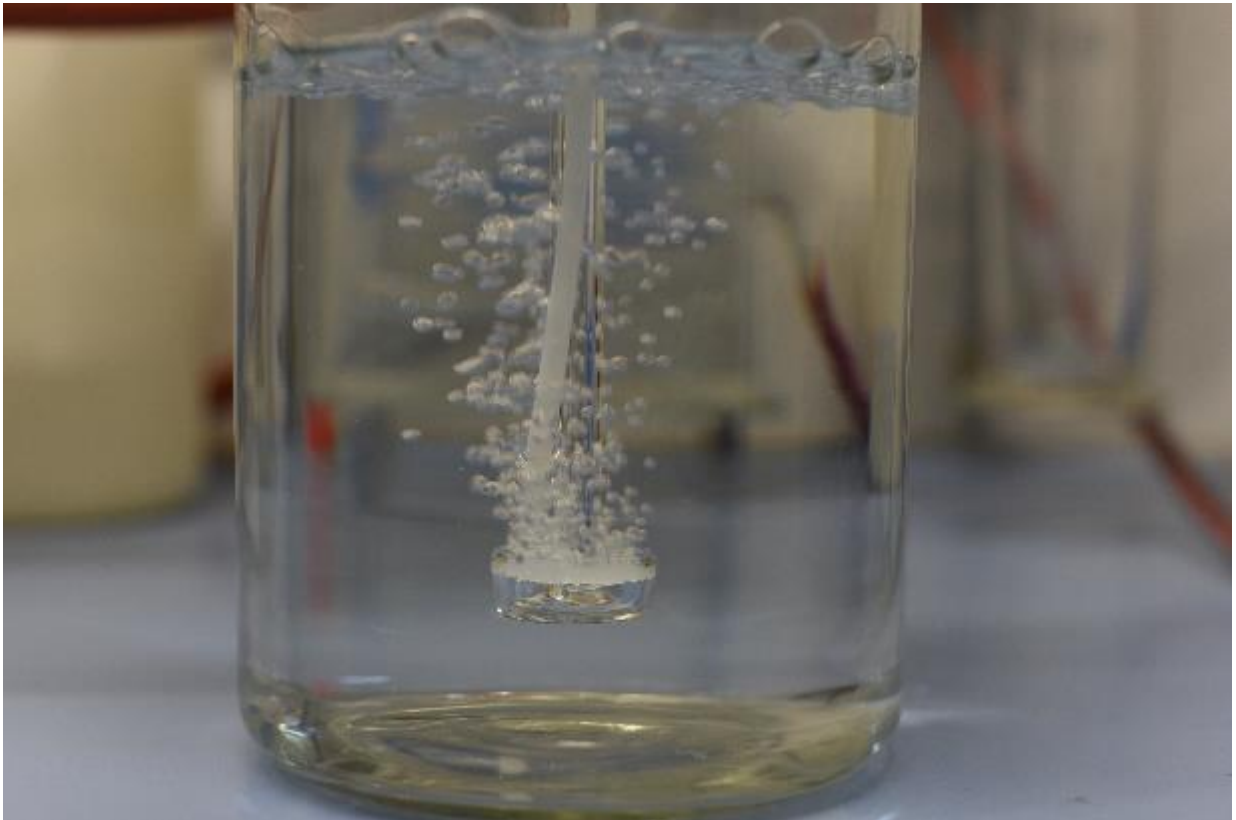


Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung

Arbeitsanweisung zur Durchführung der
Abklärungen



Zofingen, 16.12.2020

Im Auftrag des VSA
(Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute)



Die VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» wurde 2021 überarbeitet. Für die «Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen» ergaben sich dadurch gewisse Anpassungen. Diese wurden im nachfolgenden Text an der entsprechenden Stelle in «rot» vorgenommen.

Autoren ENVILAB AG: Anna Zappatini
Christian Götz
Alessandro Piazzoli, alessandro.piazzoli@envilab.ch

Auftraggeber: Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA)
Pascal Wunderlin, VSA, pascal.wunderlin@vsa.ch

Fachexperte: Urs von Gunten, Eawag, Dübendorf, urs.vongunten@eawag.ch

Projektbegleitung und Projektpartner:

Cornelia Kienle, Oekotoxzentrum
Hana Mestankova, Eawag
Sergio Santiago, Soluval Santiago
Suzanne Mettler, Envilab AG
Yael Schindler-Wildhaber, BAFU (ehem. EAWAG)

Begleitgruppe Testverfahren:

Adriano Joss, Eawag
Christian Abegglen, VSA
Cornelia Kienle, Oekotoxzentrum
Edith Durisch, AWEL
Mirco Weil, ECT
Pascal Wunderlin, VSA
Sergio Santiago, Soluval Santiago
Urs von Gunten (Vorsitz), Eawag
Yael Schindler-Wildhaber, BAFU

ENVILAB AG

Mühlethalstrasse 25, CH-4800 Zofingen
Telefon +41 (0)62 745 70 50, www.envilab.ch, info@envilab.ch

Version	Datum	Dateiname	Sachbearbeitung	Freigabe
1.1	24.09.2015	Z3338-SOP Ozonung	Anna Zappatini Dr. Christian Götz	Dr. Christian Götz
2.0	16.12.2020	Z3459.007-SOP Ozonung	Alessandro Piazzoli	Alessandro Piazzoli

INHALTSVERZEICHNIS

1	Einleitung	5
2	Modul 2: Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung	7
3	Module 3 und 4: "Abklärungen im Labor" und "Biotests"	9
3.1	Konzept der "Abklärungen im Labor" und der "Biotests"	9
3.2	Probenahme	11
3.3	Methoden	12
3.4	Vorgehen beim Modul 3 und Modul 4	12
3.5	Material / Chemikalien für Module 3 und 4	13
3.5.1	Allgemeines	13
3.5.2	Aufbau der Ozonungsanlage	13
3.5.3	Betrieb der Ozonanlage - Allgemeines	14
3.5.4	Proben	14
3.5.5	Ozonung von grösseren Mengen an Abwasser zur weiteren Verwendung für Biotests etc.	14
3.5.6	Ozonexposition	15
3.5.7	$\cdot\text{OH}$ -Radikal-Exposition	15
3.5.8	Reagenzien / Lösungen	16
3.6	Allgemeines zur Durchführung	17
3.7	Probenvorbereitung und -Lagerung	18
3.8	Aufbau der Ozonungsanlage	18
3.9	Herstellung einer Ozonstammlösung	20
3.10	Bestimmung der Konzentration der Ozonstammlösung und Berechnung der benötigten Menge Ozonlösung	21
3.11	Ozonung von Abwasser zur Weiterverwendung für die Analytik, Biotests und Simulation des Bioabbaus	24
3.12	Ozonexposition	25
3.13	$\cdot\text{OH}$ -Radikalexposition	29
3.14	Spurenstoffabbau	31
3.15	Oxidationsnebenprodukte	32
3.16	SPE für Biotests und Messung der Nitrosamine	32
3.17	Simulation des Bioabbaus	33
4	Analysen	35
4.1.1	DOC und Nitrit	35
4.1.2	Ozon	35
4.1.3	$\cdot\text{OH}$ -Radikale	36

4.1.4	Bromid und Bromat	36
4.1.5	Nitrosamine	36
4.1.6	Spurenstoffe	36
4.1.7	Biotests	37
5	Literaturverzeichnis	38

1 EINLEITUNG

Mit der zusätzlichen Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigung wird eine grosse Bandbreite von anthropogenen Stoffen aus dem Abwasser entfernt und dadurch die Wasserqualität signifikant verbessert. Die Ozonung von Abwasser ist neben der Adsorption an Aktivkohle ein etabliertes Verfahren für die Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser (Wunderlin, 2017). **Es ist bekannt, dass sich gewisse Abwässer nicht für eine Ozonung eignen, insbesondere bei bedeutenden Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitern.** In diesen Fällen können unerwünschte Transformations- oder Oxidationsnebenprodukte übermässig gebildet werden (Margot J., 2013; Escher, et al., 2008). An der Eawag wurde ein modulares Testverfahren im Labormassstab entwickelt, mit dessen Hilfe beurteilt werden kann, ob die Ozonung für ein bestimmtes Abwasser geeignet ist (Wunderlin, et al., 2015). **Dazu hat der VSA (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerfachleute) im März 2017 die Empfehlung "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" veröffentlicht, in der die empfohlenen Abklärungen Schritt für Schritt erläutert werden. Die Abbildung 1 zeigt den schematischen Verlauf der Abklärungen.**

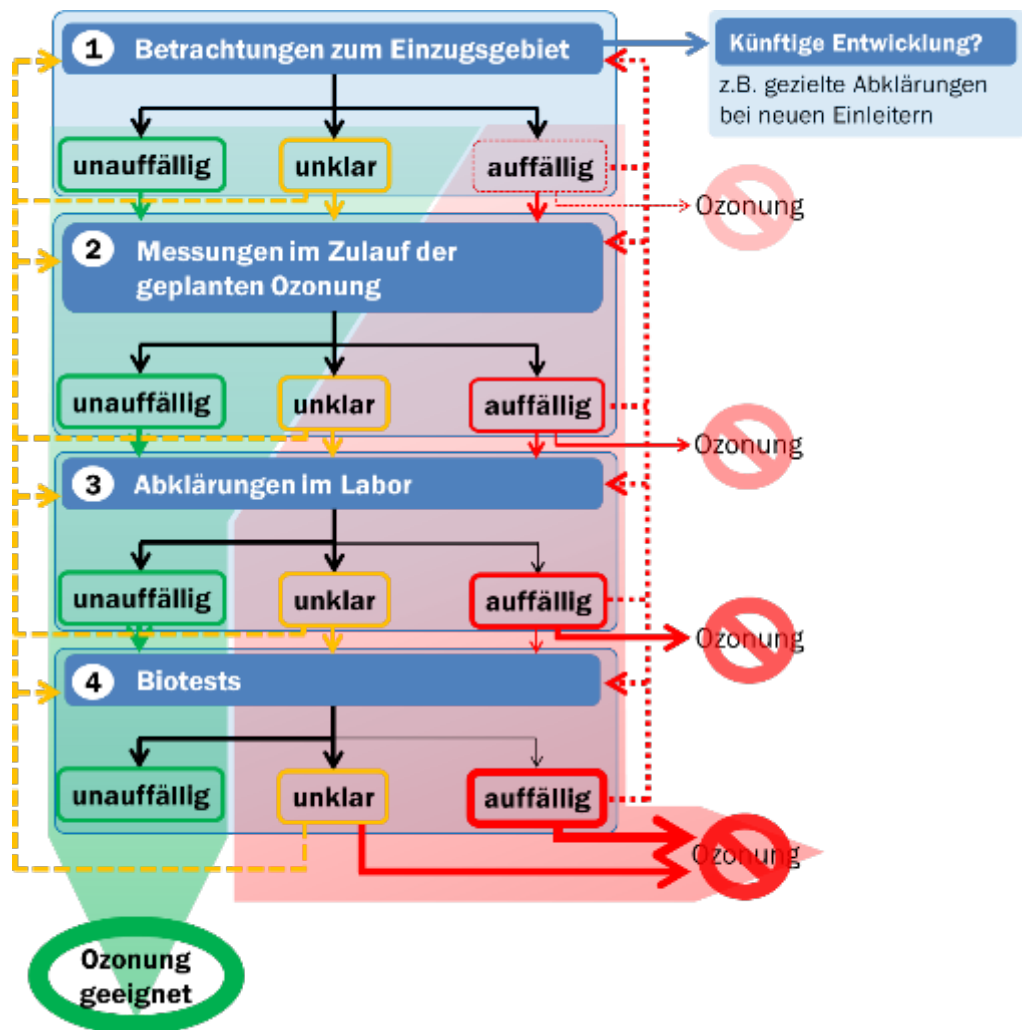


Abbildung 1: Schematische Darstellung des modularen Ablaufs der Abklärungen. (Quelle VSA)

Mit der vorliegenden «Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen» (SOP) wird die Durchführung der verschiedenen Module erläutert. Insbesondere wird auf die folgenden Module eingegangen:

- Modul 2 "Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung"
- Modul 3 "Abklärungen im Labor"
- Modul 4 "Biotest".

Das Modul 3 kann mit dieser SOP in jedem Labor durchgeführt werden, das mit den verwendeten Methoden grundlegend vertraut ist.

