ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT
ENVILAB AG
Mühlethalstrasse 25, 4800 Zofingen
+41 (0)62 745 70 50, www.envilab.ch

Beurteilung der Nitrifikation im Labor bei den Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung

Anhand von: Ozonabbau, Spurenstoffabbau, Oxidationsnebenprodukte und Ames-Test



Zofingen, im April 2024

Im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU)

Impressum

Auftraggeber: Bundesamt für Umwelt (BAFU), Abteilung Wasser, CH-3003 Bern

Das BAFU ist ein Amt des Eidg. Departements für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK).

Auftragnehmer: ENVILAB AG

Autor: Alessandro Piazzoli

Begleitgruppe: Adriano Joss, Urs von Gunten (Eawag), Pascal Wunderlin (VSA), Saskia Zimmermann-Steffens (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
4.0	**02.04.2024**	**240402_Z3459.008 Repräsentativität Nitrifikation Labor vor Ozonung 2023 v4.0.docx**	**Alessandro Piazzoli Samuel Christe**	**Alessandro Piazzoli**

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG 5

1.1 Ausgangslage 5

1.2 Wie soll man ARA heute einschätzen, die künftig ihre biologische Behandlung erweitern? 6

1.3 Projektbeschreibung 6

2 METHODEN 9

2.1 ARA Langmatt 9

2.2 Betrieb Pilotanlage auf ARA Langmatt 10

2.3 Probenahme 11

2.4 Analytik 12

2.5 Durchführung der Labor-Nitrifikation 12

2.6 "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung": Ablauf der Abklärungen im Labor (Modul 3) 13

2.6.1 Ozonzehrung und •OH-Radikalbildung 14

2.6.2 Spurenstoffabbau 15

2.6.3 Oxidationsnebenprodukte 16

2.7 "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung": Biotests (Modul 4) 16

2.7.1 Ozonung der Abwasserprobe 16

2.7.2 Simulation der biologischen Nachbehandlung 16

2.7.3 Festphasenextraktion 17

3 RESULTATE 18

3.1 Untersuchte Proben und Abwasserparameter 18

3.2 Abklärungen im Labor (Modul 3) 19

3.2.1 Ozonzehrung 19

3.2.2 •OH-Radikalbildung 20

3.2.3 Abbau von Spurenstoffen 21

3.2.4 Oxidationsnebenprodukte 28

3.3 Biotests (Modul 4): Ergebnisse der Ames-Tests 30

4 DISKUSSION 32

4.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse 32

5 SCHLUSSFOLGERUNG 34

5.1 Empfehlung 34

5.2 Einschränkung der Interpretationsgültigkeit 35

6 LITERATURVERZEICHNIS 36

ANHANG

Anhang 1 Probenahmeprotokoll
Anhang 2 Protokolle der Nitrifikation im Labor
Anhang 3 Verschiedene Tabellen und Resultate der Ozonungsversuche im Labor
Anhang 4 Analysenberichte Z3459.008-L15/23 und L19/23
Anhang 5 Ergebnisse Ames-Test (FHNW)

1 EINLEITUNG

1.1 Ausgangslage

In der Schweiz erhalten bis im Jahr 2040 ausgewählte Abwasserreinigungsanlagen (ARA) eine zusätzliche Reinigungsstufe zur Entfernung von Mikroverunreinigungen (EMV-Stufe) aus dem biologisch gereinigten Abwasser. Verfahren mit Ozon oder Aktivkohle sind etabliert und haben sich in der Umsetzung auf ARA bewährt (Lee, et al., 2013; Abegglen, et al., 2009; Abegglen, et al., 2012; Margot, et al., 2013).

Der VSA hat eine Empfehlung zur stufenweisen Abklärung der Eignung des Ozon-Verfahrens für jedes spezifische Abwasser herausgegeben. Die Abklärungen werden für die Erstinvestitionen beim Ausbau von ARA mit einer Ozonung verlangt (Wunderlin, 2021). Die Abklärungen sind in Abbildung 1 zusammengefasst.



Abbildung 1: Schematische Darstellung der Abklärungen zur Eignung von Ozon für Abwasser. Die gestrichelten Linien deuten an, dass bei unklaren/auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten. Die Mutagenität wird in 4te Module mit dem Ames Test untersucht. Quelle: VSA

1.2 Wie soll man ARA heute einschätzen, die künftig ihre biologische Behandlung erweitern?

Das Vorgehen weist aber noch eine relevante Lücke auf. Diese betrifft einerseits ARA, die gegenwärtig Kohlenstoff eliminieren und künftig nitrifizieren werden (d.h. Ammonium-Stickstoff zu Nitrat-Stickstoff umwandeln) und andererseits ARA-Zusammenschlüsse, wenn eine der anzuschliessenden ARA noch nicht nitrifiziert. In solchen Fällen existiert heute kein repräsentatives Abwasser, um dessen Eignung für eine Ozonbehandlung zu beurteilen. Denn die Zusammensetzung des gereinigten Abwassers ist anders, wenn die ARA nitrifiziert oder Kohlenstoff eliminiert. Dies kann die Resultate der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" und somit den Verfahrensentscheid beeinflussen. Ammonium, Nitrit oder der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) in der untersuchten Abwasserprobe können sich beispielsweise auf den Spurenstoffabbau, die Bildung von Oxidations-Nebenprodukten (z.B. Bromat) oder auf die Resultate der Biotests (v.a. Daphnien) auswirken. Die Eignung des Abwassers für eine Ozonung könnte dadurch falsch eingeschätzt werden.

1.3 Projektbeschreibung

Um das "zukünftige" Abwasser zu simulieren, führt ENVILAB aktuell einen eigens entwickelten Nitrifikationsansatz im Labor durch, um Ammonium und Nitrit analog zu einer typischen Nitrifikation zu eliminieren. Denn beide Stoffe haben einen direkten Einfluss auf den "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung". Ammonium wirkt toxisch auf Daphnien und beeinflusst somit den Ergebnissen der Biotest negativ; dazu kann die Bromat-Bildung durch die Anwesenheit von Ammonium reduziert werden (von Sonntag und von Gunten, 2012). Nitrit, hingegen, wird sehr schnell mit Ozon oxidiert (von Sonntag und von Gunten, 2012). Um die getesteten Abwässer unabhängig des Nitrit-gehalts vergleichen zu können, findet beim Ozontestverfahren im Labor eine "Nitrit-korrektur" statt. Zusätzliches Ozon, für die Oxydation von Nitrit, wird der Probe zugegeben. Der Abbau dieser beiden Stickstoffspezies ist erforderlich um solche Artefakte zu vermeiden. Mit der vollständig nitrifizierten Abwasserprobe werden im Anschluss die Module 3 (Ozontestverfahren: O_3-Zehrung / O_3-Exposition, •OH-Bildung, Abbau organischer Spurenstoffe, Bildung von Oxidationsnebenprodukten) und 4 (Biotests) der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" (Wunderlin, 2021) durchgeführt. Es ist allerdings nicht untersucht, wie repräsentativ das Abwasser nach dieser Labor-Nitrifikation ist, und wie sich dieses Vorgehen auf die Ergebnisse der Module 3 und 4 auswirkt. Hinzu kommt, dass die Labor-Nitrifikation im Batch-Verfahren erfolgt, d.h. unabhängig vom geplanten grosstechnischen Verfahren (z.B. Belebtschlamm, SBR, AI-Verfahren, Wirbelbett…).

Das Ziel des vorliegenden Projekts besteht darin diese Lücke zu schliessen und ein repräsentatives Vorgehen, im Rahmen der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" (Wunderlin, 2021) zu etablieren. Denn künftig wird es vermehrt solche Fälle geben, nicht zuletzt bedingt durch die Motionen 20.4261 und 20.4262.

Im Rahmen dieses Projekts wird daher untersucht, ob es Unterschiede in den Ergebnissen der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" gibt…

- …mit nicht nitrifiziertem Abwasser (ARA-Ablauf C-Stufe),
- …nitrifiziertem Abwasser:
  - Grosstechnisch (Ablauf ARA)
  - nach Nitrifikation im Labor (Abwasser behandelt mit zwei unterschiedlichen Belebtschlämmen)
  - nach einer Pilotanlage (Belebtschlammverfahren im SBR-Betrieb)

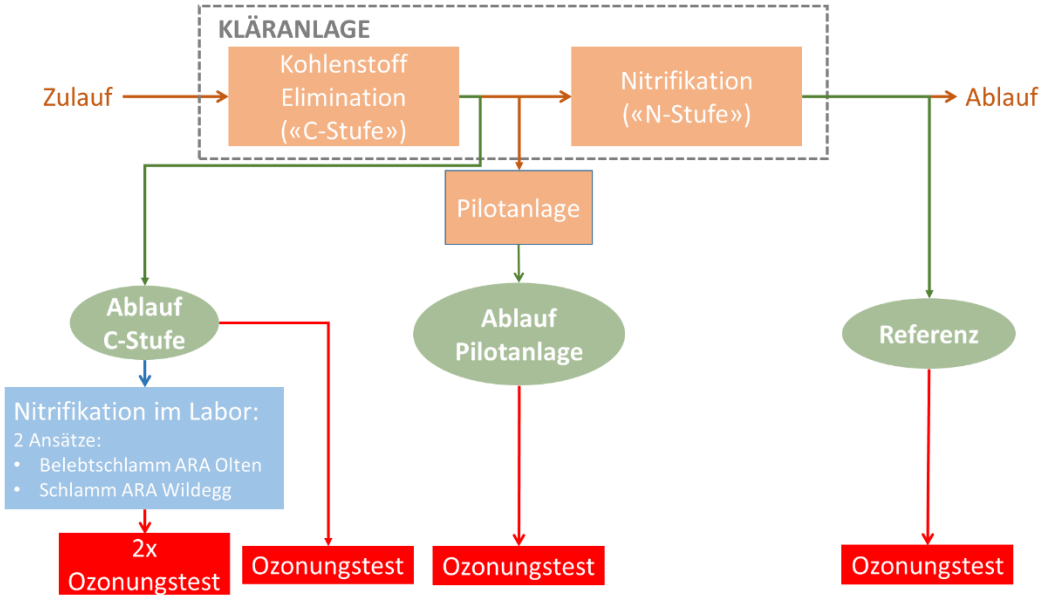


Abbildung 2 Übersicht über Versuchsaufbau, Probenahme-Stellen (grün) und über die durchgeführten Untersuchungen (blau und rot).

ARA-Auswahl

Für das Projekt wurde die ARA Langmatt (Möriken-Wildegg, Kt. Aargau) ausgewählt, weil sie über eine räumlich getrennte C-Stufe (eine sogenannte Hochlastbiologie) und Nitrifikations-Stufe (eine sogenannte Schwachlastbiologie) verfügt (siehe Kapitel 2.1 für weitere Details zur ARA Langmatt). Räumlich getrennt bedeutet, dass der Rücklaufschlamm der Nitrifikation nicht in die C-Stufe zurückgeführt wird. Für das Projekt wurden sowohl Abwasserproben vom Ablauf der C-Stufe als auch vom Ablauf der Nitrifikations-Stufe verwendet. Letztere stellte die Referenz-Probe dar als Vergleich zur Labor-Nitrifikation und zur parallel betriebenen Pilotanlage. Die ausgewählte ARA weist zudem ein für die Ozonung geeignetes Abwasser auf, d.h. unter anderem ohne bedeutende Einflüsse aus Industrie, Gewerbe oder Deponien. Im Weiteren weist der ARA-Ablauf (sowohl nach der C-Stufe als auch nach der Nitrifikationsstufe) i.d.R. Nitrit-Konzentrationen unter 0.2-0.3 mg NO_2^--N/L auf.

Pilotanlage

Parallel wurde für dieses Projekt bei dieser ARA eine Pilotanlage im SBR-Verfahren betrieben. Ziel des Vergleichs von Pilotanlage und Labor-Nitrifikation ist zu zeigen, ob für solche Abklärungen die Labor-Nitrifikation ausreichend ist, oder ob eine Pilotierung notwendig ist.

Die Pilotanlage wurde vor der Probenahme-Kampagne 40 Tage betrieben; das entspricht vier Schlammaltern (ca. 9 Tage Schlammalter für die Nitrifikation).

2 METHODEN

2.1 ARA Langmatt

Die ARA Langmatt funktioniert, wie andere ARA, dreistufig: mechanisch, biologisch, chemisch (siehe Abbildung 3). Das zufliessende Abwasser wird zuerst während der mechanischen Reinigung in einem Rechen von groben Feststoffen befreit. Danach werden Fette, Öle, feiner Kies und Sand vom Abwasser abgeschieden. In der biologischen Reinigung werden die verbleibenden Verunreinigungen (gelöster Kohlenstoff, Stickstoff) biologisch abgebaut; diese biologische Reinigung erfolgt in zwei Schritten: einer Hochlastbiologie (Kohlenstoffabbau) und einer Schwachlastbiologie (Ammonium-Oxidation). Die Phosphorelimination erfolgt mittels Simultanfällung in der Schwachlastbiologie.

