

Universität für Bodenkultur Wien

University of Natural Resources and Life Sciences, Vienna

Department für Wasser-Atmosphäre-Umwelt

Institut für Siedlungswasserbau, Industriewasserwirtschaft und Gewässerschutz

Leiter: Univ.Prof. DI Dr. Thomas Ertl



UNTERSUCHUNG DER ANWENDBARKEIT EINER OZONUNG FÜR SPEZIFISCHE KLÄRANLAGENABLÄUFE

**Masterarbeit
zur Erlangung des akademischen Grades
Diplomingenieur**

eingereicht von:

KAISER ANDREAS MARIUS

Betreuer: Univ. Prof. Dipl. Ing. Dr. Ing. Jörg Krampe

Mitbetreuerin: DI Dr. Heidemarie Schaar

Matrikelnummer H0840228

24.03.2017

Kurzfassung

Die Ozonung hat sich in den letzten Jahren als eine vielversprechende Anwendung zur weitergehenden Abwasserreinigung behauptet. Zahlreiche Studien belegen, dass durch die Ozonung viele organische Spurenstoffe, zu denen unter anderem Arzneimittelrückstände, Kosmetika und Pestizide gehören, weitgehend abgebaut werden. Die Ozonung kommt jedoch nicht für alle Kläranlagenabläufe in Frage, da abhängig von der Wassermatrix auch toxische Transformations- und Oxidationsnebenprodukte gebildet werden können. Ob die Ozonung für einen spezifischen Kläranlagenablauf geeignet ist, ist daher im Vorhinein zu überprüfen. Im Zuge der vorliegenden Arbeit, wurden zwei österreichische Kläranlagenabläufe auf deren Eignung für die Ozonung untersucht. Die Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen wurden bestimmt und mit Daten aus der Literatur verglichen. Die Ergebnisse bestätigen die Anwendbarkeit. Zur Bestimmung der Eliminationsleistung bei spezifischen Ozondosen zwischen 0,5 und 1,5 g O₃/g DOC, wurden acht organische Spurenstoffe als Indikatorsubstanzen untersucht. Bei einer spezifischen Ozondosis zwischen 0,7 und 1,0 g O₃/g DOC konnte bei allen Indikatoren ein Abbau von ca. 80 % oder darüber erzielt werden. Bei beiden Kläranlagenabläufen wurde nach der Ozonung Bromat gemessen, wobei der Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L bei einer spezifischen Ozondosis zwischen 0,6-0,7 g O₃/g DOC nicht überschritten wurde. Die Spurenstoffelimination wurde basierend auf den Oxidationsexpositionen und den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten modelliert. Die Übereinstimmung der berechneten und gemessenen Resultate nimmt mit der Reaktivität des Spurenstoffes gegenüber Ozon zu. Der Peroxon-Prozess (H₂O₂ + O₃) wurde angewandt um zu untersuchen, wie die Bromatbildung durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid verringert wird. Dabei konnte eine Minderung der Bromatbildung von ca. 10-30 % bei dem molaren Verhältnis von 0,5 (H₂O₂/O₃) beobachtet werden.

Abstract

Effluent ozonation of wastewater treatment plant has established a promising potential in the past few years, as an application for the advanced wastewater treatment. Numerous studies have shown that a lot of organic micro pollutants, such as pharmaceuticals, personal care products and pesticides, are eliminated to a great extent through ozonation. However, the ozonation cannot be considered for all wastewater treatment plant effluents, since depending on the water matrix toxic transformation- and oxidation by-products can be formed. Therefore, the suitability of a specific wastewater treatment plant effluent for ozonation should be studied in advance. The O_3 and OH-radical exposures were determined and compared with data from literature. The results confirm the applicability. To determine the elimination performance at specific ozone doses between 0.5 and 1.5 g O_3 / g DOC, eight organic micro pollutants were studied as indicator substances. At a specific ozone dose between 0.7 and 1.0 g O_3 / g DOC an elimination of approximately 80 % or more could be achieved for all indicators. In both wastewater treatment plant effluents bromate could be detected after ozonation, but the drinking water threshold of 10 $\mu\text{g/L}$ at the specific ozone dose between 0.6-0.7 g O_3 / g DOC was not exceeded. A model to predict the elimination of micro pollutants depending on their oxidation exposures and reactivity rate constants was applied. Calculated results corresponded well with the measured elimination for micro pollutants with a high reactivity towards ozone. The Peroxone-Process ($H_2O_2 + O_3$) was applied to observe how the bromate production could be decreased through adding H_2O_2 . A decrease of the bromate production of approximately 10-30 % could be observed at a molar ratio of 0.5 (H_2O_2/O_3).