Als Interpretationshilfe zu den vorliegenden Resultaten können die Aqua&Gas Artikeln „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Erkenntnisse aus mehrjährigen Erfahrungen“ (Grelot, et al., 2020) und "Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung“ (Wunderlin, et al., 2015) sowie die Empfehlung "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" (Version 2) herangezogen werden, oder der VSA kann direkt kontaktiert werden (info@micropoll.ch).

2 MODUL 2: MESSUNGEN IM ZULAUF DER GEPLANTEN OZONUNG

In diesem Modul werden im Zulauf zur geplanten Ozonung bekannte problematische Stoffe, wie Bromat und Nitrosamine, sowie Vorläufersubstanzen wie Bromid oder Chrom gemessen. Das Ziel besteht darin, aufbauend auf den Betrachtungen zum Einzugsgebiet, problematische Einleiter zu identifizieren.

Die Analysen von Bromid, Bromat und Nitrosaminen werden in der Regel durch akkreditierte Laboratorien mittels Standardmethoden durchgeführt und werden in diesem Dokument nicht weiter erklärt. Die Probenahme für die Durchführung dieser Analysen wird nachfolgend detailliert erläutert.

Die Untersuchung von Bromid, Bromat und Nitrosaminen wird mittels 5-Tagesmischproben (durchflussproportional) über eine längere Zeitperiode (3 bis 6 Monate) durchgeführt. Die 5-Tagesmischproben sollen unterschiedliche Start-Wochentage haben, damit alle Tage der Woche, mitsamt Wochenendtagen, untersucht werden. Die Probenahme seitens Kläranlage erfolgt mittels 24h-Sammelproben, diese werden per Ende des Monats an das Auftragslabor versendet und aus fünf 24h-Sammelproben wird die 5-Tagesmischprobe im Labor erstellt.

Die vorhandenen Kenntnisse zum Einzugsgebiet aus dem Modul 1, zum Beispiel das Vorhandensein eines relevanten Einleiters mit einem bekannten Produktionsrhythmus resp. Abwasserdynamik, sollen berücksichtigt werden. Die Probenahmestrategie soll darauf angepasst werden, damit man die relevanten Abwasserströme beprobt. Die Anzahl untersuchter Proben sowie der analysierten Parameter bleiben jedoch unverändert.

Bromid: Über eine längere Zeitperiode (3 bis 6 Monate) werden pro Monat vier 5-Tagesmischproben auf Bromid untersucht. Die 24h-Sammelproben dienen als Rückstellproben; bei auffälligen Bromid-Gehalten in der 5-Tagesmischprobe ($\geq 100 \mu\text{g Br/L}$) werden die einzelnen Tagesproben untersucht. Die Messung der einzelnen Tagesproben ermöglicht ein besseres Verständnis der Bromid-Dynamik über die Tage und kann Hinweise auf mögliche Quellen geben. Zum Beispiel mit dem Vergleich zwischen dem Verlauf der Bromid-Konzentrationen und der angefallenen Wassermenge auf der ARA; verläuft dies Parallel dann wird Bromid mittels Regenwasser auf der ARA gebracht (z.B. Auswaschung einer Deponie), verläuft dies gegenseitig dann ist eher ein relevante Industrie-Einleitern für das Bromideintrag verantwortlich.

Bromat: Die Analyse der Proben auf Bromat sollte stichprobenartig erfolgen (mindestens 3 Analysen während der Messkampagne). Im erstem Monat sollen alle Probe analysiert werden. Falls keine auffälligen Befunde detektiert werden, können bei den weiteren Monaten nur die 5-Tagesmischproben mit den höchsten Bromid-Gehalten analysiert werden.

Chrom und Schwermetalle: Die Analyse von Chrom und weiterer Schwermetalle (z.B. gem. A&G Artikel N°4 2018 "Metalle in der Ozonung": Cu, Zn, Cd, Pb und Ni) ist fakultativ; sollte aber bei stark schwermetall-haltigem Abwasser oder erhöhten

Schwermetall-Konzentrationen im Klärschlamm durchgeführt werden. Betriebe aus folgenden Branchen können zu einer erhöhten Schwermetall-Fracht auf die Kläranlage beitragen: Eisen- und Stahl-Industrie, Oberflächenbehandlung und Galvanik, chemische Industrie, Versorgungs- und Entsorgungsbetriebe.

Nitrosamine: Die Untersuchung der Nitrosamine erfolgt über eine längere Zeitperiode (3 bis 6 Monate), jeweils in der letzte 5-Tagesmischprobe des Monats (da die Nitrosamine biologisch abbaubar sind, sollte die Analyse möglichst zeitnah zur Probenahme stattfinden). Die Summe der Nitrosamine werden zu NDMA-Äquivalenten umgerechnet. Dies erfolgt unter Berücksichtigung der molaren Masse der verschiedenen Nitrosamine. Dabei werden nur Befunde berücksichtigt; Nitrosamine, die unter der Bestimmungsgrenze liegen (<LOQ), werden nicht in die Berechnung einbezogen.

$$(1) \quad NDMA - \text{Äquivalente} = \text{Konz.}_{\text{Nitrosamin},x} \times \frac{M_{\text{NDMA}}}{M_{\text{Nitrosamin},x}}$$

wo: *Konz. Nitrosamin,x* der Konzentration der gemessenen Nitrosamine (x) in ng/L entspricht

*M*_{Nitrosamin,x} der molaren Masse der gemessenen Nitrosamine in g/mol entspricht

*M*_{NDMA} der molaren Masse von NDMA (74.082 g/mol) entspricht

Berechnungsbeispiel: gemessene Nitrosamine in der Probe:

- 0.016 ng/L NDMA
- 0.024 ng/L NMOR
- 0.012 ng/L NDPA

Summe der gemessenen Nitrosamine in NDMA-Äquivalente:

$$\begin{aligned} NDMA - \text{Äquivalente} &= 0.016 \text{ ng NDMA/L} \\ &+ \left(0.024 \text{ ng NMOR/L} \times \frac{74.082 \text{ g/mol}}{116.12 \text{ g/mol}} \right) \\ &+ \left(0.012 \text{ ng NDPA/L} \times \frac{74.082 \text{ g/mol}}{214.22 \text{ g/mol}} \right) \\ &= 0.035 \text{ ng NDMA/L} \end{aligned}$$

3 MODULE 3 UND 4: "ABKLÄRUNGEN IM LABOR" UND "BIOTESTS"

3.1 Konzept der "Abklärungen im Labor" und der "Biotests"

Das Kapitel 3 dient als Arbeitsanweisung für die Durchführung dieser Untersuchungen im Labor. Abbildung 2 erläutert die zu untersuchenden Punkte "Abklärungen im Labor" und "Biotests"; es handelt sich um ein modulares Verfahren unterteilt in zwei Module (3 und 4), in denen jeweils verschiedene Punkte (A bis E) resp. Biotests angeschaut werden.

3 Abklärungen im Labor

(A) Matrixeffekte auf die Ozon-Stabilität

- Liegt die Ozon-Exposition im Referenzbereich? Falls nicht, inwiefern weicht sie davon ab? Liegt sie höher oder tiefer?

(B) Matrixeffekte auf OH-Radikal-Stabilität

- Liegt die OH-Radikal-Exposition im Referenzbereich? Falls nicht, inwiefern weicht sie davon ab? Liegt sie höher oder tiefer?

(C) Abbaueffizienz für Spurenstoffe (z.B. Atrazin, Phenytoin)

- Diese Stoffe werden hauptsächlich über die OH-Radikale abgebaut
- Wie gut werden diese Stoffe abgebaut?

(D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung

- Grundsatz: Die Bromat-Bildung muss auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG)
- Wie hoch ist die Bromat-Bildung?

(E) Oxidationsnebenprodukte: NDMA-Bildung

- Grundsatz: Die NDMA-Bildung muss auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG)
- Wie hoch ist die NDMA-Bildung?
- Wie gut ist die Elimination durch die biologische Nachbehandlung?

4 Biotests

Empfohlene Biotests:

- AMES-Test (TA98 und TA 100, mit/ohne S9-Aktivierung)
- Reproduktion von Daphnien mit *Ceriodaphnia dubia*
- kombinierter Grünalgen-Test

Optionale Biotests:

- Fischeitest
- umuC-Test
- Leuchtbakterien-Test
- ...

Abbildung 2: Zu untersuchende Aspekte im Rahmen der Abklärungen im Labor und Biotest (Quelle VSA)

Das Verhalten von Ozon im entsprechenden Abwasser wird untersucht (3A und 3B); dazu gehören die Ozonexposition, bei der die Abnahme von Ozon über die Zeit bestimmt wird, sowie die $\cdot\text{OH}$ -Radikal-Exposition. Die Bildung von $\cdot\text{OH}$ -Radikalen ist entscheidend, da einige Mikroverunreinigungen nicht durch Ozon selbst oxidiert werden können, sondern nur auf indirektem Weg über die durch das Ozon im Wasser gebildeten $\cdot\text{OH}$ -Radikale.

Der Abbau von Spurenstoffen wird mittels Modellsubstanzen sowie in der Probe enthaltene Mikroverunreinigungen untersucht (3C). Dabei werden als Modellsubstanzen insbesondere Stoffe ausgewählt, welche hauptsächlich über $\cdot\text{OH}$ -Radikale abgebaut werden (z.B. Atrazin), da solche, die rasch mit Ozon reagieren, ohnehin effizient abgebaut werden.

Desweiteren werden die bekannten problematischen Oxidationsnebenprodukte Bromat (3D) und Nitrosamine (3E) untersucht. Die übermäßige Bildung von Bromat und/oder von Nitrosaminen durch die Ozonung kann einen Ausschlussgrund für eine Ozonung darstellen.

Im vierten Modul wird die Toxizität des biologisch behandelten Abwassers und des ozonierten Abwassers anhand von Biotests beurteilt. Entscheidend ist dabei, dass die Ozonung zu keiner Zunahme der Toxizität führt. Gewisse Oxidationsnebenprodukte werden durch die biologische Nachbehandlung wieder eliminiert. Daher wird eine biologische Nachbehandlungsstufe im Labor simuliert.

Alternativer Ablauf resp. Voruntersuchungen: Bei Verdacht auf eine erhöhte Bromidkonzentration im Abwasser können Voruntersuchungen durchgeführt werden, resp. das Modul 3D (Bromatbildung) kann vorgezogen werden. Erhöhte Bromidkonzentrationen können beispielsweise durch Deponiesickerwässer, Kehrlichtverbrennungsanlagen, oder gewisse Industrieleitungen im Einzugsgebiet der entsprechenden ARA verursacht werden (Soltermann, et al., 2016).

3.2 Probenahme

Entscheidend für diese Abklärungen ist die Repräsentativität der Probe. Denn insbesondere werden die Module 3 und 4 anhand von einer 5-Tagesmischprobe untersucht, es handelt sich also um eine Momentaufnahme. Die Probenahme ist daher zentral.

Je nach Einzugsgebiet, z.B. wenn die Abwasserzusammensetzung aufgrund von dynamischen Einleitungen stark variiert, kann die Beprobung einer repräsentativen Abwasserprobe sehr anspruchsvoll sein. Für die Probenahme müssen daher die vorhandenen Kenntnisse, insbesondere aus den Modulen 1 und 2, berücksichtigt werden. Im Idealfall wird die Probenahme bei Trockenwetter-Verhältnissen (Q_{TW}), bei optimaler Leistung der Biologie (Jahreszeit beachten) und unter Berücksichtigung von auffälligen/problematischen Einleitern (Wochentage) durchgeführt.

Für die Abklärungen im Labor (Modul 3) und die Biotests (Modul 4) werden 5-Tagesmischproben benötigt. Die ARA kann fünf 24h-Sammelproben über eine maximale Zeitdauer von 10-15 Tagen (nur bei Q_{TW} !) beproben und diese bei 4°C lagern. Nach Abschliessung der Probenahme werden die fünf Proben zum Auftragslabor gebracht, wo die 5-Tagesmischprobe erstellt wird.

3.3 Methoden

3.4 Vorgehen beim Modul 3 und Modul 4

In Tabelle 1 wird das Vorgehen und die benötigten Analysen für das Modul 3 etwas detaillierter dargestellt. Dabei wird ersichtlich, dass für die Durchführung des gesamten Verfahrens inklusive der Analytik eine beträchtliche Menge an Abwasser benötigt wird.

Tabelle 1: Vorgehen bei den Modulen 3 und 4 basierend auf Vorschlag der Eawag (Wunderlin, et al., 2015; Schindler-Wildhaber, et al., 2015).