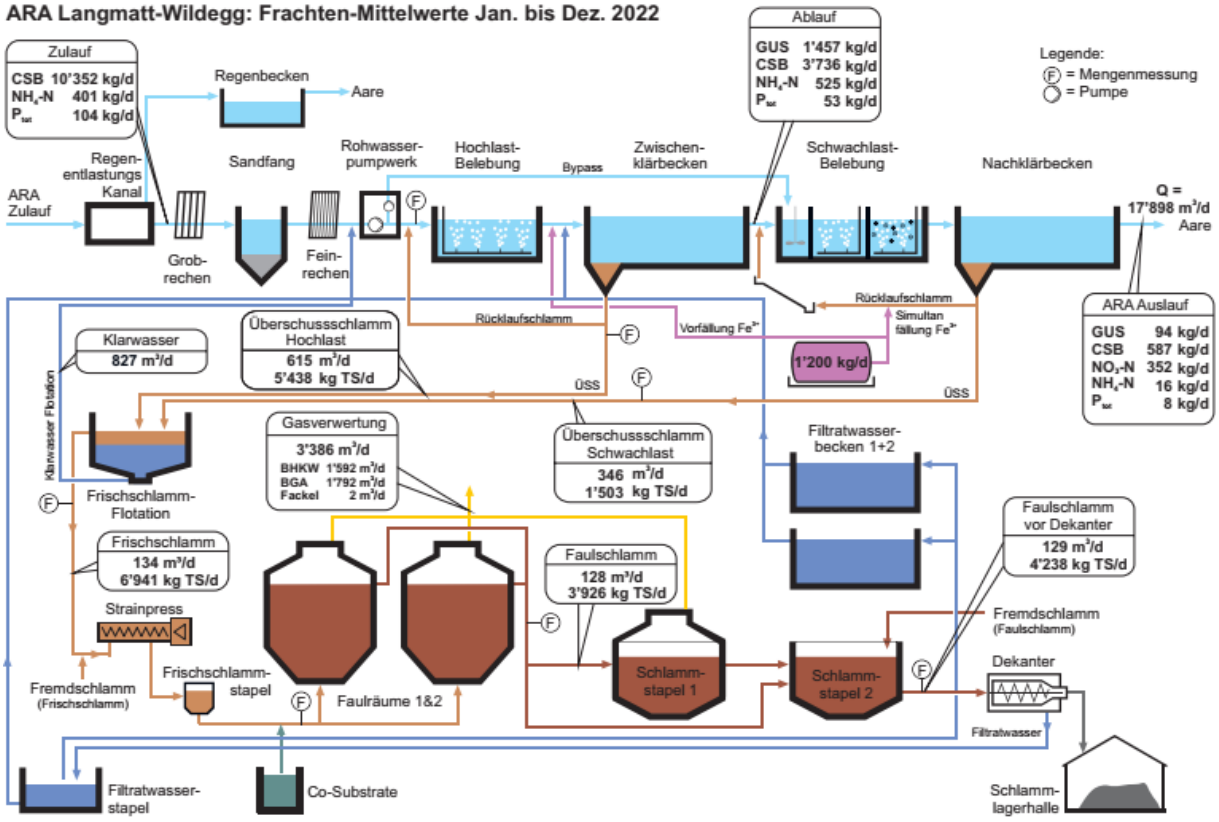


Abbildung 3 Schema der ARA Langmatt u.a. mit Angaben zu typischen Tages-Frachten an CSB, Ammonium, Nitrat, Feststoffen und Phosphor (Quelle: Jahresbericht 2022)

Die mittlere hydraulische Aufenthaltszeit beträgt rund 18 Stunden, davon 3-7 Stunden in der Schwachlastbiologie (Nitrifikation). Der ARA eliminiert Ammonium zu rund 95.2% und die Ammonium-N-Konzentration im ARA-Ablauf liegt unterhalb des GSchV-Grenzwertes von 2 mgN/L. Die Nitrifikation wird lastabhängig dynamisch geregelt (Ammonium-Gehalt). D.h. bei hohen Ammonium-Frachten wird die Belüftung des ersten Beckens der Schwachlastbiologie zugeschaltet, bzw. bei geringen Ammonium-Frachten wird dieses Abgeschaltet; das zweites Becken der Schwachlastbiologie wird immer belüftet.

Die Probenahme-Kampagne für dieses Projekt fand im November 2023 statt (siehe weitere Details im Kapitel 2.3). Während dieser Zeit lag die mittlere hydraulische Aufenthaltszeit in der Nitrifikation bei ca. 3-4 Stunden. Diese tendenziell geringe Aufenthaltszeit beeinträchtigte die Nitrit-Oxidation. D.h. in dieser Zeit lagen die Nitrit-Ablauf-Konzentrationen bei rund 0.5 mg NO_2^--N/L. Dieser Wert liegt deutlich über dem üblichen Ablaufwert von rund 0.2 mg/L. Die Nitrifikation war somit nicht durchgehend vollständig, was aber bei der Pilotanlage der Fall war. Die Pilotanlage wird somit in diesem Projekt als repräsentativen Ablauf betrachtet.

2.2 Betrieb Pilotanlage auf ARA Langmatt

Es kam eine EAWAG-Pilotanlage vom Typ "SBR Rheia" zum Einsatz, ausgerüstet für eine vollständige Nitrifikation im Automatikbetrieb (siehe Abb. 3):

- Sensoren: Füllstand, pH, Temperatur, NH_4^+, NO_3^-, O_2 gelöst und O_2-Aufnahmerate
- Aktive Aggregate: Rührwerk, Zulaufpumpe, Ablaufventil, feinblasige Belüftung

Diese Sensoren und Aggregate sind im Betriebssystem verknüpft und frei parametrierbar. Die Pilotanlage lässt sich somit anhand der gemessenen O_2-Aufnahmerate optimal betrieben. Eine vollständige und durchgehende Nitrifikation wurde erreicht. Die Anlage ist ausgerüstet für den Fernzugriff.

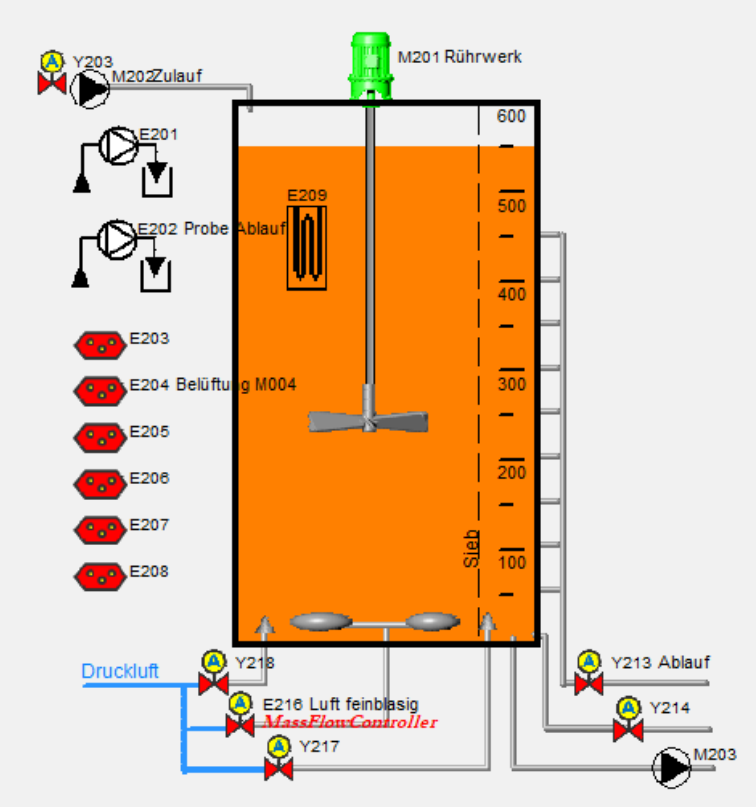


Abbildung 4: Schematische Darstellung der SBR-Pilotanlage.

Die Parametrierung der SBR-Zyklen wurde in Absprache mit der EAWAG (A. Joss) gemäss Tabelle 1 festgelegt.

Tabelle 1: Parametrisierung SBR-Zyklen

Schritt	Bezeichnung	Dauer [min]	Steuerung
1	Sedimentation	20	Fixe Dauer
2	Abzug	ca. 6	Bis Pegel 367 Liter
3	Beschicken + Denitrifikation	ca. 25	Bis Pegel 550 Liter
4	Denitrifikation	ca. 40	Fixe Dauer: max. 90 min nach Start
5	Belüftung (Nitrifikation)	30-150	Bis O_2-Aufnahmerate < 14 mgO_2/L/h
6	Nitrit-Oxidation	15	Fixe Dauer
7	Post-denitrifikation	0-45	Bis gesamte Batch Dauer 4 Stunde

Für die Parametrierung wurde die Sedimentation als erster Schritt gewählt, damit bei einem Stromausfall automatisch von diesem Schritt wieder gestartet wird; dieser Schritt dauert fix 20 Minuten. Nach dem Abzug wird der Reaktor mit Ablauf der C-Stufe der ARA Langmatt während 25 Minuten befüllt. Während und nach der Beschickung läuft eine erste Denitrifikations-Phase. Nach 90 Minuten ab Start des Batch-Zyklus wird belüftet (Nitrifikation). Die Belüftung erfolgt intermittierend, d.h. unterhalb von 2 mgO_2/L schaltet die Belüftung ein und oberhalb von 3 mgO_2/L wieder aus. Es wird jeweils die Sauerstoff Aufnahmerate (OUR) bestimmt. Der Belüftungsphase endet jeweils bei einer OUR von < 14 mgO_2/L/h. Dieser Wert gewährleistet einen vollständigen Ammonium-Abbau (< 2 mgN/L) was per Labormessung bestätigt werden konnte. Die Belüftung wird danach um weitere 15 Minuten verlängert, damit das gebildete Nitrit ebenfalls vollständig abgebaut wird. Anschliessend erfolgt noch die sogenannte Post-Denitrifikation. Die maximale Dauer dieses gesamten SBR-Zyklus beträgt 4 Stunden. Täglich durchläuft die Pilotanlage 6 Zyklen. Die hydraulische Aufenthaltszeit des Abwassers beträgt ca. 8 Stunden.

Alle 24 Stunden werden ca. 46 Litern Belebtschlamm direkt aus dem gemischten Reaktor abgezogen. Das ergibt ein Schlammalter von ca. 12 Tagen.

2.3 Probenahme

Die Probenahme für dieses Projekt fand im November 2023 statt. Die Abwasser-Zulaufmengen der ARA Langmatt lagen in dieser Zeit zwischen 16'502 und 30'413 m^3/Tag und lagen maximal 1.5mal über dem Q_{TW} (17'898 m^3/Tag gemäss Jahresbericht 2022). Es wurden 24h-Sammelproben über 5 Tage an folgenden Stellen genommen:

- Ablauf C-Stufe
- Ablauf ARA (Probenehmer NKB Strasse 2)
- Ablauf Pilotanlage

Die Proben wurden bei 4°C gelagert und zu ENVILAB transferiert.

2.4 Analytik

Der pH wurde mittels einer kombinierten pH-Elektrode gemessen. Der spektrale Adsorptionskoeffizient wurde photometrisch bestimmt (DR 6000, Hach-Lange). Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde mittels thermischer Oxidation und nachgeschalteter Infrarot-Detektion (DIMATOC 2100) gemäss DIN EN 1484 bestimmt. Nitrit wurde mittels Küvetten-Tests (Hach-Lange) gemessen. Bromid- und Bromat-Konzentrationen wurden mittels Ionenchromatographie (Bromid) und Flüssigchromatographie gekoppelt an Tandem-Massenspektrometrie (LC-MS/MS) ermittelt. Diese spezielle LC-MS Methode ist höchst selektiv und erreicht niedrige Bestimmungsgrenzen für Bromat von 0.1 µg/L.

Die Konzentrationen der 12 Leitsubstanzen[1] (Mikroverunreinigungen) wurden bestimmt mittels einer hochspezifischen LC-MS/MS-Methode (sMRM-Methode: *Scheduled Multiple Reaction Monitoring*).

Die Nitrosamine wurden mittels GC-TEA nach flüssig-flüssig Extraktion bestimmt.

2.5 Durchführung der Labor-Nitrifikation

Die Labor-Nitrifikation wurde auf der Grundlage des ISO-9505-Protokolls (Nitrifikationshemmtest mit Belebtschlamm) durchgeführt. Abbildung 5 zeigt den Versuchsaufbau für die Labor-Nitrifikation (Batch). Das heisst: Das Abwasser aus dem Ablauf der C-Stufe wurde für die Labor-Nitrifikation mit einer konstanten Menge an Belebtschlamm bei Raumtemperatur gerührt und belüftet. Die Labor-Nitrifikation wurde mit zwei unterschiedlichen Belebtschlämmen getestet: Einmal mit Belebtschlamm der ARA Langmatt (entnommen aus dem ARA-Rücklaufschlamm, Schwachlastbiologie) und einmal mit Belebtschlamm der ARA Olten (ebenfalls entnommen aus dem ARA-Rücklaufschlamm, SBR-Biologie). Zuerst wurden die Schlämme aber dreimal mit Leitungswasser gewaschen und anschliessend dessen Trockensubstanz (TS_{BB}) bestimmt. Dieser Wert dient dazu, um die Schlammmenge, die in der biologischen Stufe einer ARA vorhanden ist, zu quantifizieren. Die Labor-Nitrifikation erfolgte mit einer Belebtschlamm-Konzentration von ca. 1.6 gTS_{BB}/L (ARA Langmatt) respektive 2 gTS_{BB}/L (ARA Olten). Die Abwasserprobe wurde somit um einen Faktor von rund 1.1 verdünnt.

Die Labor-Nitrifikation dauerte so lange, bis eine Ammonium-Konzentration von weniger als 2 mg NH_4^+-N/L und eine Nitrit-N-Konzentration von weniger als 0,2 mg NO_2^--N/L erreicht waren. Das dauerte rund 5½ Stunden.

[1] Die Stoffauswahl basiert auf der departementalen Verordnung des UVEK (Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation): „Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen“ in Anlehnung an die Gewässerschutzverordnung (GSchV, Stand 01.01.2016).



Abbildung 5: Versuchsaufbau der Labor-Nitrifikation.

2.6 "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung": Ablauf der Abklärungen im Labor (Modul 3)

Organische Spurenstoffe werden bei der Ozonung von Abwasser über das Ozon direkt und über sekundär gebildete Hydroxyl-Radikale (•OH-Radikale) oxidiert. Um eine zuverlässige Elimination der Spurenstoffe aus dem Abwasser zu gewährleisten, ist es wichtig, dass:

(1) das Verhalten von Ozon im vorgereinigten Abwasser und die •OH-Radikal-Ausbeute voraussagbar sind,

(2) die Spurenstoffe effizient abgebaut werden (Eliminationsrate gemessen anhand von 12 Leitsubstanzen ≥ 80%) und

(3) keine toxischen Nebenprodukte entstehen.

Um diese Punkte abzuklären, wird das von der Eawag entwickelte modulare Ozon-Testverfahren angewendet (Envilab, 2021). Für die verschiedenen Untersuchungen kommt eine Ozonungsanlage im Labormassstab zum Einsatz (siehe Schema im Abbildung 6).