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung.....	I
Abstract	II
Abbildungsverzeichnis	V
Tabellenverzeichnis.....	VII
1 Einleitung	1
2 Zielsetzung und Aufgabenstellung.....	3
3 Grundlagen	4
3.1 Anwendung von Ozon in der weitergehenden Abwasserreinigung	4
3.2 Reaktionen von Ozon in wässriger Lösung.....	5
3.3 Transformations- und bedeutende Oxidationsnebenprodukte.....	5
3.4 Rechtlicher Rahmen	6
4 Methoden.....	8
4.1 Abwasserproben, dazugehörige Parameter und verwendete Chemikalien.....	8
4.1.1 Probenentnahme und Lagerung der Kläranlagenabläufe	8
4.1.2 Bestimmung der Abwasserparameter.....	8
4.1.3 Auswahl und Analyse der betrachteten Spurenstoffe	9
4.1.4 Reagenzien und Chemikalien.....	10
4.2 Versuchsaufbau und Herstellung der Ozonstammlösung.....	10
4.3 Analytik von Ozon und OH-Radikalen	12
4.3.1 Bestimmung der Ozonkonzentration mittels Indigo-Methode.....	12
4.3.2 Berechnung der spezifischen Ozondosis.....	13
4.3.3 Bestimmung der OH-Radikalkonzentration mittels pCBA.....	14
4.3.4 Bestimmung der Ozon- und Hydroxylradikalexposition	14
4.3.5 Batch-Test: Versuche zur Bestimmung des Spurenstoffabbaus	16
4.4 Advanced Oxidation Process (AOP) und der Einsatz von H ₂ O ₂	17
5 Ergebnisse und Diskussion.....	19
5.1 Resultate der Ozon- und OH-Radikalexposition	19
5.1.1 Betrachtung und Bewertung der erhobenen Daten	19
5.1.2 Vergleich der Messergebnisse mit Referenzdaten aus der Literatur	24
5.2 Abbau der untersuchten Indikatorsubstanzen.....	27
5.2.1 Spurenstoffabbau bei verschiedenen spezifischen O ₃ -Dosierungen	27
5.2.2 Modell zur Vorhersage der Elimination von Spurenstoffen	30
5.3 Oxidationsnebenprodukte	32
5.4 Advanced Oxidation Process O ₃ /H ₂ O ₂	35

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	38
Literaturverzeichnis.....	39
Anhang	43

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Vereinfachte Darstellung des Aufbaus der Ozonanlage	10
Abbildung 2:	Versuchsaufbau im Labor	11
Abbildung 3:	Umgebauter Dispenser mit Dosierschlauch und Luer-Lock	15
Abbildung 4:	Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) der untersuchten Kläranlagenabläufe A(1) und A(2)	21
Abbildung 5:	Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) der untersuchten Kläranlagenabläufe A(3) und A(4)	22
Abbildung 6:	Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) der untersuchten Kläranlagenabläufe B(1a) und B(1b)	23
Abbildung 7:	O_3 -Exposition bei verschiedenen spezifischen Ozondosen - Referenzdaten: Lee et al. (2013) als grauer Hintergrund dargestellt, und Hollender et al. (2009)	25
Abbildung 8:	Hydroxylradikalexposition bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen - Referenzdaten: Lee et al. (2013), graue Hintergrundfläche, und Hollender et al. (2009)	26
Abbildung 9:	Ozonexposition bei verschiedenen spez. O_3 -Dosen - ausschließlich die ausgewählten Daten der Versuche mit dem Kläranlagenablauf A (A(1b) und A(1-4)) wurden verwendet – Referenzdaten: Lee et al. (2013) als grauer Hintergrund dargestellt.	27
Abbildung 10:	Elimination der Spurenstoffe in % bei verschiedenen Ozondosierungen	29
Abbildung 11:	Vergleich der gemessenen und berechneten Eliminationsleistung	31
Abbildung 12:	Bromatbildung in Abhängigkeit der unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$)	33
Abbildung 13:	Untersuchte Bromatbildung der Kläranlagenabläufe bei unterschiedlichen Ozonzugaben	34
Abbildung 14:	Eingehaltene Bromatmenge bezogen auf die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm	35
Abbildung 15:	Ergebnisse des AOP $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ Batch-Tests vom 20. Juli 2016	36
Abbildung 16:	Bromatbildung bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid	37
Abbildung 17:	Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen A(1) und A(2)	44
Abbildung 18:	Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($\text{g O}_3 / \text{g DOC}$) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen A(3) und A(4)	45

Abbildung 19:	Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O ₃ / g DOC) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen B(1a) und B(1b)	46
Abbildung 20:	Elimination der Spurenstoffe in % bei verschiedenen Ozondosierungen (Bei Sulfamethoxazol ergaben sich Analyseschwierigkeiten, weshalb die Ergebnisse in der Vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden konnten.)	47
Abbildung 21:	Ergebnisse des AOP O ₃ /H ₂ O ₂ Batch-Tests vom 26. Juli 2016	48
Abbildung 22:	Bromatbildung in Abhängigkeit der unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O ₃ / g DOC)	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Zulaufparameter der untersuchten Kläranlagenabläufe A und B	9
Tabelle 2:	Reagenzien und deren Zusammensetzung	10
Tabelle 3:	Zusammenfassung und Überblick der Apparaturen für die Ozonerzeugung	12
Tabelle 4:	Zeitlicher Ablauf des Dispensertests – Sept.	15
Tabelle 5:	Daten der Batch-Tests der untersuchten Kläranlagenabläufe	17
Tabelle 6:	Der H ₂ O ₂ -Batch-Test vom Juli 2016	18
Tabelle 7:	Ozonschluck, Ozon- und Hydroxylradikalexposition bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen	20
Tabelle 8:	Zusammenfassung der Daten für den Batch-Test	28
Tabelle 9:	Reaktionskonstanten der ausgewählten Spurenstoffe, und der Tracersubstanz pCBA	30
Tabelle 10:	Bromid- und Bromatkonzentration bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen der untersuchten Abläufe	33
Tabelle 11:	Ozonschluck, Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen	43
Tabelle 12:	Bromid- und Bromatkonzentration der untersuchten Abläufe bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen	49