	Vorgehen bei den Modulen 3/4	Anz. Proben Volumen	Bemerkungen	Vorbereitung/ Analysen
A	Vorbereitung und Analyse des Abwassers, Bestimmung der Ozonosis	1 x 18L	Aliquot für die Simulation der biologischen Stufe (gekühlt 4°C). Aliquot für Biotests bei 4°C bereitstellen. SPE für Biotests durchführen. Beides (native Probe und SPE-extrahierte Probe) zusammen mit der ozonierten Probe (0.5 gO ₃ /g DOC) möglichst zeitnah an Biotestlabors verteilen	1x Filtration 17L (0.7µm) 1x DOC (Doppelb.) 1x Nitrit, Nitrat, Gesamt-N, Ammonium 1x Bromid 1x Bromat 1x Nitrosamine 1x Spurenstoffe ¹ optional: 1x Schwermetalle (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn) 1x SPE (für Biotest) 1x Biotests (div.)
B	Durchführung der Ozonung mit drei verschiedenen Dosierungen (Charakterisierung und Abbaueffizienz): 0.2, 0.5, 1.0, 1.5 g O ₃ /g DOC (Module 3A-3E)	1x 5L daraus je 3 x 1.2L (MV, BrO ₃ ⁻ , Nitrosamine) je 3 x 80ml (Ozonexposition) je 4 x 20ml ('OH-Exposition)	Ein Teil des Abwassers für Charakterisierungen mit Spurenstoffen und p-Chlorobenzoessäure spiken. In 3 gleichgrosse Proben aufteilen, Ozonung mit 3 Dosen durchführen.	Vor Ozonung: 1x Spurenstoffe ² 1x 'OH-Exposition (p-Chlorobenzoessäure) Nach Ozonung: 3x Ozonabbaumessung 3x 'OH-Exposition (p-Chlorobenzoessäure) 2x Spurenstoffe 3x Nitrosamine 3x Bromat optional: 3x Bromid
C	Durchführung der Ozonung mit 0.5 g O ₃ /g DOC (Biotests und Simulation biologische Stufe) (Modul 4)	1 x 12L	Abwasser für Biotests mit Ozon behandeln. Ein Teil des Wassers wird für den nächsten Schritt (D: Simulation biologische Stufe) benötigt	1x SPE 1x Biotests (div.)
D	Simulation der biologischen Stufe (Impfung von biologisch aktivem Abwasser) (Modul 4 und Modul 3E)	1 x 5L je 3 x 0.6LL (Nitrosamine)	Die Probe mit der Dosierung 0.5 g O ₃ /g DOC (Biotests) und die Dosierungen 0.2, 0.5 und 1.0 g O ₃ /g DOC (Nitrosamine) mit ungefiltertem gereinigtem Abwasser impfen und 57 Tage inkubieren. Mischung 1:1'000.	2x Spurenstoffe 3x Nitrosamine 2x SPE 1x Biotests (div.)

¹ Spurenstoffe müssen in der Abwasserprobe vor der Zugabe der Tracersubstanzen bestimmt werden. Die etwaig vorhandene Hintergrundkonzentration muss bei der Berechnung der Eliminationseffizienz berücksichtigt werden.

² Messung des gespikten Abwassers zur Kontrolle und als Ausgangswert für Bestimmung der Eliminationsrate.

3.5 Material / Chemikalien für Module 3 und 4

3.5.1 Allgemeines

Die Art des Ozongenerators spielt keine grosse Rolle. Es sollte jedoch darauf geachtet werden, dass eine genügende Ozonproduktion (ab ca. 3 g O₃/ h) bei gleichzeitig geringer Gasdurchflussmenge erreicht wird, um eine möglichst hohe Ozonübertragung ins Starkwasser zu erreichen.

Beim Restozonvernichter stellt sich primär die Wahl zwischen dem katalysatorbasierten oder dem thermischen Funktionsprinzip. Beide haben entsprechende Vor- und Nachteile. Der thermische Restozonvernichter, der bei den Versuchen der Envilab AG zur Anwendung kam, ist etwas weniger wartungsintensiv. Konkrete Anweisungen in diesem Dokument, wie zum Beispiel die Erwähnung des Aufheizens, beziehen sich auf einen thermischen Ozonvernichter.

3.5.2 Aufbau der Ozonungsanlage

Die Ozonungsanlage im Labormassstab besteht aus den folgenden Komponenten:

- Ozongenerator
- Restozonvernichter (passend zum Durchfluss des Ozongenerators)
- Sauerstoff, technisch (ggf. auch Druckluft)
- Vakuum- oder Wasserstrahlpumpe zum Anlegen von Unterdruck an den Restozonvernichter
- Ozonbeständiges Schlauchmaterial für die Apparatur (PTFE / FEP)
- 3 Gaswaschflaschen
- Phosphatpuffer für eine der Gaswaschflaschen (R1)
- Ozonreaktor
- Eis zur Kühlung der Ozonstammlösung im Ozonreaktor

Ein Schema sowie Abbildungen der an der Envilab aufgebauten Ozonungsanlage sind in den folgenden Kapiteln in den Abbildungen: Abbildung 3, Abbildung 4, Abbildung 5 und Abbildung 6 wiedergegeben.

3.5.3 Betrieb der Ozonanlage - Allgemeines

- UV/VIS-Fotometer
- Quarzküvette zur Bestimmung der Konzentration der Ozonstammlösung
- Glasspritzen mit Luer-Lock-Anschluss (z.B. 1, 2, 20, 30, 50, 100 ml)
- Passende Luer-Lock-Kanülen aus Edelstahl
- Messzylinder 10 - 1'000 ml
- Messkolben
- 50 mmol/L H₃PO₄ (zur Bestimmung der Konzentration der Ozonstammlösung)
- Oder: 0.1 mmol/L Indigolösung (R4)
- Vinylhandschuhe (Nitril geht auch; am besten doppelt anziehen)
- Schutzmaske mit Ozonfilter

3.5.4 Proben

- Kanister für den Probentransport
- ggf. grosser Behälter zum Erstellen von Mischproben
- Kühlschrank mit genügend Platz für die gesamte Abwassermenge
- Glasfaserfilter 0.7 µm
- Glas-Behälter zum Aufbewahren der filtrierten Proben (Kanister, Flaschen...)

3.5.5 Ozonung von grösseren Mengen an Abwasser zur weiteren Verwendung für Biotests etc.

- Schottflaschen für die portionsweise Ozonung
- Magnetrührgerät
- Magnetrührstäbe

3.5.6 Ozonexposition

- Dispenser, 1 - 10 ml, beständig gegen Ozon, wie folgt umgebaut (Abbildung 3):

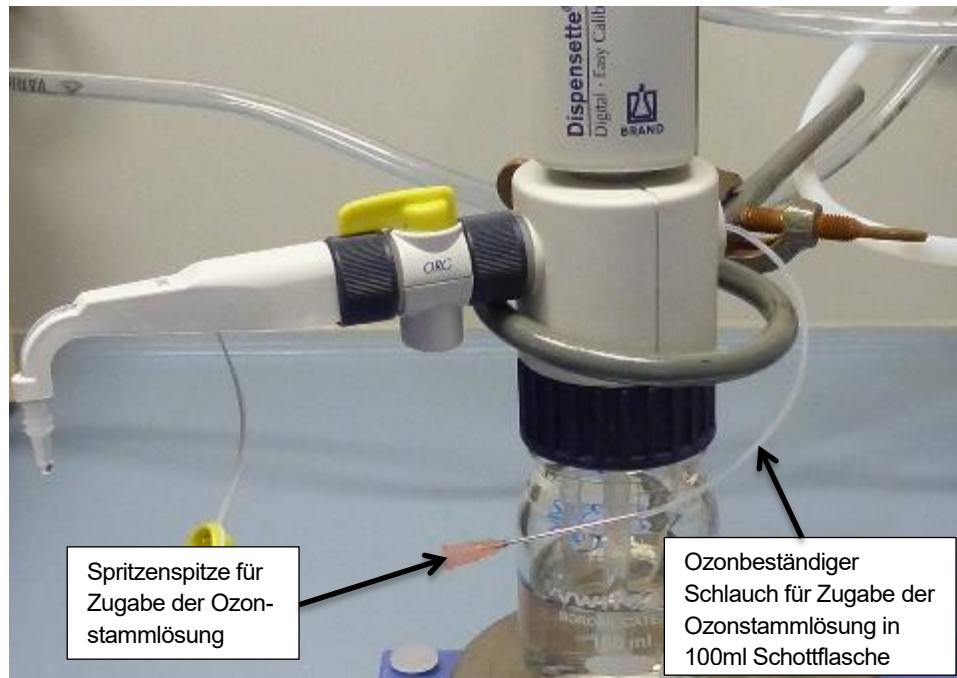


Abbildung 3: Dispenser umgebaut für Ozonexpositionsbestimmung.

- 1 Schottflasche je Dosis, Volumen 100 ml
- 1 Magnetrührer je Dosis
- je Dosis 15-20 Vials mit Deckel, Volumen ca. 4 ml
- Indigo-Stammlösung, 1 mmol/l (R2)
- Braunglasflasche zur Aufbewahrung der Indigostammlösung
- Phosphatpuffer \approx pH 2 (R3), zur Verdünnung der Indigostammlösung
- Stoppuhr
- Stativ mit Klemme zur Befestigung des Dispensers (empfehlenswert)

3.5.7 \cdot OH-Radikal-Exposition

- pCBA (p-Chlorbenzoesäure)-Stammlösung (R5)

3.5.8 Reagenzien / Lösungen

R1: Phosphatpuffer für die Gaswaschflasche

0.53 g Dinatriumhydrogenphosphat Dihydrat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und 3.4 g Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) mit Reinstwasser auf 500 ml auffüllen.

R2: Indigo-Stammlösung, 1 mmol/L

Kaliumindigotrisulfonat (0.154 g) und H_3PO_4 (250 μl , 85%) werden mit Reinstwasser **in ein 250 ml Messkolben** zur Marke aufgefüllt und gut geschüttelt, bis sich das Indigo vollständig gelöst hat (**für ein paar Minuten ins Ultraschalbad stellen**). In einer Braunglasflasche im Kühlschrank aufbewahren.

R3: Phosphatpuffer zur Verdünnung der Indigostammlösung

10 g Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$) und 7 ml H_3PO_4 (85%) werden mit Reinstwasser auf 1 L aufgefüllt.

R4: Indigolösung, 0.1 mmol/l

Die Indigostammlösung (R2) wird mit Phosphatpuffer (R3) um einen Faktor 10 verdünnt.

R5: pCBA-Stammlösung, 1 mmol/l

0.0391 g 4-Chlorbenzoesäure (pCBA) in etwa 150 ml Reinstwasser und 400 μl NaOH (1 M) über Nacht lösen und auf 250 ml auffüllen. Die Lösung wird mit ca. 50 μl HCl (1 M) auf einen pH-Wert von 6.5 - 7.5 eingestellt. Die Konzentration kann am Fotometer bei 234 nm verifiziert werden, wobei ε (pCBA) = 13'600 l mol⁻¹ cm⁻¹.

3.6 Allgemeines zur Durchführung

Im Gegensatz zu einer grosstechnischen Anlage wie sie auf einer ARA oder in der Trinkwasseraufbereitung zum Einsatz kommt, kann im Labormassstab Ozon als Gas nicht genügend genau dosiert werden. Deshalb wird hier die Herstellung einer Stammlösung von Ozon in Reinstwasser verwendet, um bestimmte Ozondosierungen vorzunehmen. Die Ozonkonzentration in dieser Ozonstammlösung kann dann mittels Fotometrie genau bestimmt werden. Die Löslichkeit des Ozons ist stark von der Temperatur des Wassers abhängig; deshalb ist bei der Herstellung der Ozonstammlösung auf eine konstante Kühlung des Gefässes mit der Ozonstammlösung zu achten. Bei einer Ozonkonzentration in der Gasphase von beispielsweise 10 g/m^3 kann eine Konzentration in der Wasserphase von 4.4 mg/L bei 5°C , von 3.8 mg/L bei 10°C und von 2.9 mg/L bei 20°C erreicht werden (Kurzmann, 1993).