In der Regel steigt der pH-Wert des Abwassers durch die Lagerung und Filtration um 0.5 - 1 Einheiten an. Um die Verhältnisse auf der ARA abzubilden, wurde daher der pH bei der Probenahme ermittelt und vor der Ozonung im Labor mittels Säure-Zugabe wieder auf diesen pH angepasst.

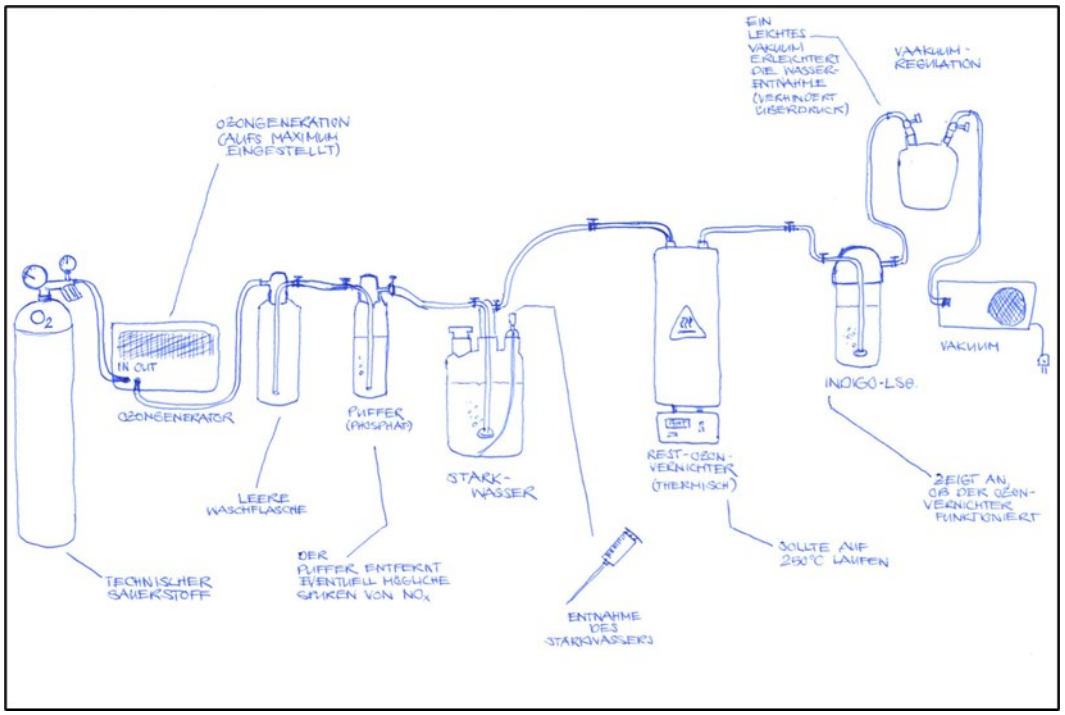


Abbildung 6: Schematische Darstellung des Aufbaus der Ozonungsanlage im Kleinmassstab.

2.6.1 Ozonzehrung und •OH-Radikalbildung

Die untersuchte Abwasserprobe wurde, nach Filtration mittels 0.7 µm Glasfaserfilter, bezüglich verschiedener Parameter charakterisiert (u.a. pH, DOC, Stickstoffkomponenten). Dann wurde die Ozonzehrung und die •OH-Radikal-Ausbeute bei drei resp. vier spezifischen Ozon-Dosierungen (0.2, 0.5, 1.0 und 1.5 g O_3/g DOC) bestimmt.

Die Ozonexposition wurde, mit Ausnahme der Probe des Ablaufs der C-Stufe, in allen untersuchten Proben jeweils dreimal bei einer Temperatur von 15±2°C bestimmt (Triplikate). Bei der Probe des Ablaufs der C-Stufe wurde die Ozonzehrung nur zweimal bestimmt, weil der DOC der Probe deutlich höher lag als die üblichen Werte im Rahmen der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung". Diese Probe (Ablauf C-Stufe) wurde zudem vierfach verdünnt, damit die Bestimmung der Ozonexposition mit dem gleichen Setup wie für die anderen Proben bestimmt werden konnte. Um die Ozonzehrung für die Abwasserprobe der C-Stufe zu bestimmen, wurden somit methodische Anpassungen vorgenommen. Diese weicht von der Methode gemäss Envilab (2021) ab.

Die •OH-Radikalexposition wurde ebenfalls für alle Proben als Triplikat bestimmt.

2.6.2 Spurenstoffabbau

Der Spurenstoffabbau durch die Ozonung wurde mit zwei verschiedenen Ansätzen überprüft. Einerseits anhand der 12 Leitsubstanzen und andererseits mittels Atrazins (welches jeweils zur Abwasserprobe dazugegeben wurde). In beiden Fällen wird die Abbauleistung als Differenz zwischen der Anfangskonzentration (C_i) und der Konzentration nach der Ozonung (C_f) berechnet:

$$Abbauleistung, \alpha, in\ \% = 100 \times \frac{(C_i - C_f)}{C_i}$$

Abbau der bereits enthaltenen MV

Die mittlere Abbauleistung der 12 Leitsubstanzen[2] wurde für die spezifische Ozondosis von 0.2 g O_3/g DOC und 0.5 g O_3/g DOC bestimmt. Die Berechnung der Eliminationsleistung erfolgt gemäss der Richtlinie des AWEL (AWEL, 2018) und anhand folgender Formel:

$$Eliminationsleisung = \left(Mittelwert_{Stoffe\ kategorie\ 1} \times 2 + Mittelwert_{Stoffe\ Kategorie\ 2}\right)/3$$

Amisulprid, Citalopram und Clarithromycin waren nicht in ausreichend hoher Konzentration vorhanden. Diese drei Stoffe flossen daher nicht in die Berechnung des Reinigungseffekts bei der Ozondosis von 0.5 g O_3/g DOC, weil eine 90%-Elimination nicht hätte ermittelt werden können. Im Ablauf der C-Stufe konnte zusätzlich Metoprolol wegen Matrixeffekten nicht bestimmt werden.

Atrazinabbau

Die Abwasser-Proben wurden mit Atrazin aufgestockt und dessen Abbau bei vier verschiedenen spezifischen Ozondosen bestimmt. Atrazin reagiert nur langsam mit Ozon und wird hauptsächlich durch •OH-Radikale abgebaut (k_{O3} = 6 $M^{-1}s^{-1}$; $k_{\bullet OH}$ = 3 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$, von Sonntag und von Gunten, 2012). Die experimentell bestimmte Abbaurate wird dann mit der aus den k_{O3} und $k_{\bullet OH}$ berechneten Abbaurate verglichen. Dieser Vergleich erlaubt es, die Reproduzierbarkeit und die Qualität des Moduls 1 (•OH-Radikal-Ausbeute) zu überprüfen.

SAK_{254}-Abbau (ΔUV)

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge von 254nm (SAK_{254}) wurde vor und nach der Ozonung gemessen. Das ΔUV korreliert mit der Spurenstoffelimination.

[2] Die Stoffauswahl basiert auf der departementalen Verordnung des UVEK (Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation): „Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen“ in Anlehnung an die Gewässerschutzverordnung (GSchV, Stand 01.01.2016).

2.6.3 Oxidationsnebenprodukte

Die Oxidationsnebenprodukte Bromat und Nitrosamine sind aus vorangegangenen Untersuchungen und diversen Literaturdaten bekannt (Krauss, 2009; von Sonntag und von Gunten, 2012). In diesem Modul wird die Bildung dieser Produkte bei den drei spezifischen Ozondosen 0.2, 0.5 und 1.0 g O_3/g DOC bestimmt. In der Ozon-unbehandelten Probe wird neben Bromat und den Nitrosaminen auch Bromid gemessen, um die Bromat-Ausbeute zu bestimmen.

2.7 "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung": Biotests (Modul 4)

Anhand von Biotests können spezifische toxische Wirkungen von unbekannten Substanzen im Abwasser ermittelt werden. Ziel dieser Untersuchungen ist zu kontrollieren, ob unbekannte toxische Oxidationsnebenprodukte durch die Ozonung entstehen. Die folgenden Biotests wurden durchgeführt:

- Ames-Test mit YG1041/1042-Stämmen: Hier werden *Salmonella typhimurium* Stämme der neuen Generation benutzt. Dabei handelt es sich um modifizierte TA98- resp. TA100-Stämme mit erhöhter Aktivität von Nitroreduktase und Acetyltransferase, die hauptsächlich die Mutagenität von Nitroaromaten und aromatischen Aminen anzeigen (Hagiwara, et al., 1993). Gegenüber TA98 und TA100 zeichnen sich diese Stämme durch eine höhere Sensitivität sowie einer breiteren Stoffpallette aus. Beide Stämme wurden sowohl mit wie auch ohne metabolische Aktivierung (+/-S9-Mix) verwendet. Diese Tests wurden an der Fachhochschule Nordwestschweiz (FHNW) mit einer bis zu 40fachen Aufkonzentrierung durchgeführt.

2.7.1 Ozonung der Abwasserprobe

Die untersuchte Abwasserprobe für die Biotests wurde mit einer spezifischen Ozondosis von 0.5 g O_3/g DOC behandelt. Die Ozonung wird, wie beim Modul 3, im Batchverfahren durchgeführt.

2.7.2 Simulation der biologischen Nachbehandlung

Für die Ozonung von Abwasser gilt, dass nach einer biologischen Nachbehandlung (z.B. Sandfilter) des ozonierten Wassers keine Erhöhung der Toxizität im Vergleich zur unbehandelten Probe auftreten soll (Abegglen, et al., 2009; Gälli, et al., 2009). Falls die Toxizität nach der weitergehenden Behandlung erhöht wäre, ist dies ein starker Hinweis auf die Bildung von stabilen toxischen Oxidationsnebenprodukten. Im Labor wird die biologische Nachbehandlung angelehnt an die DIN-Methode zur Bestimmung des BSB_5 (Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) durchgeführt. Dabei wird pro Liter des ozonierten Abwassers jeweils 1 mL unfiltriertes Abwasser inkl. Schlammflocken zugegeben, um eine biologische Aktivität im Abwasser zu gewährleisten. Dieses Abwasser wird bei 20±2°C für 5 Tage im Dunkeln inkubiert. Nach der Inkubation werden die Proben nochmals mit einem 0.7 µm Glasfaserfilter filtriert.

2.7.3 Festphasenextraktion

Für die Biotests wurden die Proben bei ENVILAB mittels Festphasenextraktion aufkonzentriert. Dazu werden pro Probe 500 mL des Abwassers mittels Festphasenextraktion über eine Waters Oasis® HLB-Kartusche (6cc, 200 mg) aufkonzentriert, anschliessend eluiert und nach weiterer Einengung in 0.5 mL Dimethylsulfoxid aufgenommen. Diese Anreicherung entspricht einem Faktor von 1000. Eine Blindprobe (Reinstwasser) wurde auf identische Weise behandelt.

Die Aufkonzentrierung erfolgt nach dem folgenden Schema:

Probe filtrieren (0.7µm Glasfaser)
mit Salzsäure auf **pH 3** einstellen

500mL Probe (Gravimetrisch)



Anreicherung auf **Oasis® HLB (6cc)**
ca. 10mL / min

<u>Konditionierung</u> mit:
2mL Hexan, 2mL Aceton, 3x2mL Methanol
und 3x2mL Reinstwasser (pH 3)



Nach Anreicherung, Kartusche mit Luft trocknen lassen



<u>Eluieren</u> mit:
4x1mL Aceton
1x1.5mL Methanol

Unter N_2-Fluss eindampfen (max. 30°C):

in **0.5mL** Dimethylsulfoxid (DMSO) aufnehmen



3 RESULTATE

3.1 Untersuchte Proben und Abwasserparameter

Alle Experimente wurden mit 5-Tagemischproben vom 08./09. und 22. bis 24.11.2023 durchgeführt, deren grundlegende Zusammensetzung (organische/anorganische Parameter) in Tabelle 2 dargestellt ist.

Tabelle 2: Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung.

Parameter	Ablauf ARA	Ablauf Pilot-Anlage	Ablauf C-Stufe	Ablauf C-Stufe nach Nitrifikation im Labor Schlamm ARA Langmatt	Ablauf C-Stufe nach Nitrifikation im Labor Schlamm ARA Olten	Einheit
Allgemeine Parameter						
pH (vor HCl Zugabe)	7.76	7.71	7.72	7.94	8.07	-
pH (nach HCl Zugabe)	7.17	7.16	7.18	7.18	7.16	-
Leitfähigkeit (25°C)	1'163	1'160	1'374	1'167	1'161	µS/cm
SAK_{254}	18.6	20.3	33.6	20.8	19.3	$Ext.m^{-1}$
Organische Summenparameter						
DOC	8.8	8.8	29	9.9	9.8	mg C/L
$CSB_{gelöst}$	23	22	77	27	28	mg O_2/L
Stickstoffspezies						
Ammonium-N	0.93	<0.015	26	0.29	0.057	mg NH_4^+-N/L
Nitrit-N	0.49	0.087	<0.015	0.13	0.056	mg NO_2^--N/L
Nitrat-N	13	14	<0.03	24	22	mg NO_3^--N/L
Stickstoff $_{gesamt}$	16	15	30	27	25	mg N/L
Anionen						
Bromid	60	66	74		57	µg Br^-/L
Chlorid	140	140	150	140	140	mg Cl^-/L
Bromat	0.2	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	µg BrO_3^-/L

Dabei zeigen alle fünf Abwasserproben eine hohe Übereinstimmung hinsichtlich pH und Leitfähigkeit sowie mehrheitlich vergleichbare Werte für organische Summenparameter und Anionen. Signifikante Unterschiede treten hingegen bei den Konzentrationen von Nitrit und Ammonium auf, wo eine erhebliche Streuung beobachtet wurde.

Im Detail ist insbesondere der abweichende Nitritgehalt in den Proben "Ablauf-ARA" (0.49 mg Nitrit/L) und "Ablauf-Pilotanlage" (0.087 mg Nitrit/L) auffällig. Der Wirkungsgrad des Ozonverfahrens wird in Gegenwart von Nitrit verringert, da mit einem nicht unerheblichen Teil des Ozons zunächst Nitrit oxidiert wird. Zur Kompensation sieht die Standardprozedur "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" (Envilab, 2021) eine "Nitrit-Korrektur" vor, wonach nitritreiche Proben eine entsprechend höhere Menge Ozon zu dosiert wird (siehe Tabelle 7 im Anhang).