1 Einleitung

Der Stand der Technik der kommunalen Abwasserreinigung hat sich in den letzten Jahrzehnten gemäß den Anforderungen des Gewässerschutzes stetig weiterentwickelt. In den 70er und 80er Jahren des letzten Jahrhunderts, als Umweltprobleme vermehrt von der Gesellschaft und Politik wahrgenommen und diskutiert wurden, konnte man die damalige Gewässerbelastung durch neue gesetzliche Rahmenbedingungen und eine damit einhergehende flächendeckende Abwasserreinigung reduzieren. Nachdem der Abbau von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Phosphorverbindungen in Kläranlagen dazu geführt hatte, dass heute fast alle Gewässer in Österreich einen guten biologischen Zustand aufweisen (Kreuzinger und Kroiß, 2013), ist man auf neue mögliche Belastungen aufmerksam geworden. Durch die Verfügbarkeit neuer und empfindlicher Analysegeräte und die Verbesserung analytischer Nachweisverfahren wurde es in den letzten Jahren möglich, Spurenstoffe¹ wie Arzneimittelrückstände oder perfluorierte Verbindungen (PFT) im Wasserkreislauf nachzuweisen (Sacher, 2013). Bei den organischen Spurenstoffen handelt es sich mit Ausnahme natürlicher Hormone – insbesondere der männlichen und weiblichen Sexualhormone, die von Menschen und Tieren im Körper gebildet werden – um vom Menschen künstlich hergestellte Verbindungen (Kreuzinger, 2013). Diese anthropogenen Spurenstoffe, zu denen unter anderem Arzneimittelrückstände, Pestizide, Lebensmittelzusatzstoffe, Reinigungsmittel und Kosmetika gehören, kommen zwar in sehr geringen Mengen ($\mu\text{g/L}$ – ng/L) vor, deren Langzeitwirkungen auf die aquatische Umwelt sind jedoch noch weitgehend unerforscht. Nach dem heutigen Wissen sind die Konzentrationen so gering, dass keine Gefährdung des Menschen zu befürchten ist (Kreuzinger, 2013), für aquatische Ökosysteme kann eine Langzeitwirkung aber nicht ausgeschlossen werden (Schwarzenbach et al., 2006; Sumpter und Johnson, 2008).

Unterschiedliche Studien haben gezeigt, dass Spurenstoffe je nach Stoff oder Reinigungsleistung (C-Entfernung, Nitrifikation/Denitrifikation) in unterschiedlichen Ausmaß entfernt werden (Ternes und Joss, 2006). Durch die Modifikation bestehender Reinigungsstufen oder den Einsatz zusätzlicher Reinigungsstufen (z.B. Ozonung, Aktivkohleadsorption) können anthropogene Spurenstoffe im Kläranlagenablauf – über das heutige Maß hinaus – reduziert werden (Kreuzinger, 2013). Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Ozonung und mit dessen Anwendbarkeit für eine weitergehende Abwasserreinigung. Als nachgeschaltete Reinigungsstufe bietet die Ozonung vielversprechendes Potenzial, um Spurenstoffe zu eliminieren und somit dem Vorsorgeprinzip entsprechend chronisch toxikologische Schäden von aquatischen Ökosystemen zu vermeiden. Obwohl Werner von Siemens bereits 1857 die technische Anwendung des Ozons für die Wasserdesinfektion umsetzte (Roeske, 2007), sind nach mehr als einem Jahrhundert immer noch viele Forschungsfragen, Potenziale und Risiken, was die Anwendung von Ozon zur Abwasseraufbereitung betrifft, ungeklärt. Nach Wunderlin et al. (2015) kommt eine Ozonung nicht für alle Kläranlagenabläufe in Frage, da unter anderem bei Abwässern mit spezifischer Belastung, z.B. aufgrund von bedeutender Industrie- und Gewerbeabwassereinleitung, problematische Stoffe gebildet werden können. Die Heterogenität unterschiedlicher Abwässer und die Komplexität von Reaktionsvorgängen führen dazu, dass weitergehende Forschungsarbeiten nötig sind, um eine Anwendbarkeit der Ozonung optimal zu gestalten. Mitunter gilt es herauszufinden, ob eine weitergehende Abwasseraufbereitung mit Ozon, für Ökosysteme und den Menschen, von Nutzen ist und ob der Einsatz ökonomisch vertretbar ist.

¹ Wenn der Begriff „Spurenstoffe“ verwendet wird, sind damit in dieser Arbeit immer organische bzw. anthropogene Spurenstoffe gemeint.