Die Ozonstammlösung mit einer bestimmten Konzentration kann in gewünschten Mengen zum Abwasser dosiert werden. Hier zeigt sich ein Nachteil der Zugabe von Ozon in gelöster Form: das Abwasser wird durch die Ozonzugabe je nach Dosis und Konzentration unterschiedlich stark verdünnt. Diese Verdünnungsfaktoren müssen genau dokumentiert und bei sämtlichen weiteren Analysen mit einberechnet werden. Um diese Verdünnung möglichst gering zu halten, ist es wichtig, eine möglichst hohe Ozonkonzentration in der Stammlösung zu erreichen ($>1 \text{ mmol/L}$, $>48 \text{ mg/L}$).

In Tabelle 2 werden die benötigten Ozondosen in Bezug auf die zu untersuchenden Punkte tabellarisch erläutert.

Tabelle 2: Tabellarische Darstellung der im Modul 3 verwendeten Ozondosen

	0.2 gO ₃ /gDOC	0.5 gO ₃ /gDOC	1.0 gO ₃ /gDOC	1.5 gO ₃ /gDOC
(A) Ozon-Exposition		X	X	X
(B) ·OH-Radikal-Exposition	X	X	X	X
(C) Abbau Mikroverunreinigungen	X	X		
(D) Bromat-Bildung	X	X	X	
(E) Nitrosamin-Bildung	X	X	X	

Wichtiger Aspekt bei der Handhabung vom Ozon in der Stammlösung: Schütteln, Rühren und schnelle Handhabung mit der Spritze (hochziehen/entleeren) das Ozon, durch Selbstreaktion, vernichtet.

3.7 Probenvorbereitung und -Lagerung

Das Abwasser wird ab dem Zeitpunkt der Probenahme bei 4°C aufbewahrt und möglichst schnell weiterverwendet. Beim Eintreffen im Labor wird bei Bedarf zuerst eine Mischprobe erstellt, die das Abwasser über die gesamte Probenahmedauer hinweg repräsentieren soll (**5-Tagesmischprobe**). Danach wird das Abwasser über 0.7 µm Glasfaser-Mikrofilter filtriert. Achtung: Davon ausgenommen werden ca. 100 ml des unfiltrierten Abwassers, das später zum Spiken des Abwassers für die Simulation des Bioabbaus verwendet wird. Vor jeder Verwendung sollte ausserdem der pH-Wert des filtrierten Abwassers überprüft und nötigenfalls angepasst werden, da dieser Parameter einen wichtigen Einfluss auf die Stabilität von Ozon im Abwasser hat.

3.8 Aufbau der Ozonungsanlage

Der Aufbau der Ozonungsanlage ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt.

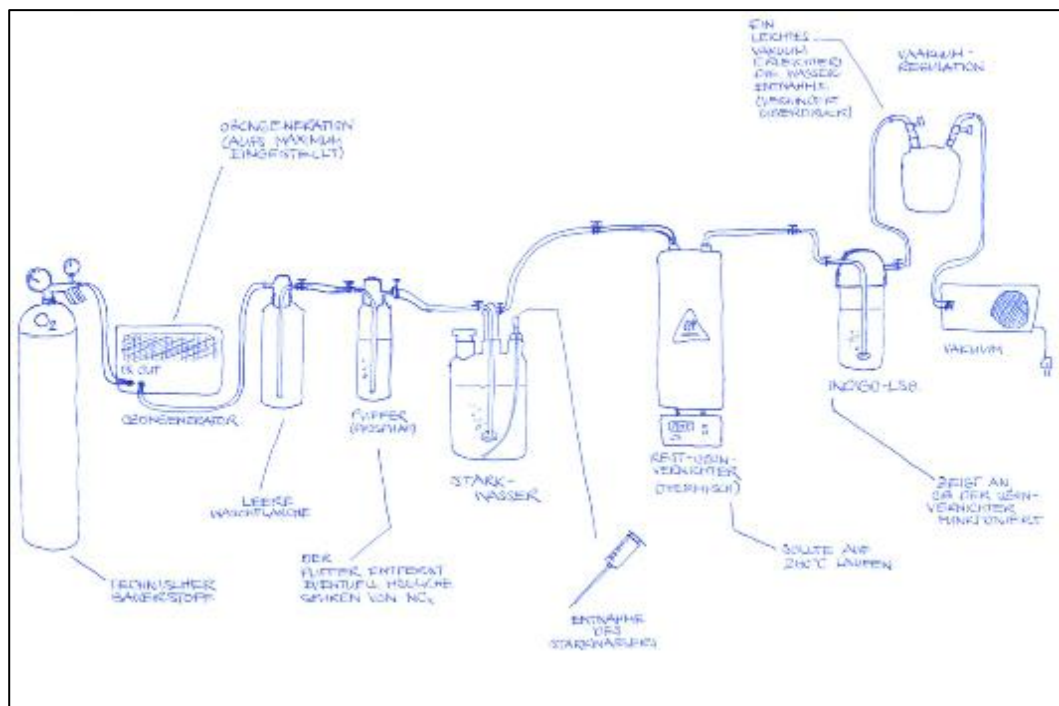


Abbildung 4: Schematische Darstellung des Aufbaus der Ozonungsanlage.

Die Apparatur zum Herstellen der Ozonlösung besteht vereinfacht aus drei Teilen: dem Ozongenerator, dem „Reaktor“ und dem Restozonvernichter. Im Ozongenerator wird Sauerstoff mit Ozon angereichert. Dieses Gasgemisch passiert zwei Waschflaschen (davon eine leer und eine mit Phosphatpuffer) und gelangt zum Gefäß, wo das ozonangereicherte Gas kontinuierlich durch eisgekühltes Reinstwasser geleitet wird. Ein Teil des im Sauerstoff enthaltenen Ozons löst sich im Reinstwasser. Die so mit Ozon gesättigte Lösung erreichte in unserem Labor Konzentrationen um 1 mM. In der Luft, welche die Lösung verlässt, befindet sich immer noch Ozon, weshalb der Apparatur ein Restozonvernichter nachgeschaltet ist, der das verbleibende Ozon zerstört.

Ab einer gewisse Konzentration kann Ozon Schädlich für die Gesundheit sein; vor allem wirkt Ozon auf Hals und Lungen reizend und kann Kopfschmerzen verursachen. Den Restozonvernichter ist daher sehr wichtig, sowie Maske-Tragen bei den Ozonexperimenten. Ozon wird mittels seines charakteristischen Geruchs sehr gut gerochen, und kann daher als Warnsignale dienen.

Die Entstehung eines Überdrucks in der Anlage wird durch ein schwaches Vakuum verhindert, das mit einer Vakuumpumpe nach dem Restozonvernichter generiert wird. Dabei wird darauf geachtet, dass nur ein minimaler Unterdruck entsteht, um die Löslichkeit des Ozons nur möglichst geringfügig zu beeinträchtigen.

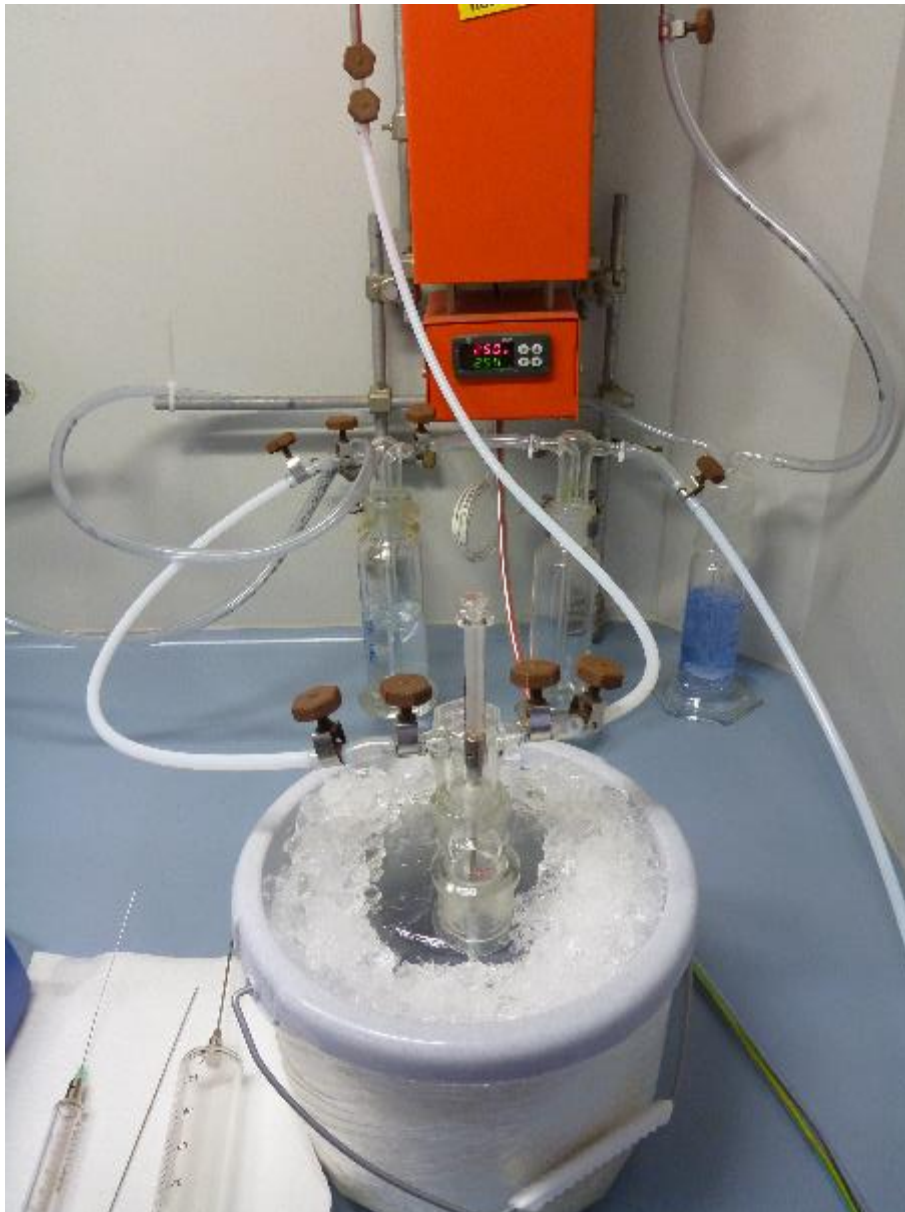


Abbildung 5: Apparatur zur Herstellung der Ozonstammlösung. Im Bild vorne das Gefäß mit Reinstwasser im Eisbad, der rote Apparat im Hintergrund ist der Restozonvernichter.

3.9 Herstellung einer Ozonstammlösung

Das gekühlte Reinstwasser wird in das Ozonlösungsgefäß gegeben und dieses ins Eisbad gestellt (siehe oben, Abbildung 5). Der Restozonvernichter wird eingeschaltet und es wird gewartet, bis er seine Betriebstemperatur erreicht hat. Die Vakuumpumpe wird eingeschaltet und so eingestellt, dass in der Apparatur nur ein kleiner Unterdruck entsteht. Der Sauerstoff wird zugeschaltet und die Apparatur für ein paar Minuten mit Sauerstoff gespült. Der Ozongenerator wird gestartet. Die Anlage wird für ein bis zwei Stunden laufen gelassen, damit sich die Ozonkonzentration im Wasser equilibrieren kann. Danach wird die Anlage kontinuierlich laufen gelassen, bis das jeweilige Experiment abgeschlossen ist. Der Ozonreaktor (Volumen ca. 2 Liter) ist in der folgenden Abbildung 6 dargestellt.



Abbildung 6: Ozonreaktor. In diesem Gefäß wird die Ozonstammlösung durch einblasen gasförmigen Ozons hergestellt. Mittels einer Glasspritze kann die Stammlösung quantitativ entnommen werden.

3.10 Bestimmung der Konzentration der Ozonstammlösung und Berechnung der benötigten Menge Ozonlösung

Die Konzentration der Ozonlösung kann auf zwei Arten bestimmt werden: entweder direkt mittels Fotometer oder indirekt via Zugabe zu einer Indigolösung. Das direkte Verfahren eignet sich eher für geübtere Anwender, da die direkte Messung des Ozons möglichst schnell erfolgen sollte. Dafür sollte der Weg von der Apparatur, wo die Ozonlösung hergestellt wird, zum Fotometer möglichst kurz sein. Ausserdem wird dazu eine Quarzküvette benötigt, die bei 258 nm verwendbar ist. Die Indigo-Variante benötigt hingegen etwas mehr Zeit zur Vorbereitung, dafür ist der Zeitpunkt der fotometrischen Messung nicht kritisch. Im Folgenden werden beide Verfahren erklärt.