Weiterhin auffällig ist die insgesamt stark abweichende Zusammensetzung der Abwasserprobe des Ablaufs der C-Stufe. Die stärkere Trübung korreliert mit höherer organischer Fracht (DOC und CSB) und erheblich mehr Ammonium als in den anderen untersuchten Proben. Gegenüber dem Ablauf der ARA und dem Ablauf der Pilotanlage sind DOC bzw. CSB dreifach erhöht. Mit der Nitrifikation im Labor, für die in zwei getrennten Ansätzen jeweils einmal Belebtschlamm der ARA Langmatt und einmal Belebtschlamm der ARA Olten verwendet wurde, sanken sie jedoch auf ein vergleichbares Niveau und waren nurmehr 12-22% (DOC, CSB) erhöht.
Im Gegenzug sind infolge der Nitrifikation im Labor die Konzentrationen von Nitrat und Gesamtstickstoff deutlich angestiegen und übertreffen jene des Ablaufs der ARA und der Pilotanlage, da bei den Laborversuchen keine nennenswerte Denitrifikation stattfindet. Eine Beeinträchtigung der Ozonung dadurch ist nicht zu erwarten, da die ozonrelevanten Stickstoffspezies Ammonium und Nitrit jeweils ähnlich tief liegen.

Die ebenfalls ozonrelevanten Bromidwerte liegen bei allen untersuchten Abwasserproben mit ca. 60 µg Br^-/L im unauffälligen Bereich.

3.2 Abklärungen im Labor (Modul 3)

3.2.1 Ozonzehrung

Die Daten zur Ozonexposition wurden durch Integration der Abbaukurven gewonnen und sind im Anhang (Tabelle 7) zusammengefasst. Zur Bewertung der Reproduzierbarkeit wurden Dreifachbestimmungen durchgeführt, die eine maximale Abweichung von 14% aufweisen (Durchschnitt bei 10%), jedoch keine Abhängigkeit zur angewendeten Ozondosis erkennen lassen.

Bei einer spezifischen Ozondosis von 0.5 g O_3/g DOC zeigen die Daten zur Ozonexposition der fünf untersuchten Abwässer insgesamt nur eine geringe Streuung. Am deutlichsten hebt sich die Probe des Ablaufs der C-Stufe ab, deren Ozonexposition gegenüber dem Ablauf der ARA um 85% erhöht ist, wohingegen die niedrigste Exposition (Ablauf Pilotanlage) gegenüber demselben Vergleichswert um 15-20% geringer ausfällt. Nach erfolgter Labor-Nitrifikation ähneln die Ozonexpositionen der beiden Ansätze jener des Ablaufs der ARA und liegen entweder 6-9% darunter (mit Schlamm der ARA Langmatt), oder 5-11% darüber (Schlamm der ARA Olten).

Bei spezifischen Ozondosen > 0.5 g O_3/g DOC (1.0 und 1.5 g O_3/g DOC) liegen die Ozonexpositionen aller nitrifizierten Abwässer der ARA Langmatt (grosstechnisch, Pilotanlage und Labor) knapp oberhalb des Referenzbereiches (Grelot, et al., 2020) und weichen untereinander nicht signifikant ab. Damit ergibt sich unabhängig des Nitrifikationsverfahrens die gleiche Beurteilung hinsichtlich einer möglichen Ozonung. Die Probe im Ablauf der C-Stufe liegt hingegen deutlich ausserhalb des Referenzbereichs (ca. Faktor 2 der Obergrenze) und ist auffällig. Es ist nicht bekannt, ob die Verdünnung der Probe der C-Stufe einen Einfluss auf diese Ergebnisse hat.

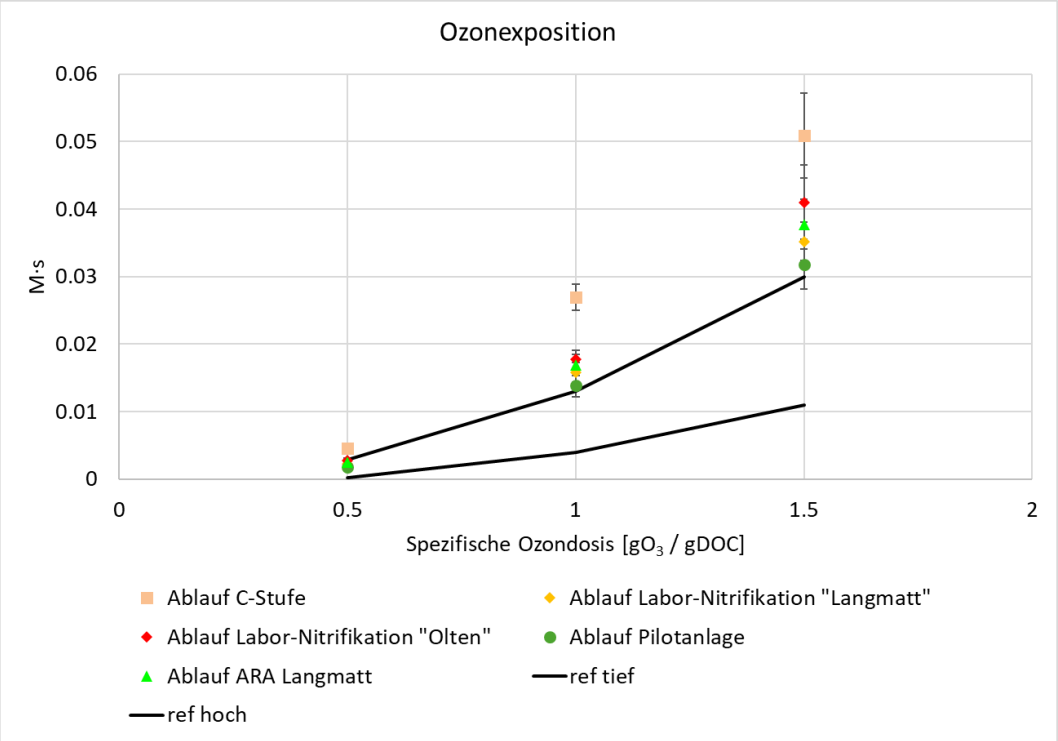


Abbildung 7: Ermittelte Ozonexpositionen der fünf untersuchten Abwasserproben.

3.2.2 •OH-Radikalbildung

Die •OH -Radikalbildung wurde indirekt über den Abbau von para-Chlorobenzoesäure (*p*CBA) bestimmt das nicht von Ozon direkt, sondern über sekundär gebildete •OH-Radikale abgebaut wird (k_{O3} = <1 $M^{-1}s^{-1}$, $k_{\bullet OH}$ = 5 x 10^9 $M^{-1}s^{-1}$, von Sonntag und von Gunten, 2012). In Abbildung 8 ist die •OH-Radikalexposition illustriert, sie wird seit 2020 auch für die Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC bestimmt, für die aktuell noch ein Referenzbereich fehlt.

Eine Übersicht der einzelnen •OH-Radikalexpositionen und des prozentualen *p*CBA-Abbaus befindet sich im Anhang (Tabelle 8). Die Triplikate weichen um maximal 24% voneinander ab (Durchschnitt bei 9%). Die grössten Unsicherheiten liegen bei der spezifischen Ozondosis von 0.2 g O_3/g DOC.

Bei vordergründiger Betrachtung der spezifischen Ozondosen 0.5 bis 1.5 g O_3/g DOC weisen die Abwasserproben aus dem Ablauf der ARA und der Pilotanlage die niedrigsten •OH-Radikalexpositionen und nur geringe Abweichung voneinander (um 3-7%) auf. Bei einer Ozondosis von 0.2 g O_3/g DOC weichen die beiden Abwasserproben jedoch erheblich voneinander ab und der Ablauf der Pilotanlage verzeichnet nunmehr die höchste •OH-Radikalexposition.

Im Vergleich zum Ablauf der ARA fallen die •OH-Radikalexpositionen der Proben mit erfolgter Labor-Nitrifikation um 3-5% (24% bei 0.2 g O_3/g DOC, beides mit Schlamm ARA Langmatt) bzw. 10% höher aus (21% bei 0.2 g O_3/g DOC, beides mit Schlamm ARA Olten).

Ungeachtet der verwendeten Ozondosis liegen die •OH-Radikalexpositionen aller nitrifizierten Abwässer der ARA Langmatt (grosstechnisch, Pilotanlage und Labor) im Referenzbereich (Grelot, et al., 2020) und sind sich sehr ähnlich. Erneut fällt die Probe aus dem Ablauf der C-stufe mit deutlich höheren Werten (ca. +35%) auf.

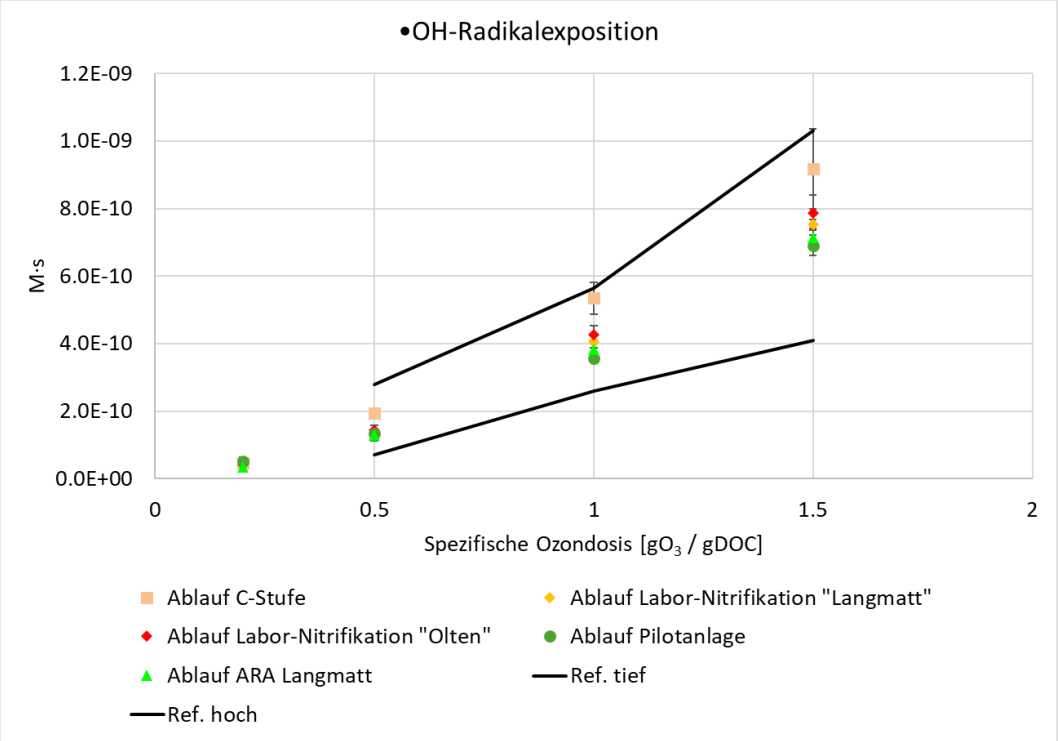


Abbildung 8: •OH-Radikalexposition der fünf untersuchten Abwasserproben.

3.2.3 Abbau von Spurenstoffen

Atrazinabbau

Atrazin wird ebenso wie *p*CBA vorwiegend über den •OH-Radikalweg abgebaut (von Sonntag und von Gunten, 2012), sodass der zu erwartende theoretische Atrazinabbau aus den ermittelten Werten des pCBA-Abbaus hergeleitet werden kann. Beim Vergleich der berechneten, mit den experimentell bestimmten Abbaudaten für Atrazin bei verschiedenen Ozondosen wurde nur eine geringe Abweichung festgestellt (ca. 0.2-6%, alle Daten in Tabelle 9 im Anhang), was den in Abschnitt 3.2.2 beschriebenen •OH-Radikalexpositionen zusätzliche Robustheit verleiht. So zeigen wiederum (Vergleich Abbildung 8) die Abwasserproben aus dem Ablauf der ARA und der Pilotanlage die niedrigsten Abbauraten für Atrazin (Abbildung 9). Der höchste Atrazinabbau wurde in den Proben des Ablaufs der C-Stufe und nach der Labor-Nitrifikation (Schlamm der ARA Olten) beobachtet, was ebenfalls sehr gut mit den Ergebnissen zur •OH-Radikalexposition übereinstimmt. Offenkundig wird Atrazin bei einer spezifischen Ozondosis von 1.5 g O_3/g DOC in allen Abwasserproben sehr ähnlich abgebaut (Präzision von 4%), wogegen sich die Streuung mit abnehmender Ozondosis stetig vergrössert (5% bei einer spezifischen Ozondosis von 1.0 g O_3/g DOC, 18% bei einer spezifischen Ozondosis von 0.5 g O_3/g DOC und 49% bei einer spezifischen Ozondosis von 0.2 g O_3/g DOC).

Diese grössere Streuung des relativen Abbaus bei geringerer Ozondosierung unterscheidet sich von den Ergebnissen der *p*CBA-Experimente (Bestimmung der •OH-Radikalexpositionen).