Der Kern dieser Arbeit liegt darin die Anwendbarkeit einer Ozonung für spezifische Kläranlagenabläufe im Labormaßstab zu testen, wobei die Abläufe zweier österreichischer Kläranlagen untersucht wurden. Die Gliederung der Arbeit lässt sich wie nachfolgend zusammenfassen. Der erste Teil beruht auf einer Literaturrecherche und befasst sich mit den Grundlagen der Ozonung zur weitergehenden Abwasseraufbereitung. Die wichtigsten Eigenschaften des Ozons werden allgemein hervorgehoben, um dem Leser kurz und prägnant einen verständlichen Überblick zu verschaffen. Nach der Erläuterung der Transformations- und Oxidationsnebenproduktbildung, wird das Kapitel der Grundlagen mit den allgemein rechtlichen Rahmenbedingungen geschlossen. Im zweiten Teil werden die Laborarbeit und die Ergebnisse vorgestellt. Im Kapitel der Methoden werden das Instrumentarium und die Vorgehensweise der Arbeit erläutert. Die einzelnen Versuchsdurchläufe werden beschrieben und die untersuchten Spurenstoffe vorgestellt. Nachfolgend werden die Ergebnisse der Laborversuche präsentiert und mit Referenzdaten aus der Literatur verglichen. Abschließend werden die Resultate diskutiert und zusammengefasst sowie Schlussfolgerungen gezogen.

2 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Mit dieser Arbeit soll, durch Vortests im Labormaßstab, die Anwendbarkeit einer Ozonung von spezifischen Kläranlagenabläufen untersucht werden. Zwei Kläranlagenabläufe von zwei österreichischen Bundesländern werden für die Untersuchungen herangezogen. Dafür wird ein, von schweizer Fachexperten vorgeschlagenes, Testverfahren im Labor angewendet, um die Behandelbarkeit zu beurteilen und zu bewerten (Zappatini und Götz, 2015). Die Schwerpunkte der Arbeit im Labormaßstab liegen in der Untersuchung der Matrixeffekte auf die Ozonstabilität durch die Bestimmung der Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen und der Messung der Abbaueffizienz von ausgewählten Spurenstoffen bei spezifischen Ozondosen unter Berücksichtigung der Entstehung des Oxidationsnebenproduktes Bromat (BrO_3^-). Ergebnisse wurden mit Referenzdaten aus der Literatur verglichen um eine anschließende Bewertung der Anwendbarkeit abzugeben.

Die nachfolgenden Forschungsfragen sollen im Laufe der Laborversuche beantwortet werden:

1. Sind die Messwerte der Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen der untersuchten Kläranlagenabläufe im Erwartungsbereich, d.h. vergleichbar mit Referenzabwässern?
2. Wie gut ist die Abbauleistung der ausgewählten Spurenstoffe der spezifischen Abläufe mit Ozon?
3. Wie hängt das Bromatbildungspotenzial der unterschiedlichen Abläufe mit der Ozondosis zusammen und in wie weit kann dieses durch die Zugabe von H_2O_2 verringert werden?

3 Grundlagen

Ozon (O₃) ist eine allotrope Form des Sauerstoffs und gilt mit einem Redoxpotential von + 2,07 V (Gutmann und Hengge, 1988) als ein starkes Oxidationsmittel. Aufgrund seines hohen Redoxpotentials kann Ozon Verbindungen direkt oxidieren, und hoch reaktive, kurzlebige OH-Radikale produzieren, die weiter reagieren können (Gottschalk et al., 2010). Diese Eigenschaften sind für den Spurenstoffabbau in wässriger Lösung von besonderer Bedeutung (siehe dazu Kapitel 3.2). Ozon ist ein toxisches Gas, welches beim Menschen reizend auf die Haut und die Nasenschleimhäute reagiert. Die Inhalation und der direkte Hautkontakt sind zu vermeiden. Aus diesem Grund ist es notwendig, bei der Arbeit mit Ozon besonders auf die Sicherheit zu achten. Der MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) für Ozon beträgt 0,1 ppm (MAK Value Documentation, 2012).

Nachfolgend werden die Eigenschaften von Ozon im Kontext der weitergehenden Abwasseraufbereitung vorgestellt. Die zwei grundlegenden Reaktionsabläufe von Ozon in wässriger Lösung werden erklärt und auf die Oxidationsnebenproduktbildung hingewiesen. Abschließend wird ein Blick auf die aktuelle Rechtsgrundlage geworfen.

3.1 Anwendung von Ozon in der weitergehenden Abwasserreinigung

Nachdem Ozon 1839 von Christian Friedrich Schönbein entdeckt wurde, erfand Werner von Siemens fast 20 Jahre später die Ozonröhre nach dem Prinzip der „stillen elektrischen Entladung“, die auch heute noch zur Ozonerzeugung eingesetzt wird (Roeske, 2007). Bereits im Jahr 1886 fanden die ersten Experimente mit Ozon in der Wasseraufbereitung in Frankreich statt (Roeske, 2007). Obwohl die Ozonung vereinzelt zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird, ist die flächendeckende Anwendung in der weitergehenden Abwasserreinigung in Österreich derzeit nicht geplant. Für den großtechnischen Einsatz sind nicht nur ökonomische und verfahrenstechnische Fragen zu klären, sondern auch ökologische. Eine Vielzahl von Forschungsergebnissen weist darauf hin, dass sich durch die Behandlung von kommunalen Abwässern mit Ozon eine große Bandbreite von Spurenstoffen eliminieren lässt, sich jedoch auch unerwünschte, möglicherweise toxische Nebenprodukte bilden können (Lee et al., 2013; Nöthe, 2009; Schindler Wildhaber et al., 2015; Wunderlin et al., 2015). Aus verschiedenen Untersuchungen ist bekannt, dass für gewisse Abwässer die Ozonung aufgrund der möglichen Bildung von unerwünschten Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten problematisch sein könnte (Escher et al., 2008; Margot et al., 2013). Eine Ozonung ist daher nicht für alle Abwasserreinigungsanlagen das Verfahren der Wahl zur Elimination von Spurenstoffen (Wunderlin et al., 2015). Vor der Anwendung sollte geklärt werden, ob eine Ozonung für ein spezifisches Abwasser geeignet ist. Schindler Wildhaber et al. (2015) stellt ein fünfstufiges Testmodul vor, mit welchem sich die Anwendbarkeit einer Ozonung für spezifische Kläranlagenabläufe eruieren lässt:

Modul 1: Matrixeffekte auf die Ozonstabilität

Modul 2: Abbaueffizienz für Spurenstoffe

Modul 3: Oxidationsnebenprodukte

Modul 4: Biotests

Modul 5: Tests mit mobilem System vor Ort

Im Zuge der gegenständlichen Arbeit wurden die *Module 1-3* im Labormaßstab für die Abläufe zweier österreichischer Kläranlagen angewandt. *Modul 1* dient zur Messung und Bewertung der Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen (siehe dazu Kapitel 4.3.4). Im *Modul 2* wird die Abbaueffizienz der gewählten Indikatoren untersucht und *Modul 3* sieht die Messung von bekannten Oxidationsnebenprodukten vor.

3.2 Reaktionen von Ozon in wässriger Lösung

In wässriger Lösung beruht der durch Ozon induzierte Abbau von Spurenstoffen auf zwei Mechanismen. Einerseits kann Ozon direkt mit Verbindungen reagieren, oder es kann Hydroxylradikale bilden, welche wiederum hochreaktiv sind (Gottschalk et al., 2010). Beide Reaktionsmechanismen laufen parallel zueinander ab, wobei einer der beiden Mechanismen, abhängig von der Wassermatrix, dominiert.

Direkte Reaktion mit Ozon

Die direkte Oxidation von organischen Komponenten mit Ozon ist eine selektive Reaktion, mit langsamen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten im Bereich von $k = 1,0 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Gottschalk et al., 2010). Ozon zeigt eine hohe Reaktivität gegenüber elektronenreichen Verbindungen, wie z.B. Phenolen, Aminen (bei höheren pH-Werten), Olefinen und aktivierten Aromaten (Nöthe, 2009). Dementsprechend werden diese Verbindungstypen, die sich auch in einer Reihe von Pharmaka und anderen kritischen Spurenstoffen (z.B. endokrinen Verbindungen) wieder finden (Nöthe, 2009), sehr effizient eliminiert.

Indirekte Reaktion

Im Gegensatz zur sehr selektiven und langsamen direkten Ozonreaktion handelt es sich bei OH-Radikalreaktionen um eine weniger selektive und meist raschere Oxidation (Hoigne und Bader, 1977). Die OH-Radikale reagieren unspezifisch schnell mit den meisten Wasserinhaltsstoffen. Nach Nöthe (2009) lassen sich ozonrefraktäre Spurenstoffe über Hydroxylradikale zwar nicht vollständig eliminieren, deren Konzentration kann aber dadurch signifikant verringert werden.

3.3 Transformations- und bedeutende Oxidationsnebenprodukte

Die Bildung von Oxidationsnebenprodukten ist komplex und stark von der Wasserqualität abhängig. Neben der organischen Hintergrundmatrix des Wassers und Gehalten an Eisen- und Manganoxiden, spielen vor allem Parameter wie pH-Wert, Redoxpotential und der Sauerstoffgehalt eine bedeutende Rolle (DWA, 2014). Im Normalfall führt die Ozonung zur Bildung von Nebenprodukten, da eine komplette Mineralisierung kaum auftritt (Gottschalk et al., 2010). Generell werden vorwiegend organische Transformationsnebenprodukte wie organische Säuren, Aldehyde und Ketone gebildet (Hammes et al., 2006).

Neben unbedenklichen Transformationsprodukten können auch toxische Nebenprodukte gebildet werden. Die bekanntesten toxischen Nebenprodukte sind Bromat und N-Nitrosodimethylamin (NDMA) (Schindler Wildhaber et al., 2015; Zimmermann et al., 2011). Aufgrund deren kanzerogenen Potentials gilt ihnen besondere Aufmerksamkeit, wobei neuere Studienergebnisse Bromat als nicht mehr so relevant einstufen (näheres hierzu, siehe Kapitel 5.3). Zur konkreten toxikologischen Bewertung sind Biotests notwendig, die jedoch

im Zuge dieser Arbeit nicht durchgeführt wurden. In der gegenständlichen Arbeit wurde ausschließlich das Bromatbildungspotenzial berücksichtigt.