Direktmessung

Das Fotometer wird auf 258 nm eingestellt und mit 50 mM Phosphorsäure auf null "tariert". Die (verschiessbare) Quarzküvette wird mit 2 ml 50 mM Phosphorsäure befüllt. Die Glasspritze wird mit Ozonlösung vorgespült, dann wird langsam 1 ml der Ozonlösung aufgezogen und in die mit Phosphorsäure befüllte Küvette zugegeben. Die Spitze der Kanüle muss dabei in die Phosphorsäure eingetaucht sein! Die Küvette wird verschlossen, 2-mal gekippt und möglichst sofort am Fotometer gemessen (Achtung, schnelles Befüllen der Spritze oder vermehrtes Schütteln der befüllten Küvette vernichtet Ozon vorab). Die Konzentration der Ozonlösung wird wie folgt berechnet:

$$(2) \quad O_3 \text{ [mmol/l]} = \frac{E \cdot 1'000 \cdot 3 \text{ ml}}{d \cdot \varepsilon \cdot 1 \text{ ml}}$$

wobei	E	gemessene Extinktion (dimensionslos)
	d	Dicke der Messküvette, üblicherweise 1 cm
	ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Ozon bei 258 nm (3'200 l mol ⁻¹ cm ⁻¹)
	1'000	Faktor zur Umrechnung von mol auf mmol

Indirekte Messung via Indigo

Die Messung von Ozon mit der Indigo-Methode beruht auf dem Prinzip, dass Ozon mit der Indigotrisulfonsäure in wässriger Lösung stöchiometrisch reagiert und dabei die blaue Färbung neutralisiert. Die Schwächung der blauen Farbintensität der Reaktionslösung wird als Mass für die Ozonkonzentration verwendet (Messung mit Fotometer) (siehe Abbildung 13). Das Fotometer wird auf 600 nm eingestellt und mit Reinstwasser auf null "tariert". Eine Indigolösung von ca. 0.1 mmol/l wird in einem Phosphatpuffer pH=2 hergestellt (R4). Für den Vergleich der durch Ozon entfärbten Indigo-Lösung mit der farbigen Indigo-Lösung wird ein sogenannter Blind hergestellt. Dafür werden 30 ml der Indigolösung mit 2 ml Reinstwasser versetzt. Zur Bestimmung der Ozonkonzentration wird ein weiteres Vial mit 30 ml Indigolösung vorbereitet. Die Glasspritze wird mit Ozonlösung vorgespült, es werden langsam 2 ml der Ozonlösung aufgezogen und zum Vial mit der Indigolösung zugegeben. Dabei soll die Spitze der Kanüle in die Indigolösung eintauchen. Das Vial wird verschlossen und 2-mal vorsichtig gekippt. Am Fotometer wird zuerst die Blindprobe und dann die Probe mit der Ozonlösung gemessen. Die Konzentration der Ozonlösung errechnet sich folgendermassen:

$$(3) \quad O_3 \text{ [mmol/l]} = \frac{(E_{\text{Blind}} - E_{\text{mit Ozon}}) \cdot 1'000 \cdot 32 \text{ ml}}{d \cdot \varepsilon \cdot 2 \text{ ml}}$$

wobei	E	gemessene Extinktion (dimensionslos)
	d	Dicke der Messküvette, üblicherweise 1 cm
	ε	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Indigo bei 600 nm (20'000 l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹)
	1'000	Faktor zur Umrechnung von mol auf mmol

Berechnung der benötigten Menge der Ozonstammlösung für ein Experiment

Die benötigte *Ozonkonzentration*, um ein Abwasser in Bezug auf den DOC mit einer bestimmten Dosis (g O₃/g DOC) zu ozonieren berechnet sich nach folgender Formel:

$$(4) \quad \text{benötigte } c(O_3) \text{ im Abwasser [mmol/l]} = \frac{DOC \cdot Dosis}{48}$$

wobei	<i>DOC</i>	„Dissolved Organic Carbon“ [mg/l]
	<i>Dosis</i>	gewünschte Ozondosis [g O ₃ /g DOC]
	48	molare Masse von Ozon [g/mol]

Die im Abwasser zu erreichende *Ozonkonzentration* sollte bezüglich dem Nitrit-Gehalt korrigiert werden. Nitrit reagiert mit Ozon im stöchiometrischen Verhältnis von 1:1. Die um den Nitrit-Gehalt korrigierte Formel sieht folgendermassen aus:

$$(5) \quad \text{benötigte } c(O_3) \text{ im Abwasser [mmol/l]} = \left(\frac{DOC \cdot Dosis}{48} \right) + \frac{(Nitrit - N)}{1'000 \cdot 14}$$

wobei	<i>DOC</i>	„Dissolved Organic Carbon“ [mg/l]
	<i>Dosis</i>	gewünschte Ozondosis [g O ₃ /g DOC]
	48	molare Masse von Ozon [g/mol]
	<i>Nitrit-N</i>	Nitrit-Gehalt normiert auf den Nitrit-Stickstoff [µg/L]
	14	molare Masse von Stickstoff [g/mol]
	1'000	Faktor zur Umrechnung von µg nach mg

Zuletzt wird nun die benötigte *Menge an Ozonstammlösung*, die zugegeben werden muss, um eine bestimmte Menge an Abwasser oder Probe mit einer bestimmten Dosis Ozon zu behandeln, berechnet. Die zugehörige Formel lautet

$$(6) \quad \begin{aligned} & O_3 - \text{Lösung [ml]} \\ &= \frac{\text{Abwassermenge [ml]} \cdot \text{benötigte } c(O_3) \text{ im Abwasser}}{c(O_3 \text{ Lösung}) - \text{benötigte } c(O_3) \text{ im Abwasser}} \end{aligned}$$

wobei alle Konzentrationen in mmol/L angegeben werden.

3.11 Ozonung von Abwasser zur Weiterverwendung für die Analytik, Bio-tests und Simulation des Bioabbaus

Das gekühlte Reinstwasser wird in das Ozonlösungsgefäß gegeben und dieses ins Eisbad gestellt (siehe oben, Abbildung 5). Der Restozonvernichter wird eingeschaltet und es wird gewartet, bis er seine Betriebstemperatur erreicht hat. Die Vakuumpumpe wird eingeschaltet und so eingestellt, dass in der Apparatur nur ein kleiner Unterdruck entsteht. Der Sauerstoff wird zugeschaltet und die Apparatur für ein paar Minuten mit Sauerstoff gespült. Der Ozongenerator wird gestartet. Die Anlage wird für ein bis zwei Stunden laufen gelassen, damit sich die Ozonkonzentration im Wasser equilibrieren kann. Danach wird die Anlage kontinuierlich laufen gelassen, bis das jeweilige Experiment abgeschlossen ist.

Die benötigte Menge Abwasser wird auf Raumtemperatur temperiert. Der pH-Wert des Abwassers sollte vor jeder Verwendung überwacht werden, da er einen grossen Einfluss auf die Stabilität von Ozon im Wasser hat. Der pH-Wert kann sich während der Lagerung verändern, zum Beispiel durch Ausgasen von CO₂. Falls der pH-Wert stark vom Startwert (bei Erhalt des Abwassers) abweicht, sollte das Abwasser mit Natronlauge bzw. Salzsäure wieder auf den Anfangswert eingestellt werden. Das Abwasser wird auf Schottflaschen verteilt und ein Magnetrührstab wird zugegeben. Nun wird die Konzentration der Ozonstammlösung bestimmt und daraus die Menge Ozonstammlösung für die gewünschte Dosierung im Abwasser, üblicherweise bezogen auf den DOC, berechnet. Zudem wird der Nitrit-Gehalt der Probe auch in die Berechnung einbezogen, da Nitrit Ozon konsumiert, und zwar mit einer Stöchiometrie von 1:1 (Details dazu siehe nächster Abschnitt). Das so berechnete Volumen an Ozonstammlösung wird nun unter Rühren per Glasspritze zum Abwasser dosiert. Dabei muss darauf geachtet werden, dass die Ozonstammlösung jeweils in einem Schritt zugegeben wird und sich die Nadelspitze während der Zugabe stets unter der Oberfläche des Abwassers befindet. Der Magnetrührer wird ca. 20 Sekunden nach erfolgter Zugabe ausgeschaltet und die Flasche verschlossen. Mit der Weiterverwendung der Proben sollte gewartet werden, bis das Ozon vollständig gezehrt ist (ca. 6h oder über Nacht).

3.12 Ozonexposition

Unter Ozonexposition wird die Ozonmenge mal die Zeit verstanden, in welcher ein Stoff im Wasser dem Ozon exponiert ist. Angegeben wird diese beispielsweise in Mol Sekunden. Die Ozonexposition und die $\cdot\text{OH}$ -Radikal-Exposition werden herangezogen, um allgemeine Aussagen über das Verhalten von Ozon (und Hydroxylradikalen) im zu untersuchenden Abwasser zu machen (Nöthe, et al., 2009). Die $\cdot\text{OH}$ -Radikalexposition erlaubt zudem eine Voraussage der Elimination von Spurenstoffen, die nur mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen reagieren (keine Reaktion mit O_3).

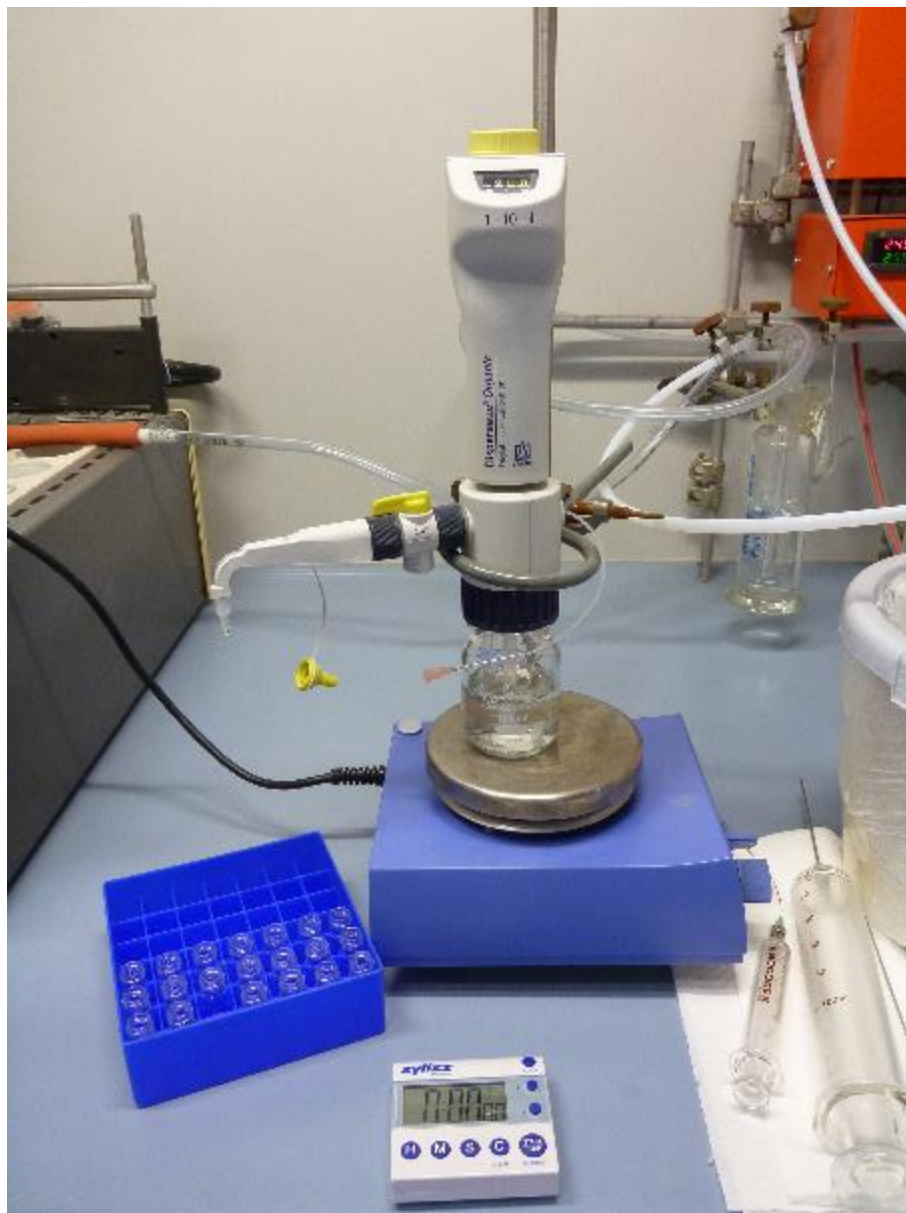


Abbildung 7.: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Ozonexposition mit Magnet-rührgerät, Dispenser, Stoppuhr und Vials (mit vorgelegter Indigolösung) zum Beprobieren des mit Ozon versetzten Abwassers.