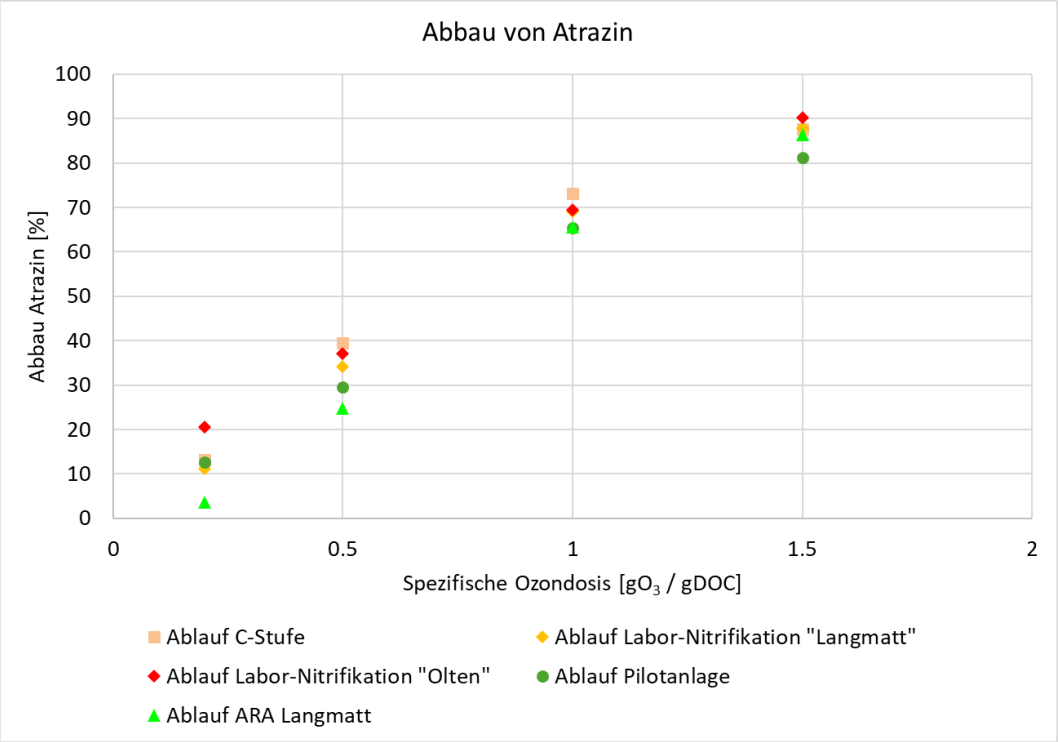


Abbildung 9: Vergleich des Atrazinabbaus.

Abbau der 12 Leitsubstanzen

Die Analysenberichte Z3459.008-L15/23 bis L19/23 (siehe Anhang) beinhalten die gemessenen Stoffe und jeweiligen Konzentrationen. Demnach ähneln sich die Gehalte der 12 Leitsubstanzen in den fünf untersuchten Abwasserproben mehrheitlich und lediglich die beiden Proben zur Labor-Nitrifikation haben 10-20% tiefere MV-Gehalte. Die grundsätzlich tieferen MV-Gehalte lassen sich auf die Schlammzugabe zur Labor-Nitrifikation und die damit verbundene Verdünnung zurückführen. Darüber hinaus gibt es jedoch drei Substanzen, die durch ungewöhnlich tiefe Gehalte deutlich unterhalb derer in den Proben "Ablauf ARA", "Ablauf Pilotanlage" und "Ablauf C-Stufe" auffallen:

- Citalopram: 30% weniger nach Nitrifikation im Labor
- Clarithromycin: 75% weniger nach Nitrifikation im Labor
- Metoprolol: 25% weniger nach Nitrifikation im Labor

Es bleibt unklar worauf diesen tieferen Konzentrationen zurückzuführen sind.

Auch bei der Substanz Methylbenzotriazol wurden signifikante Konzentrationsunterschiede beobachtet, die jedoch weniger systematisch und daher nicht abschliessend erklärbar sind. Während im Ablauf der ARA und der Pilotanlage 11 µg/L der Komponente bestimmt werden konnten, sind in den Ansätzen nach der Labor-Nitrifikation nur noch Konzentrationen von 3.4 µg/L

(-70%) nachweisbar. Ein Zusammenhang zur Labor-Nitrifikation liegt hier nahe, zumal Methylbenzotriazol biologisch abgebaut wird. Allerdings wurden auch im Ablauf C-Stufe nur 4.4 µg/L gemessen, was einem Verlust von -60% gegenüber dem Ablauf der ARA entspricht und keinem bekannten Prozess zugeordnet werden kann. Es handelt sich hier womöglich um zwei unterschiedlichen Abwasserpakete.

Die Spurenstoffelimination in den fünf untersuchten Abwasserproben ist in Abbildung 10 für eine spezifische Ozondosis von 0.2 g O_3/g DOC graphisch dargestellt. Im Ablauf der ARA und dem Ablauf der C-Stufe werden die Stoffe der Kategorie 1 deutlich besser oxidiert. Bei den Stoffen der Kategorie 2 bestehen keine so ausgeprägten Unterschiede zwischen den Abwasserproben.

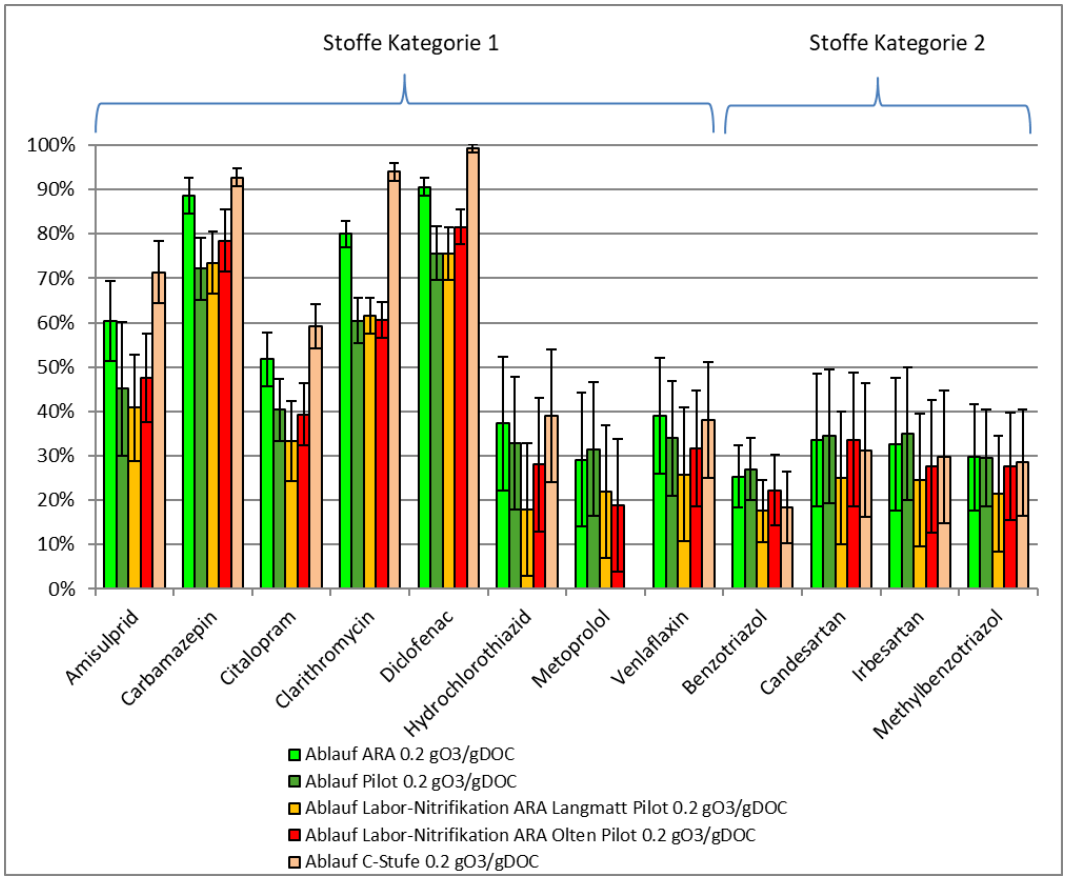


Abbildung 10: Prozentualer Abbau der 12 Leitsubstanzen in den fünf ozonierten Abwässern bei einer spezifischen Ozondosis von 0.2 gO_3/gDOC. Metoprolol in der Probe "Ablauf C-Stufe" konnte wegen Matrixeffekten nicht bestimmt werden.

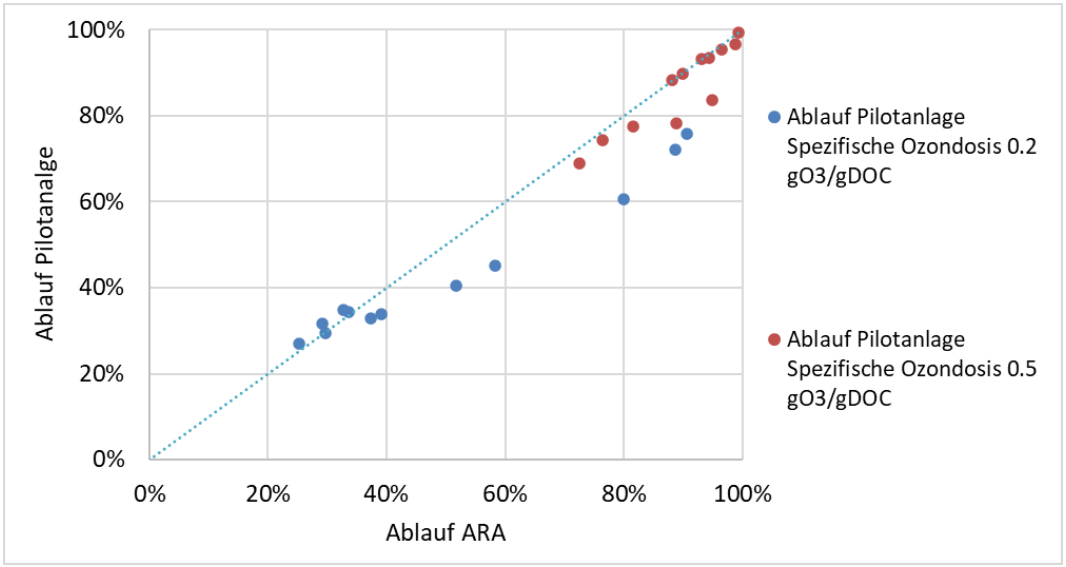
Der Abbau der 12 Leitsubstanzen wurde bei zwei verschiedenen Ozondosierungen bestimmt (0.2 und 0.5 g O_3/g DOC), wobei die vier auffälligen Leitsubstanzen Citalopram, Clarithromycin, Metoprolol und Methylbenzotriazol nicht berücksichtigt wurden. Aufgrund einer zu geringen Konzentration vor der Ozonung, wurde zudem die Substanz Amisulprid bei der Durchführung mit 0.5 g O_3/g DOC von den Berechnungen ausgeschlossen.

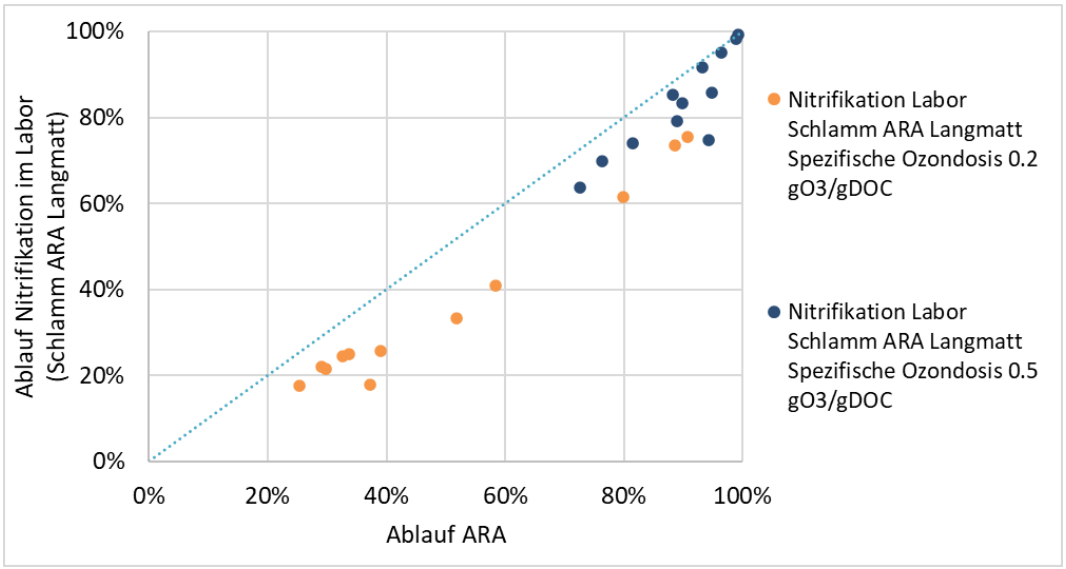
Tabelle 3: Abbauleistung der organischen Spurenstoffe berechnet als Mittelwert der 12 Leitsubstanzen gem. UVEK-Verordnung (ohne Berücksichtigung von Amisulprid, Citalopram, Clarithromycin, Metoprolol und Methylbenzotriazol, siehe Text).

Probenummer	Abbau 12 MV 0.2 gO_3/gDOC	Abbau 12 MV 0.5 gO_3/gDOC
6394 Ablauf ARA	**50%** ± 10%	**91%** ± 2%
6400 Ablauf Pilotanlage	**43%** ± 12%	**87%** ± 2%
6406 Ablauf C-Stufe	**56%** ± 9%	**91%** ± 2%
6407 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)	**37%** ± 11%	**87%** ± 3%
6408 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)	**41%** ± 11%	**87%** ± 3%

Eine Gegenüberstellung der erzielten Abbauleistungen für alle fünf Abwasserproben bei gleicher Ozondosierung (Tabelle 3) offenbart keine signifikanten Unterschiede. Die Ergebnisse überlappen innerhalb der analytischen Ungenauigkeit, dennoch sind leichte Tendenzen zu erahnen. Demnach war der erzielte Abbau, unabhängig von der verwendeten Ozondosis, im Ablauf der C-Stufe am höchsten, was angesichts der relativ hohen Ozon- und •OH-Radikalexposition nicht überrascht. Ebenfalls eine hohe Abbauleistung konnte für die Probe des Ablaufs der ARA erreicht werden, wohingegen die Spurenstoffelimination in der Probe mit zuvor durchgeführter Labor-Nitrifikation (Schlamm der ARA Langmatt) am geringsten ausfiel. Die übrigen rangieren dazwischen.