3.4 Rechtlicher Rahmen

In Österreich bildet das Wasserrechtsgesetz (WRG 1959) (aktuelle Fassung: BGBl. Nr. 54/2014) die rechtliche Grundlage für die Nutzung und den Schutz von Gewässern. Die Wasserrahmenrichtlinie (2000/60/EG), die im Jahr 2003 in nationales Recht umgesetzt wurde, hat die österreichische Wasserpolitik in den letzten Jahren am maßgeblichsten beeinflusst. Im nachfolgenden werden die wichtigsten rechtlichen Instrumente, die im Kontext zu der verfassten Arbeit stehen, kurz zusammengefasst dargestellt:

Wasserrechtsgesetz (WRG 1959): Das Wasserrechtsgesetz besteht aus 14 Abschnitten und sieben Anhängen. Der Abschnitt drei (§30-§37) befasst sich mit der nachhaltigen Bewirtschaftung, und insbesondere mit dem Schutz und der Reinhaltung der Gewässer. Laut § 30 Abs. 1 sind Gewässer so reinzuhalten und zu schützen, dass die Gesundheit von Menschen und Tieren nicht gefährdet werden kann, und dass eine Verbesserung der aquatischen Umwelt, u.a. durch eine schrittweise Reduzierung von Emissionen gewährleistet wird. Oberflächengewässer sind demnach so zu schützen, dass sich der Oberflächenwasserkörper zumindest in einem guten ökologischen und guten chemischen Zustand befindet und es zu keiner Verschlechterung der Wasserbeschaffenheit kommt. Das Erreichen der Zielzustände ist vom Bundesminister für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft per Verordnung mittels charakteristischer Eigenschaften, sowie Grenz- und Richtwerte näher zu bezeichnen (§30a Abs. 2). Nach §30a Abs. 3 ist ein Schadstoff jeder Stoff, der zu einer Verschmutzung der Gewässer führen kann, und gefährliche Stoffe [...] sind jene, die toxisch, persistent und bioakkumulierbar sind und [...] Anlass zu Besorgnis geben. Im Anhang E Abschnitt I und II sind die bisherigen prioritären und prioritär gefährlichen Stoffe aufgelistet². Nach §30g Abs. 1 sind die Emissionen aus Punktquellen, insbesondere aus Abwasserreinigungsanlagen, auf Grundlage des Standes der Technik (§12a) zu begrenzen³. In Österreich gilt laut §30g ein kombinierter Ansatz, was die Immissions- und Emissionsbetrachtung betrifft.

Allgemeine Abwasseremissionsverordnung (AAEV): Die Abwasserentsorgung wird in Österreich durch zahlreiche branchenspezifische Abwasseremissionsverordnungen geregelt. Mit der AAEV (BGBl. Nr. 186/1996) wird die Begrenzung von Abwasseremissionen in Fließgewässer und öffentlichen Kanalisationen geregelt. Nach §3 Abs. 1 sollen bei der Behandlung der Abwässer die biologische Reinigung mit Entfernung von Kohlenstoffverbindungen und Nitrifikation sowie in Abhängigkeit von der Größenordnung der Reinigungsanlage mit Stickstoff- und Phosphorentfernung angewandt werden. Bei der Abwassereinleitung in Fließgewässer sollen zumindest die Kriterien der biologischen Abwasserreinigung erfüllt sein (§3 Abs. 2). Emissionsbegrenzungen werden durch festgelegte Parameter⁴ geregelt und die dementsprechenden Anforderungen müssen vor der Einleitung in ein Fließgewässer erfüllt sein.

Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer – QZV Chemie OG: Mit der QZV Chemie OG (BGBl. II Nr. 96/2006)⁵ wird der gute Zustand von Oberflächengewässern in

² Entsprechend den Vorgaben der WRRL Anhang X.

³ In Österreich sieht der Stand der Technik die Entfernung von Nährstoffen vor (siehe AAEV).

⁴ Der Begriff Parameter umfasst sowohl einzelne Schadstoffe als auch eine Summe definierter Einzelstoffe, die mittels einer besonderen analytisch-chemischen Nachweismethode bestimmt wird (BMLFUW, 2006).

⁵ Letzte Novellierung 2010.

Form von Umweltqualitätsnormen für chemische Schadstoffe festgelegt. Die Umweltqualitätsnormen werden als Konzentrationswerte von Parametern angegeben und die rechtlich vorgegebenen Grenzwerte müssen als Jahresmittelwerte eingehalten werden. Für die immissionsseitige Betrachtung sind die Umweltqualitätsnormen maßgeblich. Wenn eine Abwassereinleitung bewilligt wird, sind die Emissionen demnach so zu begrenzen, dass die Umweltqualitätsnormen der QZV eingehalten werden⁶. Die Auswahl relevanter Schadstoffe beruht auf ökotoxikologischen Untersuchungen. Spezifische Parameter, welche ab bestimmten Konzentrationsbereichen nachweislich einen negativen Einfluss auf den Gewässerzustand ausüben, sind in der QZV aufgelistet. Die Liste der Parameter und Umweltqualitätsnormen wird in bestimmten Jahresabständen aktualisiert.