Dieses Experiment wird für jedes Abwasser mit drei verschiedenen Ozondosen durchgeführt: 0.5, 1.0 und 1.5 g O₃/g DOC, jeweils korrigiert um den Nitrit-Gehalt der Probe. Es werden je Dosis ca. 60-100 ml Abwasser benötigt. Das Gesamtvolumen an Abwasser zuzüglich der nötigen Menge Ozonstammlösung sollte in eine 100 ml-Schottflasche passen. Deshalb wird bei hohem DOC bzw. Nitrit-Gehalt bzw. tiefer Konzentration der Ozonstammlösung weniger Abwasser eingesetzt, um sicher genügend Restvolumen für die Ozonstammlösung zu haben. Zur ungefähren Abschätzung der Abwassermenge kann die obenstehende Formel Nr. 5 zur Berechnung der benötigten Menge an Ozonstammlösung verwendet werden, indem unter Beibehaltung der übrigen Variablen verschiedene Abwassermengen eingegeben werden. Die Summe von Abwasser und Ozonstammlösung sollte dabei 100 ml nicht überschreiten. Das so für jede Ozondosis berechnete Volumen an Abwasser wird je in eine 100 ml-Schottflasche gefüllt, dazu wird je ein Magnetrührfisch gegeben. Ausserdem wird pro Dosis eine der Anzahl aufzunehmender Messpunkte entsprechende Menge kleiner Vials bereitgestellt (je ca. 20, zuzüglich 2-3 für die Blindproben) und nummeriert bzw. beschriftet (Blind). Pro Vial wird je 1 ml der entsprechend hergestellten Indigolösung vorgelegt (siehe hier folgende Erklärungen).

Für jede Dosis wird die finale Ozonkonzentration im Abwasser nach der Zugabe der Ozonstammlösung berechnet. Dies geschieht unter Berücksichtigung des zugegebenen Volumens an Ozonstammlösung analog untenstehender Formel:

$$(7) \quad c(O_3)_{final} [mmol/L] = \frac{O_3 - \text{Lösung} \cdot \text{Abwassermenge} [ml] \cdot \text{benötigte } c(O_3) [mmol/l]}{(\text{Abwassermenge} [ml] + \text{benötigte Menge Ozonstammlösung} [ml])}$$

Diese Berechnung wird zum Abschätzen der Menge an Indigo benötigt, welche vorgelegt werden muss, um den Ozonabbau möglichst gut darzustellen. Das Ziel ist, dass bei der ersten Probenahme des ozonierten Abwassers das Indigo fast vollständig entfärbt wird, um so eine möglichst aussagekräftige Ozonabbaukurve zu erhalten. Da zu jeweils 1 ml Indigolösung 2 ml mit Ozon versetztes Abwasser gegeben werden, muss die Konzentration der vorgelegten Indigolösung mindestens der doppelten finalen Ozonkonzentration im Abwasser entsprechen. Es gilt somit für die Herstellung der Indigolösung die folgende Faustregel:

$$(8) \quad c(\text{Indigo}) \cong 2 \cdot c(O_3)_{final}$$

Diese Indigolösung muss für jede zu untersuchende Ozondosis [g O₃/g DOC] einzeln berechnet und hergestellt werden.

Wie bei der indirekten Messung von Ozon via Indigo (siehe 3.10) wird auch hier ein sogenannter Blind benötigt. Dafür wird 1 ml Indigolösung mit 2 ml Abwasser (ohne Ozon!) versetzt.

Das benötigte Volumen an Ozonstammlösung wird berechnet. Auf die Schottflasche mit der zu untersuchenden Probe wird der vorbereitete Dispenser aufgeschraubt und die Vorrichtung auf die Magnetrührplatte gestellt und mittels Stativ und Klemme befestigt. Der Rührer wird eingeschaltet und so eingestellt, dass sich ein kleiner Vortex bildet, jedoch keine Gasblasen in die Lösung eingerührt werden. Die entsprechende Serie Vials, die Stoppuhr und ein Papier zum Notieren der Probenahmezeiten werden bereitgelegt. Die berechnete Menge Ozonstammlösung wird per Glasspritze entnommen, die Spritze wird an den am Dispenser angebrachten Luer-Lock-Verschluss aufgesetzt und die Ozonstammlösung durch einen dünnen Teflonschlauch zum Abwasser zugegeben. Die Stoppuhr wird gestartet. Der Rührer wird nach 20 Sekunde gestoppt, gleichzeitig wird der Dispenser mit 3-4 Hüben gespült. Beginnend bei ca. 10 s werden in bestimmten Zeitintervallen Proben genommen, indem jeweils 2 ml des mit Ozon versetzten Abwassers per Dispenser in die mit Indigolösung versetzten Vials dosiert werden. Der Zeitplan der Probenahme richtet sich nach der Ozondosis; es sollte bei einer kleinen Ozondosis in kleineren Zeitabständen beprobt werden, da das Ozon in diesem Fall schneller abgebaut wird. Als Faustregel ist der Ozonabbau bei einer Ozondosis von 0.5 g O₃/g DOC nach etwa 5 min. komplett, bei 1.5 g O₃/g DOC erst nach ca. 30 - 40 min. Diese Zeiten variieren jedoch von Probe zu Probe und sollten angepasst werden, wenn festgestellt wird, dass nach einer bestimmten vorgegebenen Zeit das Ozon noch nicht vollständig abgebaut ist. Ein Beispiel der Probenahmezeiten ist in Tabelle 3 angegeben:

	0.5 g O ₃ / g DOC	1.0 g O ₃ / g DOC	1.5 g O ₃ / g DOC
Nr.	Zeit [min:s]	Zeit [min:s]	Zeit [min:s]
1	00:10	00:10	00:10
2	00:15	00:15	00:20
3	00:20	00:20	00:30
4	00:25	00:25	00:40
5	00:30	00:30	00:50
6	00:35	00:40	01:00
7	00:40	00:50	01:20
8	00:45	01:00	01:40
9	00:50	01:20	02:00
10	00:55	01:40	02:30
11	01:00	02:00	03:00
12	01:10	02:30	04:00
13	01:20	03:00	05:00
14	01:30	03:30	06:00
15	01:40	04:00	08:00
16	02:00	05:00	10:00
17	02:30	06:00	15:00
18	03:00	08:00	20:00
19	03:30	15:00	28:00
20	05:00	25:00	40:00

Tabelle 3: Beispiel von Probenahmezeiten zur Bestimmung des Ozonabbaus.

Nach abgeschlossener Beprobung werden die Blinds und die Proben der Reihe nach am Fotometer bei 600 nm gemessen. Aus den so erhaltenen Extinktionswerten werden nach untenstehender Formel die Ozonkonzentrationen der einzelnen Proben berechnet.

$$(9) \quad O_3 \text{ [mol/l]} = \frac{(E_{\text{Blind}} - E_{\text{Probe}}) \cdot 3 \text{ ml}}{d \cdot \varepsilon \cdot 2 \text{ ml}}$$

wobei E gemessene Extinktion (dimensionslos)
 d Dicke der Messküvette, üblicherweise 1 cm
 ε molarer dekadischer Extinktionskoeffizient von Indigo bei 600 nm (20'000 l·mol⁻¹·cm⁻¹)

Aus der gemessenen Abnahme der Ozonkonzentration über die Zeit erhält man eine Ozonzerfallskurve. Um verschiedene Ozonzerfallskurven besser vergleichen zu können, wird die relative Abnahme des Ozons (c/c_0) aufgetragen. In Abbildung 8 sind die Ozonzerfallskurven bei unterschiedlichen relativen Ozondosen in einem Abwasser als Beispiel dargestellt.

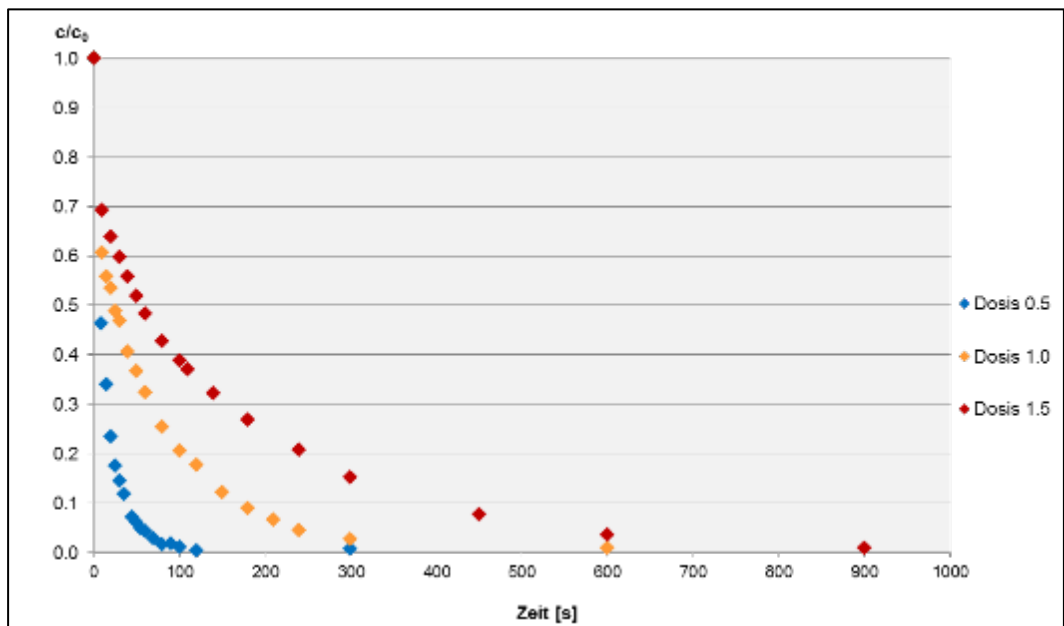


Abbildung 8: Ozonzerfallskurven bei unterschiedlichen relativen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) in einem Abwasser (Beispiel).

Aus den Flächen unter den Ozonzerfallskurven kann die Ozonexposition (in Mol Sekunde; M s) berechnet werden (Abbildung 9).

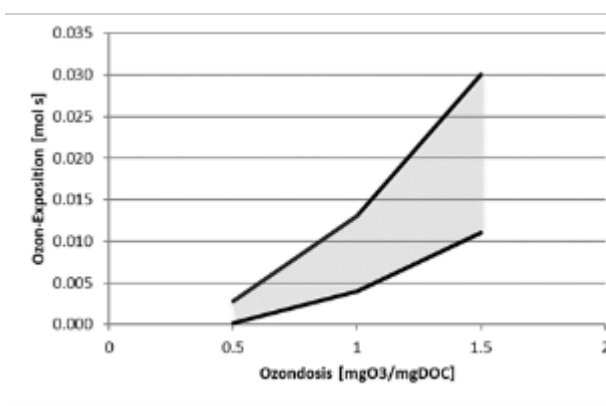


Abbildung 9: Referenzbereich, basierend auf Daten aus Lee et al. (2013b) für die Ozon-Exposition. (Grelot, et al., 2020)

3.13 $\cdot\text{OH}$ -Radikalexposition

Die Hydroxylradikal-Exposition wird anhand des Abbaus von para-Chlorbenzoesäure (4-Chlorobenzoic acid, pCBA) bestimmt. pCBA reagiert mit $\cdot\text{OH}$ -Radikalen, aber nicht mit Ozon. So kann von der Abnahme der pCBA-Konzentration in einer mit Ozon behandelten Probe auf die Hydroxylradikal-Exposition geschlossen werden. Dafür werden 5 ml Abwasser mit einer pCBA-Lösung auf eine Zielkonzentration von ca. $1 \mu\text{M}$ versetzt und das für die jeweilige Dosis berechnete Volumen Ozonstammlösung zugegeben. Dieses Experiment wird im Normalfall ebenfalls mit den drei verschiedenen Ozondosen durchgeführt **plus eine vierte tiefere Ozondosis (0,2, 0,5, 1,0 und 1,5 $\text{g O}_3/\text{g DOC}$)**. Ausserdem wird eine gespikete Blindprobe zur

Messung der Anfangskonzentration benötigt.