Die folgende Abbildung (Abbildung 11) liefert zusätzlich drei graphische Gegenüberstellungen der ermittelten Abbauleistungen, jeweils gegenüber dem Ablauf der ARA als Referenz. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich zwischen der grosstechnisch betriebenen Nitrifikationsstufe der ARA (Ablauf ARA), der parallel betriebenen (Nitrifikations-)Pilotanlage und der bei ENVILAB durchgeführten Labor-Nitrifikation (beide verwendeten Schlämme dargestellt) möglich. Hierbei gilt es eine systematische Abweichung zu berücksichtigen, die in der durchgeführten Nitrit-Korrektur (siehe Abschnitt 3.1) begründet liegt. Demnach wurde der Probe aus dem Ablauf der ARA zur Kompensation des hohen Nitritgehalts eine grössere Menge Ozon zudosiert, was sich schlussendlich förderlich auf die erzielte Abbauleistung auswirkte, sodass hier mehr Abbau erreicht wurde als in den übrigen Proben (Pilotanlage und Labor-Nitrifikationen). Im direkten Vergleich von Pilotanlage und beiden Varianten der Labor-Nitrifikation (Abbildung 12) stimmen die Resultate hingegen gut überein, sodass der durch Labor-Nitrifikation und Ozonung bewirkte Reinigungseffekt bzgl. organischen Spurenstoffen eine vollständig nitrifizierende Abwasserbehandlung sehr gut abbildet.





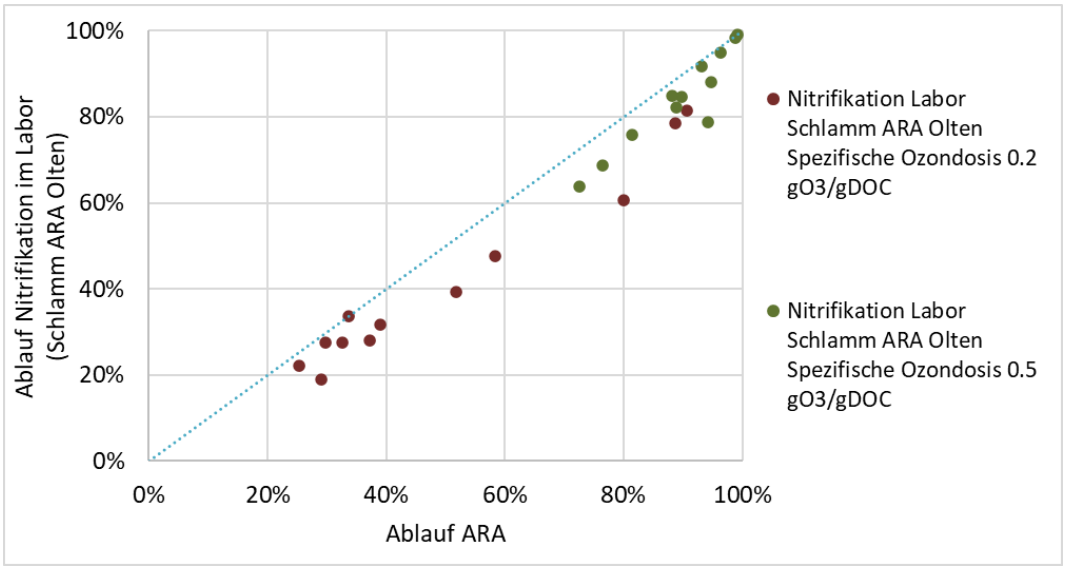


Abbildung 11: Berechnete Abbauleistungen der Leitsubstanzen (MV) nach der Ozonung im Labor in den verschiedenen Abwässern nach Nitrifikation gegenüber der Referenz (Ablauf ARA).

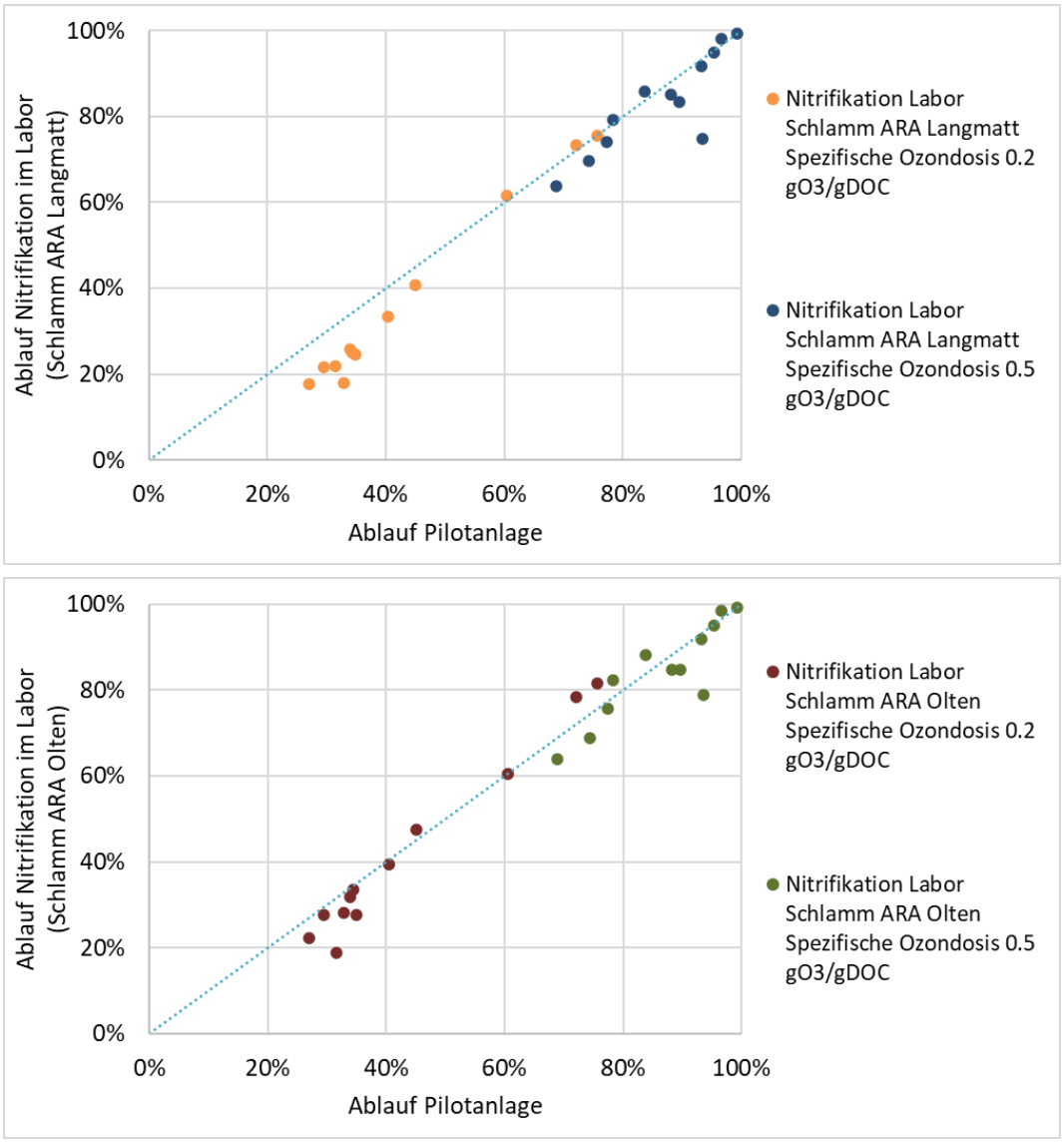


Abbildung 12: Berechnete Abbauleistungen der Leitsubstanzen (MV) nach der Ozonung im Labor in den beiden Abwässern nach Nitrifikation im Labor gegenüber Ablauf Pilotanlage.

Abbau des SAK_{254} (ΔSAK_{254})

Der SAK_{254} wurde vor und nach der Ozonung gemessen, in Tabelle 4 sind die daraus berechneten ΔSAK_{254} angegeben.

Tabelle 4: Berechnete ΔSAK_{254} in %.

Probenummer	ΔSAK_{254} (in %, berechnet)		
Ozondosis	0.2 $gO_3/gDOC$	0.5 $gO_3/gDOC$	1.0 $gO_3/gDOC$
6394 Ablauf ARA	25%	46%	60%
6400 Ablauf Pilotanlage	21%	44%	61%
6406 Ablauf C-Stufe	19%	29%	40%
6407 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)	22%	43%	60%
6408 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)	22%	43%	58%

Abgesehen von der Probe im Ablauf der C-Stufe sind die relativen SAK_{254}-Abnahmen (ΔSAK_{254}) sehr ähnlich und vergleichbar mit anderen Ozonanlagen (siehe Abbildung 13). Die Probe im Ablauf der C-Stufe weicht hingegen deutlich von den anderen Werten ab.

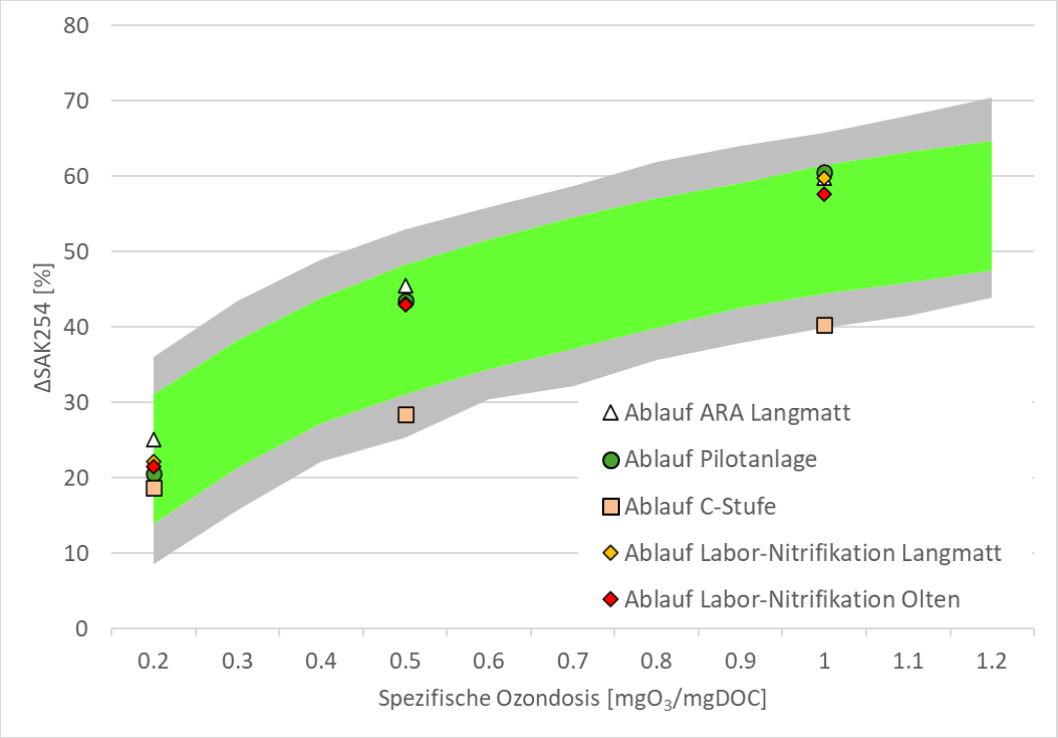


Abbildung 13: Referenzbereich des ΔSAK_{254} als Funktion der spezifischen Ozondosis von insgesamt 18 deutschen Kläranlagen (KA). Der grün bzw. grau hinterlegte Bereich entspricht dem 80%- bzw. 95%-Vorhersageintervall (generalisiertes Modell mit Normalverteilung, log-Transformation). Quelle: (Zietzschmann, et al., 2018)

3.2.4 Oxidationsnebenprodukte

Bromatbildung bei der Ozonung

Die gemessenen Konzentrationen von Bromid und Bromat für spezifische Ozondosen von 0.2, 0.5 und 1.0 g O_3/g DOC sind in Abbildung 14 gezeigt.

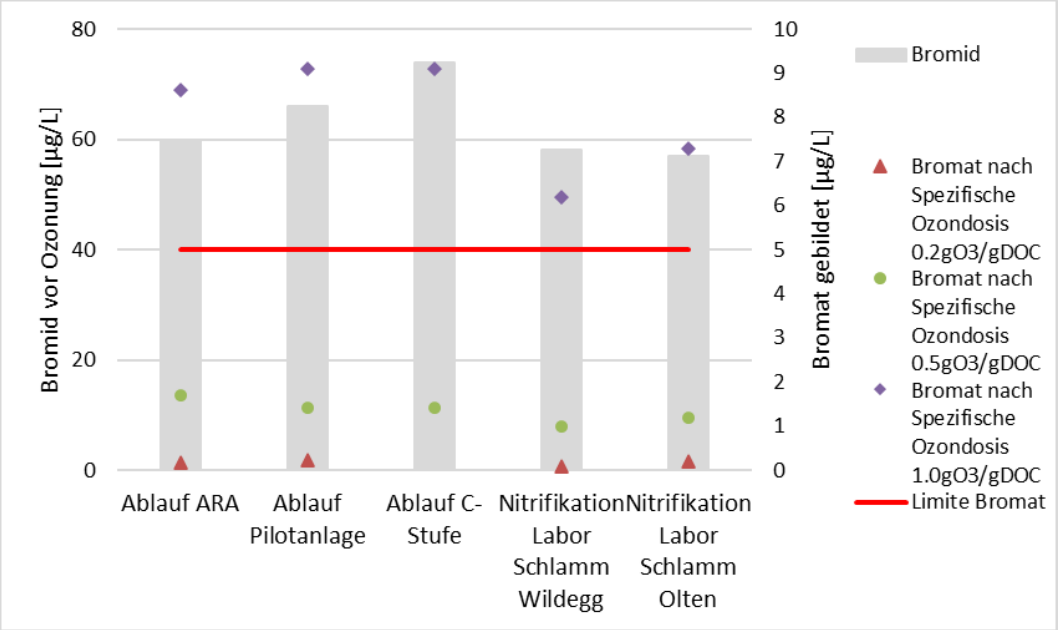


Abbildung 14: Konzentrationen von Bromid und Bromat in verschiedenen Abwasserproben vor und nach der Ozonung im Labor. Die empfohlene Limite des VSA für Bromat (5 µg/L) entspricht der roten Linie.