Zusammenfassung der Rechtsgrundlagen: Derzeit befinden sich ca. 100.000 chemische Substanzen im Umlauf, die in die aquatische Umwelt eingetragen werden (Primozone, 2017). Immissions- und emissionsseitige Begrenzungen werden rechtlich für bestimmte Stoffe geregelt. Von welchen zusätzlichen Stoffen konkret eine Gefahr für Menschen und Tiere ausgeht, ist schwer verifizierbar. Alleine die unüberschaubare Quantität an Substanzen macht es unmöglich alle potenziellen Schadstoffe und deren Wirkungsmechanismen auf Ökosysteme zu quantifizieren. Für die in dieser Arbeit besprochenen Spurenstoffe (siehe Kapitel 4.1.3) existieren bisher in Österreich und der Europäischen Union keine gesetzlich bindenden Immissions- und Emissionsbegrenzungen und das Wissen über Langzeitwirkungen ist nicht vorhanden. Die Spurenstoffe können zwar im Ablauf von Kläranlagen und in Gewässern nachgewiesen werden, rechtlich gesehen bleiben sie jedoch vorerst weitgehend unangetastet. Es kann angenommen werden, dass dies vor allem damit zusammenhängt, dass deren Nachweis erst seit jüngster Vergangenheit möglich ist und deren Auswirkungen auf das Ökosystem weitgehend unbekannt sind. Dem Vorsorgeprinzip entsprechend wurden bereits erste Maßnahmen unternommen, um potentiell negativen Auswirkungen zuvorzukommen. Seitens der Europäischen Union wurde mit der Richtlinie 2013/39/EU eine Beobachtungsliste von zunächst bis zu zehn Stoffen erstellt. Hierbei handelt es sich um Stoffe, die nach verfügbaren Informationen ein erhebliches Risiko für die aquatische Umwelt darstellen, für die aber bisher keine ausreichenden Überwachungsdaten vorliegen (*Amtsblatt der Europäischen Union*, 2015). Stoffe von denen nach dementsprechender Überprüfung ein erhebliches Risiko ausgeht, sollten daraufhin für die Liste der prioritären Stoffe in Betracht gezogen werden. Sodann würde auch eine Umweltqualitätsnorm festgesetzt, die die Mitgliedsstaaten einhalten müssten (*Amtsblatt der Europäischen Union*, 2015). Auf der Beobachtungsliste befindet sich unter anderem das Schmerzmittel Diclofenac, welches in der vorliegenden Forschungsarbeit als Spurenstoffindikator berücksichtigt wird. In der Schweiz wird bereits seit Jänner 2016 in bestimmten Fällen eine Mindestentfernung ausgewählter Spurenstoffe auf Kläranlagen von 80 % durch die Gewässerschutzverordnung vorgeschrieben (*Gewässerschutzverordnung*, 2016).

⁶ Hinsichtlich des räumlichen Geltungsbereiches der Umweltqualitätsnormen ist zu beachten, dass innerhalb des Einmischungsbereiches nach einer Abwassereinleitung in einen Oberflächenwasserkörper höhere Konzentrationen auftreten können. Derartige Konzentrationen innerhalb des Einmischungsbereiches bewirken keine Überschreitung der Umweltqualitätsnorm, wobei dieser Bereich jedoch möglichst klein gehalten werden soll (BMLFUW, 2006).

4 Methoden

Der Fokus in diesem Kapitel gilt der Beschreibung der Analysemethoden, die für die Bestimmung der benötigten Parameter und Spurenstoffe angewendet wurden. Die verwendeten Messgeräte werden vorgestellt, und die Vorgehensweise der Laborversuche wird detailliert beschrieben.

4.1 Abwasserproben, dazugehörige Parameter und verwendete Chemikalien

4.1.1 Probenentnahme und Lagerung der Kläranlagenabläufe

Für die Versuche wurden die Abläufe von zwei österreichischen Kläranlagen herangezogen. Die Kläranlagen werden aufgrund der Vertraulichkeit nicht namentlich genannt und in Folge mit *Kläranlage A* und *B* bezeichnet. Wesentliche Differenzen bestehen in der Anlagengröße, der aufzubereitenden Wassermatrix und der einzelnen Abwasserparameter (DOC, NO₂-N,...). Die für die Laborversuche herangezogenen Proben, wurden von den Abläufen der Kläranlagen entnommen, in Kunststoffkanister gefüllt und nach dem Transport (Zeitdauer: max. 1-3 Stunden) im Labor bei 4 °C kühl gelagert. Probenahmen erfolgten in den Monaten Juli und September, wobei darauf geachtet wurde, dass Entnahmen vorwiegend an Trockenwettertagen stattfanden. Die Werte der Summenparameter können nämlich zwischen Trocken- und Regenwetter stark schwanken und somit die Repräsentativität der Messergebnisse beeinflussen. Am Tag der Messung wurde der Ablauf auf Raumtemperatur gebracht. Der *Kläranlagenablauf B* wurde im September noch zusätzlich vor den Versuchen, aufgrund eines hohen Algenanteils, mit einem Glasfaserfilter (0,45 µm) filtriert. Eine nähere Beschreibung der Analysemethoden und der Arbeitsvorgehensweise erfolgt in den nachfolgenden Kapiteln.

4.1.2 Bestimmung der Abwasserparameter

Die zwei wichtigsten chemischen Parameter, die für die Untersuchungen von Bedeutung sind, sind der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) und Nitrit (NO₂-N). Die Ozondosis wird auf den DOC bezogen, da die im Abwasser enthaltene organische Matrix⁷ mit Ozon reagiert (Wunderlin et al., 2015). Zusätzlich ist die Korrektur der O₃-Dosierung für NO₂-N notwendig, da NO₂⁻ sehr rasch mit Ozon reagiert (mit einer Stöchiometrie von 1:1; 1,0 mg NO₂-N verbraucht 3,43 mg O₃) (Wunderlin et al., 2015) – näheres siehe Kapitel 4.3.2.