Bemerkung: Da para-Chlorbenzoesäure in Wasser schlecht löslich ist, empfiehlt es sich, die Lösung im basischen Milieu herzustellen; beispielsweise nach folgendem Rezept für eine Lösung von 1 mmol/l: 0.0391 g pCBA in etwa 150 ml Reinstwasser und 400 µl NaOH (1 M) über Nacht lösen und auf 250 ml auffüllen. Die Lösung wird mit ca. 50 µl HCl (1 M) auf einen pH-Wert von 6.5 - 7.5 eingestellt. Die Konzentration kann am Fotometer bei 234 nm verifiziert werden, wobei ϵ (pCBA) = $13'600 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Das verbleibende pCBA in den Proben kann beispielsweise per HPLC-UV oder HPLC-MS/MS gemessen werden. Um die resultierenden Konzentrationen vergleichbar zu machen, müssen sie noch mit den entsprechenden Verdünnungen durch die Ozonstammlösung verrechnet werden.

$$(10) \quad c(\text{pCBA})_{\text{final}} [\text{mol/l}] = \frac{c(\text{pCBA})_{\text{Stammlösung}} \left[\frac{\text{mol}}{\text{l}} \right] \cdot \text{pCBA}_{\text{Stammlösung}} [\text{ml}]}{\text{Abwasser} [\text{ml}] + \text{Ozonstammlösung} [\text{ml}] + \text{pCBA}_{\text{Stammlösung}} [\text{ml}]}$$

Danach kann die $\cdot\text{OH}$ -Radikalexposition in Prozent und Mol Sekunde berechnet werden. Die Formel für diese Reaktion zweiter Ordnung lautet:

$$(11) \quad \int [\cdot\text{OH}] dt = \frac{-\ln\left(\frac{[\text{pCBA}]}{[\text{pCBA}]_0}\right)}{k_{\cdot\text{OH}}}$$

wobei $k_{\cdot\text{OH}} = 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Die Hydroxylradikal-Exposition ($\int[\cdot\text{OH}]$) in Abhängigkeit der relativen Ozondosen ($\text{g O}_3/\text{g DOC}$) für verschiedene untersuchte ARA ist in Abbildung 10 zur Illustration wiedergegeben.

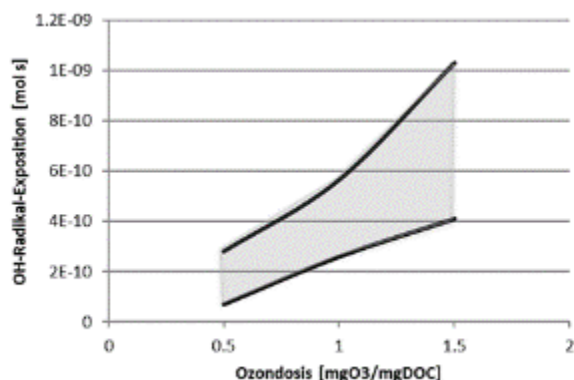


Abbildung 10: Referenzbereich für die Hydroxylradikal-Exposition in Abhängigkeit der relativen Ozondosen. Dieser Referenzbereich wurde basierend auf den vorhandenen Daten für geeignete Abwässer leicht erhöht gegenüber Lee et al. (2013b) (siehe (Grelot, et al., 2020). (Quelle VSA)

3.14 Spurenstoffabbau

Um den prognostizierten Abbau von Spurenstoffen via Hydroxylradikale zu prüfen, wird in einem Experiment die Abbaueffizienz von der Model-Substanz, Atrazin (ein Herbizid), untersucht. Dafür wird das, mit dem Spurenstoff versetzte, Abwasser (100 ml je Dosis) mit drei verschiedenen Ozondosen versetzt (0.2, 0.5 und 1.0 g O₃/g DOC). Die verbliebene Konzentration an Atrazin kann mit der aus der [•]OH-Radikalexposition berechneten Abbaueffizienz verglichen werden. Zur Quantifizierung von Atrazin wird wiederum eine nicht ozonierte Blindprobe benötigt. In Abbildung 11 ist das Experiment anhand eines Beispiels illustriert.

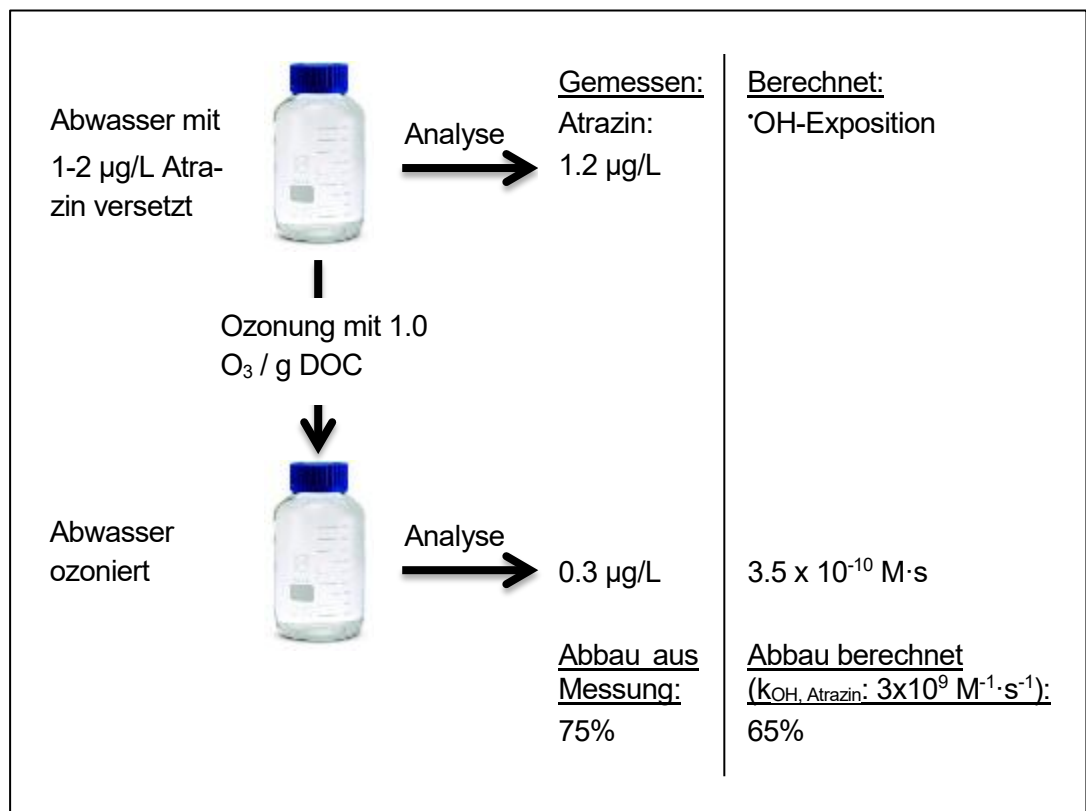


Abbildung 11: Beispiel für die Quantifizierung des Spurenstoffabbaus anhand von Atrazin bei einer Ozondosis von 1.0 O₃/g DOC. Weitere Beispiele und die Methode im Detail finden sich in Lee et al. 2013b.

WICHTIG: Zu beachten ist hier, dass die Spurenstoffe als wässrige Lösung aufdotiert/aufgestockt werden und nicht als Lösung mit organischen Lösungsmitteln, wie das üblicherweise in der Spurenstoffanalytik gemacht wird. Da organischen Lösungsmittel zu einem beschleunigten Zerfall von Ozon führen und/oder [•]OH-Radikale quenchen.

3.15 Oxidationsnebenprodukte

Neben den Spurenstoffen reagieren auch andere Stoffe der Abwassermatrix mit Ozon bzw. $\cdot\text{OH}$ -Radikalen (z.B. Nitrit, organische Amine, Bromid). Manche der dabei entstehenden sogenannten Oxidationsnebenprodukte sind potentiell toxisch, darunter Nitrosamine und Bromat (von Gunten, et al., 1994; Lee, et al., 2013a; Mestankova, et al., 2014). Diese Oxidationsnebenprodukte werden deshalb ebenfalls näher untersucht. Dafür wird das Abwasser vor und unmittelbar nach der Ozonung sowie nach der Simulation des Bioabbaus auf Bromat und Nitrosamine untersucht. **Nitrosamine sind biologisch abbaubar und daher ist einer möglichst rasche Analyse sehr empfehlenswert.** Um die Nitrosamine auch bei tiefen Gehalten detektieren zu können, werden die für diese Messung vorgesehenen Proben vor dem Analysieren mittels SPE aufkonzentriert (Details dazu unter 3.16 - SPE für Biotests und Messung der Nitrosamine). **Diese Aufkonzentrierung wird in der Regel von dem für die Analyse beauftragten Labor durchgeführt.**

Die Bildung der Oxidationsnebenprodukte wird wie folgt berechnet:

$$(12) \quad \text{Bildung Nitrosamine} \\ = \text{Konz}_{\text{Nitrosamine; nach Ozonung}} - \text{Konz}_{\text{Nitros.; vor Ozonung}}$$

$$(13) \quad \text{Bildung Bromat [mol\%]} \\ = 100 \times \frac{\text{Bromat}_{\text{nach O}_3} [\text{mol}] - \text{Bromat}_{\text{vor O}_3} [\text{mol}]}{\text{Bromid}_{\text{vor O}_3} [\text{mol}]}$$

Oder anders formuliert:

$$(14) \quad \text{Bildung Bromat [mol\%]} \\ = 100 \times \frac{\left(\text{Bromat}_{\text{nach O}_3} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] - \text{Bromat}_{\text{vor O}_3} \left[\frac{\text{mg}}{\text{l}} \right] \right) \times M_{\text{Bromid}} / M_{\text{Bromat}}}{\text{Bromid}_{\text{vor O}_3} [\text{mg/l}]}$$

wo: M_{Bromid} der molaren Masse von Bromid (79.904 g/mol) entspricht

M_{Bromat} der molaren Masse von Bromat (127.9022 g/mol) entspricht

3.16 SPE für Biotests und Messung der Nitrosamine

Für manche Biotests (AMES, YES/YAS, Algentox-Kombitest) und die Messung der Nitrosamine (je nach Messprinzip) muss die Probe zuerst mittels SPE (solid phase extraction) aufkonzentriert werden. Dazu werden je Probe und Testlabor 500 ml des Abwassers benötigt, welche auf **0.5 ml oder** 1 ml Extrakt aufkonzentriert werden (Anreicherungsfaktor **1000 resp.** 500)

Bei den ozonierten Proben verwendet man mit Vorteil die Menge an Probe, die unter Berücksichtigung der Verdünnung 500 ml Abwasser entsprechen würde: D.h.

wenn beispielsweise bei der Ozondosis von 0.5 g O₃/g DOC 150 ml Ozonstamm-
lösung zu 500 ml Abwasser zugegeben wurden, können 650 ml Wasser extrahiert
werden, dadurch müssen die Ergebnisse nicht mehr auf den Anteil Abwasser um-
gerechnet werden. Zusätzlich braucht es zur Quantifizierung je Biotestlabor eine
SPE-Blindprobe, durchgeführt mit ca. 500 ml Reinstwasser. Für die Extraktion wer-
den Oasis HLB-Säulen von Waters (6 cc, 0.2 g) verwendet. Der Ablauf entspricht
dem SPE-Verfahren des Ökotoxizentrums (www.oekotoxzentrum.ch), welches für
deren Algtox- oder **AMES- und YES/YAS**-Test zur Anwendung kommt (Ecotox
Centre, 2014).

Ablauf SPE, nach Vorgabe Ökotoxizentrum:

1. Einstellen des Abwassers auf pH 3
2. Konditionierung der Kartusche (Oasis HLB) mit 2 ml Hexan, 2 ml Aceton,
3x 2 ml Methanol, 3x 2 ml Reinstwasser pH3
3. Extraktion des Abwassers (500 ml)
4. Kartusche trockenlaufen lassen, Kartusche unter N₂-Strom trocknen
5. Eluieren mit 4x 1 ml Aceton, danach 1 ml Methanol
6. Einengen auf ca. 500 µl, Volumen mit Ethanol (**oder DMSO**) auf genau 1 ml
(resp. 0.5 ml) einstellen

3.17 Simulation des Bioabbaus

Um den biologischen Abbau zu untersuchen, der auch in einer Kläranlage nach
der Ozonung stattfindet (z.B. auf einem Sandfilter), wird der Ozonung auch im La-
bormassstab eine biologische Abbaustufe nachgeschaltet. Dafür werden 10 L des
ozonierten Abwassers mit 10 ml des unfiltrierten Abwassers versetzt, um wieder
eine biologische Aktivität im Abwasser zu erhalten. Dieses Abwasser wird bei min-
destens 24°C für 5 Tage im Dunkeln inkubiert (siehe Abbildung 12). Nach der In-
kubation werden die Proben nochmals mit 0.7 µm Glasfaserfilter filtriert.