Bei allen unbehandelten Abwässern wurden ähnliche Bromidkonzentrationen gemessen (ca. 65 µgBr⁻/L). Sowohl im Ablauf der ARA als auch im Ablauf der Pilotanlage wurde zudem bereits vor der Ozonung Bromat in tiefen Konzentrationen (0.2-0.3 µg/L) nachgewiesen. Diese Konzentrationen wurden von den im Nachgang der Ozonung gemessenen Konzentrationen abgezogen, um das ozonbedingte Bromat zu ermitteln (Abbildung 14).

Bei den spezifischen Ozondosen < 1.0 g O_3/g DOC werden in allen fünf Abwässern ähnliche Mengen Bromat gebildet (im tiefen µg/L-Bereich), wohingegen bei einer Dosis von 1.0 g O_3/g DOC bereits deutlich mehr Bromat entsteht (6 bis 9 µg/L). Bei den Proben mit Labor-Nitrifikation stiegen die Konzentrationen tendenziell etwas weniger stark an als in den anderen untersuchten Proben (2-3 µg/L weniger), dieser Unterschied ist jedoch nicht signifikant genug für etwaige Schlussfolgerungen.
Die berechneten relativen Bromatausbeuten in mol% (siehe Tabelle 10 in Anhang) sind ebenfalls in ähnlichen Bereichen.

Nitrosamine

Die in den verschiedenen Proben gemessenen Konzentrationen für Nitrosamine sind in Tabelle 5 aufgeführt, sie konnten jeweils nur im Nachgang der Ozonung nachgewiesen werden. Im Rahmen einer Studie der Eawag wurden Nitrosamine auf schweizerischen ARA vor und nach der biologischen Behandlung gemessen. Demnach waren Konzentrationen von NDMA im Bereich von 1 bis 89 ng/L und von NMOR zwischen 4 und 31 ng/L im Vorklärbecken (VKB) nicht ungewöhnlich, diese wurden in den biologischen Stufen der ARA um bis zu 70% (NDMA) bzw. 40% (NMOR) abgebaut (Krauss, 2009).

Während des Ozontestverfahrens wurde bei spezifischen Ozondosen von 0.5 und 1.0 g O_3/g DOC mehrheitlich ähnliche Konzentrationen von NDMA gebildet. Im Ablauf der ARA entstanden bei einer spezifischen Ozondosis von 1.0 g O_3/g DOC darüber hinaus weitere Nitrosamine (NDBA und NPIP). Da die Simulation der biologischen Nachbehandlung im Anschluss an Ozonverfahren (Simulation der grosstechnischen Filtration) niedrige NDMA-Gehalte erfahrungsgemäss gut entfernt, wurde in dieser Studie keine weiteren Daten zu Nitrosaminen erhoben.

Tabelle 5: Resultate der Konzentrationen von Nitrosaminen (in ng/L) im Überblick.

Probe	Nitrit [mgN/L]	Nitrosamin	Rohprobe	0.2 gO_3/gDOC	0.5 gO_3/gDOC	1.0 gO_3/gDOC
6394 Ablauf ARA	0.49	NDMA	<10	<11	19	20
		NDBA	<10	<11	11	17
		NPIP	<10	<11	<11	13
6400 Ablauf Pilotanlage	0.087	NDMA	<10	<10	23	20
		NDBA	<10	<10	<11	<12
		NPIP	<10	<10	<11	<12
6406 Ablauf C-Stufe	<0.015	NDMA	<10	<11	22	22
		NDBA	<10	<11	<14	<17
		NPIP	<10	<11	<14	<17
6407 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)	0.13	NDMA	<10	<11	16	14
		NDBA	<10	<11	<11	<13
		NPIP	<10	<11	<11	<13
6408 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)	0.056	NDMA	<10	<11	17	17
		NDBA	<10	<11	<11	<12
		NPIP	<10	<11	<11	<12

3.3 Biotests (Modul 4): Ergebnisse der Ames-Tests

Um die Bildung von unbekannten mutagenen Oxidationsnebenprodukten zu prüfen, wurden Ames-Tests mit den beiden Stämmen YG1041 und YG1042 (jeweils mit und ohne Zugabe von S9 Kofaktor) durchgeführt. Getestet wurde das Abwasser vor der Ozonung sowie nach einer Ozonbehandlung mit 0.5 g O_3/g DOC und anschliessender Simulation einer biologischen Nachbehandlung (Tabelle 6). Die unauffällige Blindprobe (Resultate nicht gezeigt) bekräftigt die Robustheit der Ergebnisse und schliesst durch Probenaufbereitung verursachte Mutagenität aus. Folgende Kriterien liegen der Auswertung zu Grunde:

- Die Basislinie wird anhand des Mittelwertes und der Standardabweichung der negativen Kontrollen berechnet.
  Die Berechnung lautet wie folgt: Basislinie = Mittelwert + 1 Standardabweichung, Werte <1 werden auf 1 gestellt.
  Werte > 2x Basislinie werden als verdächtig eingestuft.
- Höher konzentrierte Probenextrakte lösen erwartungsgemäss einen grösseren Effekt aus, basierend auf der **Dosisabhängigkeit**.
- **Nur** bei Werten >2x Basislinie, die **zusätzlich** eine Dosisabhängigkeit aufzeigen, kann von einer Probe mit mutagenem Potential ausgegangen werden.

Tabelle 6: Resultate der Ames-Tests. Die Zahlen entsprechen dem Aufkonzentrierungsfaktor bei dem mutagene Effekte detektiert wurden.

Probe		Nitrit [mgN/L]	YG1041-S9	YG1041+S9	YG1042-S9	YG1042+S9
6394 Ablauf ARA	**Rohprobe**	0.49			40	
	Nach O_3		40			40
	Nach O_3 + Sim. Biol. Nachb.		20 ↑			
6400 Ablauf Pilotanlage	**Rohprobe**	0.087				
	Nach O_3				20	
	Nach O_3 + Sim. Biol. Nachb.					
6406 Ablauf C-Stufe	**Rohprobe**	<0.015				
	Nach O_3		40			
	Nach O_3 + Sim. Biol. Nachb.					
6407 Nitrifikation im Labor	**Rohprobe**	0.13				
	Nach O_3					
	Nach O_3 + Sim. Biol. Nachb.					
6408 Nitrifikation im Labor	**Rohprobe**	0.056				
	Nach O_3					
	Nach O_3 + Sim. Biol. Nachb.					

mutagen | nicht mutagen | Evtl. mutagen (>2x Baseline bei höchster Konz. aber keine klare Dosisabhängigkeit)

↑ Zunahme | ↓ Abnahme | ↔ Unverändert

Neben der *mutagen/nicht mutagen* Beurteilung werden in diesem Bericht *Zunahme* (↑), *Abnahme* (↓) und *Nichtveränderung* (↔) der Mutagenität gekennzeichnet.

Die meisten mutagene Effekte traten demnach im Ablauf der ARA auf. Bereits im Vorfeld der Ozonbehandlung (im Rohwasser) wurde hier beim Stamm YG1042-S9 ein mutagener Effekt ausgelöst, der aber nach der Ozonung nicht erneut auftrat. Stattdessen traten im Anschluss neue Effekte bei den Stämmen YG1041-S9 und YG1042+S9 auf, die ursächlich auf die Ozonbehandlung zurückzuführen sind. Mit der Simulation der biologischen Nachbehandlung, nimmt die Mutagenität beim Stamm YG1042+S9 anschliessend wieder ab, während sie beim Stamm YG1041-S9 weiter zunimmt.

Weitere mutagene Effekte wurden als Folge der Ozonung in den Proben aus dem Ablauf der Pilotanlage sowie der C-Stufe ausgelöst, und mit den Stämmen YG1042-S9 und YG1041-S9 detektiert. Nach erfolgter biologischer Nachbehandlung trat der Effekt jedoch nicht mehr auf.

Die beiden Proben der Labor-Nitrifikation zeigten überhaupt keine Mutagenität, weder vor oder nach der Ozonung und auch nicht nach der simulierten biologischen Nachbehandlung.

4 DISKUSSION

4.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Ozon- und •OH-Radikalexpositionen

Die ermittelten Expositionen in den Proben nach den verschiedenen Nitrifikationen ähneln einander stark bei spezifischen Ozondosen von 0.5 und 1.0 g O_3/g DOC und gehen nur leicht auseinander bei 1.5 g O_3/g DOC. Die niedrigsten Ozonexpositionen wurden im Ablauf der Pilotanlage beobachtet, gefolgt von der Nitrifikation im Labor mit Schlamm der ARA Langmatt, dem Ablauf ARA Langmatt, der Nitrifikation im Labor mit Schlamm der ARA Olten (aufsteigende Reihenfolge). Die Unterschiede sind jedoch nur sehr gering und liegen innerhalb der Wiederholpräzision der Versuche.

Die Ergebnisse zu den •OH-Radikalexpositionen zeigen ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung zwischen den untersuchten Abwasserproben. Die niedrigsten Expositionen wurden wiederum im Ablauf der Pilotanlage ermittelt, mit zunehmenden Expositionen gefolgt von den Proben des Ablaufs der ARA, der Nitrifikation im Labor mit Schlamm ARA Langmatt und der Nitrifikation im Labor mit Schlamm ARA Olten.

Die fünf untersuchten Abwasserproben unterschieden sich beim DOC-Gehalt und womöglich auch bei der DOC-Zusammensetzung. Die beiden Abwässer nach der Labor-Nitrifikation weisen einen höheren DOC-Gehalt (9.9 mg/L) gegenüber dem Ablauf der ARA und der Pilotanlage (8.8 mg/L) auf. Der biologische Abbau des DOM während der Nitrifikation auf der Kläranlage sowie in der Pilotanlage scheinen daher übertragbar zu sein, die Ozon- und •OH-Radikalexpositionen bestätigen dies. Der relevanteste Unterschied liegt vermutlich in den abweichenden Nitrit-Gehalten. Als Folge der verschiedenen verwendeten Schlämme zur Labor-Nitrifikation unterscheidet sich der DOM der beiden Proben im Anschluss, was die Reaktivität mit dem Ozon beeinflusst und sich sowohl auf die Ozon- als auch die •OH-Radikalexpositionen auswirkt. Diese Unterschiede sind sehr geringfügig und verursachen keine erheblichen Änderungen in der Beurteilung der Behandelbarkeit des Abwassers mit Ozon.

Speziell auffällig ist die Probe aus dem Ablauf der C-Stufe. Aufgrund ihres sehr hohen DOC-Gehalts (29 mg/L) entspricht diese Probe nicht dem Regelfall (DOC < 10 mg/L), der für den diese Art von Abklärung konzipiert wurde und müsste vorgängig weiter biologisch behandelt werden (z.B. mit einer Labor-Nitrifikation). So fallen auch die ermittelten Ozonexpositionen und •OH-Radikalexpositionen bei dieser Probe deutlich höher als für die anderen Proben aus. Die Aussagekraft der Methodik insgesamt ist deshalb für diese Probe begrenzt.

Abbau organische Spurenstoffe

Atrazin und *p*CBA liefern Ergebnisse die mit der gemessenen •OH-Radikalexposition übereinstimmen. Der Abbau ist demnach (in Abhängigkeit der Ozondosis) am niedrigsten in den Proben des Ablaufs der ARA Langmatt sowie der Pilotanlage. Die Labor-Nitrifikation hat die Grundlage für einen besseren

Atrazinabbau geschaffen, wobei der Schlamm der ARA Olten diesen noch etwas mehr zu begünstigen scheint. Hingegen ist die Abbauleistung der 12 Leitsubstanzen zur Überprüfung der Elimination von Mikroverunreinigungen (EMV) im Ablauf der ARA am höchsten, dabei spielt vermutlich erneut die Nitrit-Korrektur bei der Ozonung eine relevante Rolle. Die EMV in den Proben der Pilotanlage und der beiden Labor-Nitrifikationsansätze ist vergleichbar.

Oxidationsnebenprodukte Bromat und Nitrosamine

Die Bromatbildung unterscheidet sich nicht wesentlich zwischen den fünf getesteten Abwässern, vor Allem bei spezifischen Ozondosierungen von 0.2 und 0.5 g O_3/g DOC herrscht hohe Übereinstimmung. Bei einer Dosierung von 1 g O_3/g DOC wird in den beiden Proben nach Labor-Nitrifikation leicht weniger Bromat gebildet.

Ähnlich verhält es sich mit der Bildung von Nitrosaminen, auch hier ergibt sich für alle fünf Abwasserproben ein konsistent unauffälliges Bild. Im Ablauf der ARA wurden noch weitere Nitrosamine als NDMA gebildet, jedoch in kaum mehr bestimmbaren Konzentrationen und vermutlich aus anderen Vorläufersubstanzen.

Mutagenität

Die erhöhte Mutagenität in der untersuchten Probe aus dem Ablauf der ARA ist vermutlich auf die hohe Nitritkonzentration (0.49 mg NO_2^--N/L) zurückzuführen. Bereits eine Erhebung zur Mutagenität auf Schweizer Kläranlagen mit Ozonverfahren[3] kam zu dem Schluss, dass das Ozonverfahren vor Allem bei vorgängig nitritreichen Abwässern eine Zunahme der mutagenen Effekte bewirkt (d.h. grösser als 0.2 mg NO_2^--N/L). Demnach könnten sich Nitrit-Ionen durch die Vielzahl der möglichen N-O-haltigen Umbauprodukte besonders begünstigend auf Mutagenität auswirken.

Bei den übrigen untersuchten Abwasserproben waren die Nitritkonzentrationen deutlich tiefer und es bildeten sich keine mutagenen Effekte. Einzig in der Probe vom Ablauf der Pilotanlage bildete sich trotz tiefem Nitritgehalt in Folge der Ozonung ein mutagener Effekt heraus (Aufkonzentrierungsfaktor 40). Die Abwasserzusammensetzung im Allgemeinen spielt bei der Mutagenität auch eine wichtige Rolle.

[3] Erhebung der Mutagenität auf ARA mit einer Ozonung: Bestimmung der Mutagenität mittels Ames-Test. Studie im Auftrag des Verbands Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) realisiert im 2023-2024.

5 SCHLUSSFOLGERUNG

Die Resultate des Ozontestverfahrens mit im Labor nitrifizierten Abwässern stimmen gut überein mit den Ergebnissen von grosstechnisch (ARA) und auf einer Pilotanlage nitrifiziertem Abwasser. Das zeigt sich an folgenden Parametern:

- O_3/•OH-Radikal-Expositionen
- Abbau der MV (Leitsubstanzen)
- Bildung von Oxidationsnebenprodukten

Die Labor-Nitrifikation ändert die Abwasserzusammensetzung nicht signifikant in Bezug auf die Ozonung und die Interpretation der Ergebnisse der "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" ergab die gleiche Beurteilung für die untersuchten Abwässer. Die Nitrifikation im Labor ist somit geeignet für die Labor-Ozonung.

Weiter können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Abwasser mit einem hohen DOC-Gehalt (>20 mg/L) ist nicht geeignet für die Labor-Ozonung. Die Modifizierung des Verfahrens führt zu höheren Ozonexpositionen (bis zu einem Faktor 2). D.h. solche Abwässer müssen vorher im Labor biologisch, z.B. mit einer Labornitrifikation, behandelt werden.
- Abwasser mit erhöhten Nitritkonzentrationen (>0.3 mg NO_2^--N/L) ist nicht geeignet für die Labor-Ozonung. Nitrit führt zu deutlich erhöhten Ozondosen und somit zu einer erhöhten Ozonexposition, was zu einem erhöhten Abbau der 12 Leitsubstanzen führt. Weiter führt Nitrit in der Regel zu erhöhter Mutagenität. Womöglich sollten Probenahmen bei einer günstigen Nitrifikation stattfinden (Frühling/Sommer) oder Nitrit sollte vorgängig im Labor biologisch abgebaut werden (Labor-Nitrifikation)

5.1 Empfehlung

Aus dieser Studie können die folgenden Aussagen, bzw. Empfehlungen für die "Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung" hergeleitet werden:

- Für Modul 3 ist die Nitrifikation im Labor, mit einem Schlammgehalt von 2 gTS/L und mit Schlamm einer kommunalen ARA zielführend für die Ermittlung der Behandelbarkeit von zukünftig nitrifiziertem Abwasser mit Ozon. Dabei soll die Nitrifikation möglichst optimal durchgeführt werden (d.h. Nitrit-Gehalt nach Durchführung der Nitrifikation sollte tiefer als 0.2 mgN/L sein).
- Bei Modul 4 (Biotest), insbesondere bezüglich der Mutagenität (AMES-Test), empfiehlt es sich eine Abwasserprobe ohne Nitrit zu testen. Falls mehr als 0.3 mg NO_2^--N/L vorhanden ist, empfiehlt es sich dieses Nitrit vorab mit einer Labor-Nitrifikation abzubauen.

5.2 Einschränkung der Interpretationsgültigkeit

Die obigen Aussagen beziehen sich auf die Untersuchungen des Abwassers der ARA Langmatt vom November 2023. Bei einer deutlich abweichenden Wasserzusammensetzung können die Resultate abweichen.

ENVILAB AG
Analytik aus Leidenschaft



Alessandro Piazzoli
Leiter
Organische Spurenanalytik
0041 62 745 70 53
Alessandro.piazzoli@envilab.ch



Samuel Christe
MSc. Umweltchemie und Ökotoxikologie
samuel.christe@envilab.ch

6 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.

AWEL, Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft Kanton Zürich. 2018. *Betriebsüberwachung der Stufe zur Elimination organischer Spurenstoffe auf Zürcher ARA. Richtlinie. Auswertung Anhörung.* Kanton Zürich : s.n., 2018.

Clemens von Sonntag, Urs von Gunten. 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications.* s.l. : IWA Publishing, 2012.

Envilab. 2021. *Abkärungen VErfahrenseignung Ozonung: Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen.* 2021.

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 - Erkentnisse aus mehrjährigen Erfahrungen. *Aqua & Gas.* 2020, Bd. 10.

Hagiwara, Yuji, et al. 1993. Specificity and sensitivity of Salmonella typhimurium YG1041 and YG1042 strains possesing elevated levels of both nitroreductase and acetyltransferase activity. *Mutation Research/Environmental Mutagenesis.* 1993, Bd. 291, 3.

Krauss, Longrée, Hollender. 2009. Nitrosamines - a water safety risk? *Eawag News.* 2009, 66e.

Lee, Minju, et al. 2013. 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 2013.

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.

Wunderlin, Pascal. 2021. *Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (Version 2.0).* [PDF] s.l. : VSA Micropoll-Platform, 2021.

Wunderlin, Pascal, et al. 2015. Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas.* 7/8, 2015.

Zietzschmann, Frederik, et al. 2018. *TestTools - Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs.* Berlin : TU Berlin, 2018.

Anhang 1

Probenahmeprotokoll

Anhang 2

Protokolle der Nitrifikation im Labor

Anhang 3

Verschiedene Tabellen und Resultate der Ozonungsversuche im Labor

Tabelle 7: Ozonexposition in Molar•Sekunden und Ozondosierung pro m³ Abwasser bei den verwendeten, auf den DOC bezogenen Ozondosen.

Probe	Spezifische Ozondosis [$gO_3/gDOC$]	Ozondosis im Batch (Experiment) (g/m^3)	Verdünnungs-faktor	Ozondosis (gesamt) in Bezug auf Abwasser (g/m^3)	Ozondosis zur Elimination von Nitrit (g/m^3)	Ozondosis bezogen auf den DOC-Gehalt des Abwassers (g/m^3)	Ozon-Exposition (M·s) Mittelwert	Std Abw der Triplikate (M·s)
6394 Ablauf ARA	0.5	5.4	1.13	**6.1**	1.69	**4.4**	0.0025	7.81E-5
	1.0	8.5	1.23	**10.5**	1.69	**8.8**	0.0169	1.61E-3
	1.5	11.3	1.31	**14.8**	1.69	**13.1**	0.0377	3.72E-3
6400 Ablauf Pilotanlage	0.5	4.3	1.10	**4.7**	0.30	**4.4**	0.0018	1.07E-4
	1.0	7.6	1.19	**9.1**	0.30	**8.8**	0.0139	1.77E-3
	1.5	10.5	1.29	**13.5**	0.30	**13.2**	0.0318	3.70E-3
6406* Ablauf C-Stufe	0.5	13.6	1.07	**14.6**	0	**14.6**	0.0046	2.57E-4
	1.0	25.4	1.15	**29.2**	0	**29.2**	0.0269	1.96E-3
	1.5	35.9	1.22	**43.8**	0	**43.8**	0.0509	6.30E-3
6407 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)	0.5	4.8	1.13	**5.4**	0.43	**4.95**	0.0022	2.82E-4
	1.0	8.4	1.23	**10.3**	0.43	**9.9**	0.0158	1.44E-3
	1.5	11.4	1.34	**15.3**	0.43	**14.9**	0.0352	2.88E-3
6408 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)	0.5	4.6	1.11	**5.1**	0.19	**4.9**	0.0028	3.05E-4
	1.0	8.2	1.23	**10.0**	0.19	**9.8**	0.0177	1.37E-3
	1.5	11.3	1.32	**14.9**	0.19	**14.7**	0.0409	5.62E-3

* modifiziertes Versuchsdurführung; die Probe wurde vierfach mit Reinstwasser verdünnt und anschliessen die Ozonexposition bestimmt.

Tabelle 8: Relativer Abbau von *p*CBA in % und •OH-Radikalexposition in Molar•Sekunden.

Probenummer	Spezifische Ozondosis	Abbau von pCBA [%]	•OH-Radikalexposition [M·s]	Std Abw der Triplikate (M·s)
6394 Ablauf ARA	0.2 g O_3/g DOC	16.0	$3.49*10^{-11}$	8.30E-12
	0.5 g O_3/g DOC	47.5	$1.29*10^{-10}$	1.69E-11
	1.0 g O_3/g DOC	85.2	$3.84*10^{-10}$	2.49E-11
	1.5 g O_3/g DOC	97.2	$7.14*10^{-10}$	3.42E-11
6400 Ablauf Pilotanlage	0.2 g O_3/g DOC	22.4	$5.10*10^{-11}$	1.15E-11
	0.5 g O_3/g DOC	48.4	$1.32*10^{-10}$	3.03E-11
	1.0 g O_3/g DOC	83.1	$3.56*10^{-10}$	1.20E-11
	1.5 g O_3/g DOC	96.8	$6.91*10^{-10}$	3.03E-11
6406 Ablauf C-Stufe	0.2 g O_3/g DOC	20.2	$4.53*10^{-11}$	6.45E-12
	0.5 g O_3/g DOC	61.9	$1.93*10^{-10}$	1.51E-11
	1.0 g O_3/g DOC	93.0	$5.34*10^{-10}$	4.69E-11
	1.5 g O_3/g DOC	98.9	$9.17*10^{-10}$	1.19E-10
6407 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)	0.2 g O_3/g DOC	19.3	$4.31*10^{-11}$	8.47E-12
	0.5 g O_3/g DOC	48.7	$1.34*10^{-10}$	6.37E-11
	1.0 g O_3/g DOC	86.8	$4.05*10^{-10}$	1.87E-11
	1.5 g O_3/g DOC	97.7	$7.54*10^{-10}$	1.34-11
6408 Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)	0.2 g O_3/g DOC	19.0	$4.23*10^{-11}$	4.31E-12
	0.5 g O_3/g DOC	50.9	$1.43*10^{-10}$	1.50E-11
	1.0 g O_3/g DOC	88.1	$4.27*10^{-10}$	2.60E-11
	1.5 g O_3/g DOC	98.0	$7.87*10^{-10}$	5.17E-11

Tabelle 9: Theoretisch und experimentell bestimmte Abbaueffizienz von Atrazin

Ablauf ARA (6394)

Parameter	Relativer Atrazinabbau experimentell [%]	Relativer Atrazinabbau theoretisch [%]	Differenz zw. Atrazinabbau theoretisch und experimentell [%]
Spezifische Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC	3.6	8.4	-4.8
Spezifische Ozondosis Ozondosis 0.5 g O_3/g DOC	24.8	28.7	-3.9
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.0 g O_3/g DOC	65.7	65.4	0.3
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.5 g O_3/g DOC	86.4	86.6	-0.2

Ablauf Pilotanlage (6400)

Parameter	Relativer Atrazinabbau experimentell [%]	Relativer Atrazinabbau theoretisch [%]	Differenz zw. Atrazinabbau theoretisch und experimentell [%]
Spezifische Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC	12.7	12.0	0.7
Spezifische Ozondosis Ozondosis 0.5 g O_3/g DOC	29.5	28.9	0.6
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.0 g O_3/g DOC	65.4	62.2	3.2
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.5 g O_3/g DOC	81.2	85.3	-4.1

Ablauf C-Stufe (6406)

Parameter	Relativer Atrazinabbau experimentell [%]	Relativer Atrazinabbau theoretisch [%]	Differenz zw. Atrazinabbau theoretisch und experimentell [%]
Spezifische Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC	13.1	10.7	2.4
Spezifische Ozondosis Ozondosis 0.5 g O_3/g DOC	39.4	40.0	-0.6
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.0 g O_3/g DOC	73.1	77.6	-4.5
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.5 g O_3/g DOC	87.7	92.6	-4.9

Ablauf Nitrifikation im Labor mit Schlamm ARA Langmatt

Parameter	Relativer Atrazinabbau experimentell [%]	Relativer Atrazinabbau theoretisch [%]	Differenz zw. Atrazinabbau theoretisch und experimentell [%]
Spezifische Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC	11.2	10.2	1.0
Spezifische Ozondosis Ozondosis 0.5 g O_3/g DOC	34.2	29.3	4.9
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.0 g O_3/g DOC	69.2	67.0	2.2
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.5 g O_3/g DOC	87.9	87.7	0.2

Ablauf Nitrifikation im Labor mit Schlamm ARA Olten

Parameter	Relativer Atrazinabbau experimentell [%]	Relativer Atrazinabbau theoretisch [%]	Differenz zw. Atrazinabbau theoretisch und experimentell [%]
Spezifische Ozondosis 0.2 g O_3/g DOC	20.6	10.0	10.6
Spezifische Ozondosis Ozondosis 0.5 g O_3/g DOC	37.1	31.1	6.0
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.0 g O_3/g DOC	69.4	69.1	0.3
Spezifische Ozondosis Ozondosis 1.5 g O_3/g DOC	90.3	89.1	1.2

Tabelle 10: Gemessene Bromid- und Bromatkonzentrationen und Bromatausbeute in mol%.

Parameter	Rohprobe	Spezifische Ozondosis 0.2 gO_3/gDOC	Spezifische Ozondosis 0.5 gO_3/gDOC	Spezifische Ozondosis 1.0 gO_3/gDOC
	6394 Ablauf ARA			
Bromid [µg Br^-/L]	60	-	-	-
Bromat [µg BrO_3^-/L]	0.2	0.4	1.9	8.8
Bromatausbeute (mol-%)[A]	-	0.2	1.8	9.0
	6400 Ablauf Pilotanlage			
Bromid [µg Br^-/L]	66	-	-	-
Bromat [µg BrO_3^-/L]	0.3	0.5	1.7	9.4
Bromatausbeute (mol-%)[A]	-	0.2	1.3	8.6
	6406 Ablauf C-Stufe			
Bromid [µg Br^-/L]	74	-	-	-
Bromat [µg BrO_3^-/L]	<0.1	<0.1	1.4	9.1
Bromatausbeute (mol-%)[A]	-	-	1.2	7.7
	6407 Ablauf Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Langmatt)			
Bromid [µg Br^-/L]	58	-	-	-
Bromat [µg BrO_3^-/L]	<0.1	0.1	1.0	6.2
Bromatausbeute (mol-%)[A]	-	0.1	1.1	6.7
	6408 Ablauf Nitrifikation im Labor (Schlamm ARA Olten)			
Bromid [µg Br^-/L]	57	-	-	-
Bromat [µg BrO_3^-/L]	<0.1	0.2	1.2	7.3
Bromatausbeute (mol-%)[A]	-	0.2	1.3	8.0

[A] Die Bromatausbeute wird anhand der gemessenen Bromid- und Bromat-Gehalte berechnet.

Anhang 4

Analysenberichte Z3459.008-L15/23 und L19/23

Anhang 5

Ergebnisse Ames-Test (FHNW)