Abbildung 12: Inkubation des Abwassers für die Untersuchung des Bioabbaus bzw. der Lagerung.

4 ANALYSEN

Im Folgenden sind die von der Envilab und den beauftragten Drittlabors verwendeten Analysemethoden und teilweise Analysengeräte für die Durchführung der Ozonungsversuche angegeben. Diese dienen als Beispiele. Es gibt auch andere geeignete Prüfverfahren und -mittel, die zur Anwendung kommen können.

4.1.1 DOC und Nitrit

Zwei Parameter werden in die Berechnung der benötigten Ozonkonzentration mit einbezogen und sollten daher nach Erhalt des Abwassers möglichst schnell bestimmt werden: der DOC (dissolved organic carbon) und der Nitrit-Gehalt. Die Ozondosen beziehen sich primär auf den DOC, müssen jedoch stets um den Nitrit-Gehalt des Abwassers korrigiert werden, da Nitrit Ozon rasch zehrt. Dabei reagiert 1 mol Nitrit mit 1 mol Ozon. Wenn in diesem Bericht also von $X \text{ g O}_3/\text{g DOC}$ gesprochen wird, ist dabei stets die um den Nitritgehalt korrigierte Dosis gemeint.

DOC-Werte wurden an einem DIMATOC® 2000 mittels thermisch-katalytischer Oxidation mit nachgeschalteter NDIR-Detektion gemessen. Nitrit wurde fotometrisch analog zur EDI 36 bestimmt.

4.1.2 Ozon

Die Bestimmung der Konzentration der Ozonstammlösung kann, wie bereits erwähnt, auf zwei Arten geschehen: Einerseits kann die Ozonlösung direkt fotometrisch ($\lambda = 258 \text{ nm}$, $\epsilon = 3'200 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) gemessen werden. Alternativ erfolgt die Messung mit Indigolösung, die bei Zugabe von Ozon entfärbt wird (Bader, et al., 1981). Dabei reagiert 1 mol Ozon mit 1 mol Indigo. Über die verbleibende Menge Indigo ($\lambda = 600 \text{ nm}$, $\epsilon = 20'000 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) kann auf die Konzentration der Ozonlösung geschlossen werden.

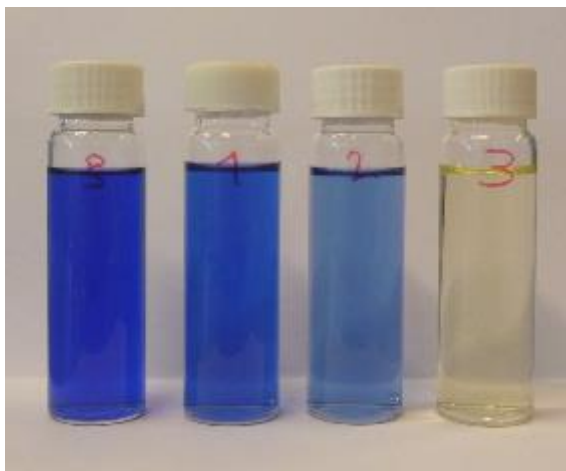


Abbildung 13: Veranschaulichung der Entfärbung von Indigo durch Ozon. Das erste Vial links ist die Blindprobe, die Zahlen auf den anderen Vials entsprechen der Anzahl zugegebener Milliliter Ozonlösung. Im Vial rechts wurde das Indigo komplett entfärbt, in diesem Fall ist eine Bestimmung der Ozonmenge nicht möglich.

4.1.3 ·OH-Radikale

Die ·OH-Radikalexposition während der Ozonung wurde indirekt über die Bestimmung des Abbaus von para-Chlorobenzoessäure (pCBA, 4-CPA) bestimmt. pCBA reagiert nicht mit Ozon, wird jedoch von Hydroxylradikalen umgesetzt (Elovitz, et al., 1999). Quantifiziert wurde pCBA per LC-MS/MS über einen internen Standard.

4.1.4 Bromid und Bromat

Der Bromidgehalt des Abwassers ist interessant, weil Bromid im Verlauf der Ozonung teilweise zum Oxidationsnebenprodukt Bromat umgewandelt wird (von Gunten, et al., 1994). Bromat ist ein potenziell kanzerogenes Oxidationsnebenprodukt und wird zur Einschätzung der Toxizität des Abwassers nach der Ozonbehandlung herangezogen.

Bromid wird per Ionenchromatografie in Anlehnung an die DIN EN ISO 10304-Methode gemessen (Salhi, et al., 1999), Bromat wird mittels HPLC-MS/MS (oder Ionenchromatographie) über einen internen Standard quantifiziert.

4.1.5 Nitrosamine

Nitrosamine sind als mutagene Oxidationsnebenprodukte der Ozonung bekannt. Per GC-TEA (TEA = Thermal Energy Analysator) quantifiziert wurden NDMA (N-Nitrosodimethylamin) als relevanteste Nitrosamine sowie die Nitrosamine NMEA (N-Nitrosomethylethylamin), NDEA (N-Nitrosodiethylamin), NDIPA (N-Nitrosodiisopropylamin), NDPA (N-Nitrosodi-n-propylamin), NDBA (N-Nitrosodi-n-butylamin), NPIP (N-Nitrosopiperidin), NPYR (N-Nitrosopyrrolidin) und NMOR (N-Nitrosomorpholin). Alternativ können die Nitrosamine per HPLC-MS gemessen werden. Diese Bestimmungsmethode wurde beispielsweise an der Eawag angewendet (Lee, et al., 2013a).

4.1.6 Spurenstoffe

Das Herbizid Atrazin wurde nach erfolgtem Spurenstoffabbauversuch per LC-MS/MS über je einen entsprechenden strukturgleichen isopenmarkierten internen Standard quantifiziert, analog anderen HPLC-MS/MS Methoden der Eawag (Singer, et al., 2009; Otto, et al., 2014). Alternativ können auch höhere Konzentrationen (0.5 - 1 µM) dazugegeben werden, so dass die Messung über HPLC-UV erfolgen kann (Lee, et al., 2013b).

4.1.7 Biotests

In allen Abwasserproben, ozonierten Proben, Proben nach der Simulation des biologischen Abbaus sowie den Proben vor Ozonung, werden fünf verschiedene Biotestverfahren angewendet. Die Biotests werden ausschliesslich von spezialisierten Drittlabors durchgeführt. In Tabelle 4 sind die durchgeführten Tests und die entsprechenden Auftragslabors angegeben, erweitert um das ungefähr benötigte Probenvolumen je Test.

Tabelle 4: Biotests und in diesem Projekt beauftragte Drittlabors.

Biotests	Auftragslabor	Probenvolumen
AMES Test (je mit und ohne SPE) YES/YAS Test (je mit und ohne SPE)	Xenometrix Xenometrix	2 x 40 ml nativ, 500 ml für SPE → Anreicherung Faktor 1'000
Algentox-Kombi (je mit und ohne SPE)	Oekotoxzentrum	100 ml nativ, 500 ml für SPE → Anreicherung Faktor 500
Wasserflohtest (Ceriodaphnia dubia)	Soluval Santiago	3 l nativ
<i>Weitere fakultative Tests</i>		
YES/YAS Test (mit SPE)	Xenometrix	500 ml für SPE → Anreicherung Faktor 1'000
<i>Fischembryotoxizitätstest</i>	<i>Aquatox Solutions</i>	<i>500 ml nativ</i>

Für das Labor, das die Ozonungsversuche durchführt, ist eine vorzeitige Kontaktaufnahme und gute Koordination mit den verschiedenen Drittlabors entscheidend. Die Proben müssen bei ökotoxikologischen Untersuchungen immer vorangekündigt sein, da diese für toxikologische Untersuchungen nicht lange aufbewahrt werden können. Im Weiteren ist die Organisation eines geeigneten Transports von grosser Wichtigkeit. Es empfiehlt sich die ~~In diesem Projekt wurden alle~~ Proben mit einem Übernacht-Express Kurierdienst zu versenden ~~and~~. Bei SPE-Extrakten ist sowohl Lagerung als auch Transport weniger kritisch.

5 LITERATURVERZEICHNIS

- Abegglen, Christian und Siegrist, Hansruedi. 2012. *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. Bern : Bundesamt für Umwelt, 2012. Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210S.
- Abegglen, Christian, et al. 2009. *Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf*. Dübendorf : Eawag, 2009.
- Bader, H. und Hoigné, J. 1981. Determination of ozone in water by the indigo method. *Water Research*. 15, 449 - 459, 1981.
- Ecotox Centre. 2014. *Standard Operating Procedure: Solid Phase Extraction (SPE) of Aqueous Samples for Testing in Bioassays*. 2014. 20 pages.
- Elovitz, Michael und von Gunten, Urs. 1999. Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. *Ozone Science and Engineering*. 21, 239 - 260, 1999.
- Escher, B. I., et al. 2008. Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring*. 10(5), 2008, Bde. 612-621.
- Gälli, René, Ort, Christoph und Schärer, Michael. 2009. *Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Publikation Umwelt-Wissen*. Bern : Bundesamt für Umwelt (BAFU), 2009.
- Grelot, Julie, Wunderlin, Pascal und Bleny, Hélène. 2020. Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung - Erkenntnisse aus mehrjährigen Erfahrungen. *Aqua & Gas*. 2020, Bd. 10.
- Kurzmann, Gerhard E. 1993. *Ozonanwendung in der Wasseraufbereitung: Geschichte - Herstellung - Eigenschaften - Technologien - Reaktionen - Korrosion und Korrosionsschutz*. s.l. : expert verlag, 1993.
- Lee, Minju, et al. 2013a. Analysis of N-nitrosamines and other nitro(so) compounds in water by high-performance liquid chromatography with post-column UV photolysis/Griess reaction. *Water Research*. 4893 - 4903. 47 2013a.
- Lee, Yunho, et al. 2013b. Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. *Environmental Science and Technology*. 5872-5881. 47 2013b.
- Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L.F., Abegglen C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M., Barry D.A. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*. 2013, Bde. 461-462: 480-498.
- Mestankova, H., et al. 2014. Development of mutagenicity during degradation of N-nitrosamines by advanced oxidation processes. *Water Research*. 66, 399 - 410, 2014.
- Nöthe, Tobias, Fahlenkamp, Hans und von Sonntag, Clemens. 2009. Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environmental Science and Technology*. 43, 5990–5995, 2009.

- Otto, Johanna, Singer, Heinz und Götz, Christian. 2014. *Substanzen zur Überprüfung des Reinigungseffekts weitergehender Abwasserbehandlungsverfahren - Studie im Auftrag des BAFU*. Dübendorf und Zofingen : Eawag / Envilab, 2014.
- Salhi, Elisabeth und von Gunten, Urs. 1999. Simultaneous determination of bromide, bromate and nitrite in low µg/l levels by ion chromatography without sample pretreatment. *Water Research*. 33, 3239 - 3244, 1999.
- Schindler-Wildhaber, Yael, et al. 2015. Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research*. 74, 324-335, 2015.
- Singer, Heinz, et al. 2009. *Screening-Messungen von organischen Mikroverunreinigungen im Bodensee - Substanzinventarisierung für das Freiwasser. In Zusammenarbeit mit der IGKB und dem AfU Graubünden*. Dübendorf : Eawag, 2009.
- Soltermann, Fabian, et al. 2016. Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation. *Aqua & Gas*. 2016, Bd. 10.
- von Gunten, Urs und Hoigné, Jürg. 1994. Bromate Formation during Ozonation of Bromide-Containing Waters: Interaction of Ozone and Hydroxyl Radical Reactions. *Environmental Science and Technology*. 28, 1234 - 1242, 1994.
- Wunderlin, Pascal. 2017. Elimination von Mikroverunreinigungen auf ARA. *Aqua & Gas*. 2017, Bd. N°11.
- Wunderlin, Pascal, et al. 2015. Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas*. 7/8, 2015.
- Zimmermann, S.G., et al. 2011. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Research*. 45, 605 - 617, 2011.