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC) wurde mit einem *Total Organic Carbon Analyzer TOC-L CPH* der Firma Shimadzu gemessen. Die Wasserprobe wurde vor der DOC-Bestimmung mit einem Zellulosemembranfilter (Porengröße = 0,45 µm) filtriert. Durch die Zugabe von Salzsäure wird der anorganische Kohlenstoff entfernt und nach dem Durchlauf mehrerer Prozessschritte wird die Kohlendioxidkonzentration photometrisch gemessen. Der Messwert der Kohlendioxidkonzentration entspricht dem DOC.

Zur Nitrit-Bestimmung wurde ein *Continuous Flow Analyzer – Scan Plus System* der Firma Skalar verwendet. Die Konzentrationsbestimmung beruht ebenfalls auf einem photometrischen Prinzip.

Der pH-Wert und die Temperatur wurden mit einem *Standard-pH-Meter PHM 210* von Radiometer Copenhagen bestimmt. Tabelle 1 zeigt die durchschnittlichen Messergebnisse der betrachteten Wasserproben. Die Messungen der letztgenannten Parameter wurden regelmäßig,

⁷ Zahlreiche ozonreaktive Verbindungen, wie z.B. Kohlenstoffdoppelbindungen, Phenole oder Amine enthaltend, die gut mit Ozon reagieren und somit Ozon zehren.

meistens am selben Tag an dem ein Versuchsdurchlauf im Labor stattfand, vorgenommen. Der gelöste organische Kohlenstoff und der Nitrit-Stickstoff wurden nicht täglich gemessen; wenn der DOC-Messwert an zwei aufeinander folgenden Tagen gleich war, wurde auf eine Messung am dritten Tag verzichtet. Wenn zwei Messwerte leicht voneinander abwichen, wurde für die nachfolgenden Berechnungen der Mittelwert verwendet.

Tabelle 1: Zulaufparameter der untersuchten Kläranlagenabläufe A und B

Ablauf	Probe	Datum	DOC [mg / L]	NO ₂ -N [mg/L]	pH-Wert -	Temp. [°C]
Kläranlagenablauf A	A(1)	11.07.2016	7,2 (± 0,1)	0,1	7,1 (± 0,2)	22,4 (± 3)
	A(1b)	11.07.2016	8,4 (± 0,4)	0,1 (± 0,03)	-	-
	A(2)*	14.07.2016	4,4 (± 0,2)	0,1	-	-
	A(3)	12.09.2016	6,5 (± 0,1)	0,1 (± 0,02)	7,1 (± 0,2)	20,0 (± 3)
	A(4)	26.09.2016	7,5	0,1	7,2	19,4
Kläranlagenablauf B	B(0)	14.07.2016	4,0 (± 0,2)	0,01	-	-
	B(1a) & B(1b)	14.09.2016	4,5 (± 0,2)	0,1	7,7 (± 0,2)	20,0 (± 3)

*Die Probe A(2) wurde bei Regenwetter entnommen.

4.1.3 Auswahl und Analyse der betrachteten Spurenstoffe

Die Auswahl der acht betrachteten organischen Spurenstoffe (Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Bezafibrat, Benzotriazol, Acesulfam K und Ibuprofen) orientierte sich an den im Forschungsprojekt KomOzAk 2015 analysierten Spurenstoffen (Kreuzinger et al., 2015). Damit jedoch ein Spurenstoff als Indikator allgemein in Betracht gezogen werden kann, sollten nach Jekel und Dott (2013) folgende Kriterien berücksichtigt werden:

- Konzentrationen möglichst dauerhaft erheblich oberhalb der Bestimmungsgrenze;
- im Wasserkreislauf merklich chemisch und biologisch persistent;
- mit vertretbarem Aufwand analytisch nachweisbar;
- Emissionsquellen sollten möglichst bekannt sein;
- Verhalten des Indikators sollte in natürlichen Kompartimenten des Wasserkreislaufes gut erforscht sein.

Für die Analyse der in dieser Arbeit betrachteten Spurenstoffe, als auch für die Bestimmung der Bromid- und Bromatkonzentrationen, wurde die LC-MS-Analysemethode verwendet. Hierbei handelt es sich um eine Kopplung zweier Techniken, der Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit der Massenspektrometrie (MS). Eine in Lösung vorliegende Probe kann somit über die HPLC getrennt, und die einzelnen Komponenten direkt über die MS charakterisiert werden (Galensa, 1995). Verwendet wurden ein 3200 Q Trap LC/MS/MS System AB SCIEX und ein Hitachi Primaide 1210 Auto Sampler mit zwei Pumpen, einem Sampler und einem UV-Detektor. Genauere Informationen zu den Spurenstoffen finden sich in Kapitel 5.2.2.

4.1.4 Reagenzien und Chemikalien

Für die Herstellung der Reagenzien, welche zur Bestimmung der Ozonkonzentration und Quantifizierung der OH-Radikalkonzentration benötigt wurden, wurden zwei Quellen herangezogen. Die Indigo-Stammlösung (R2) wurde gemäß DIN 38408-3 (2011) hergestellt. Die Zusammenstellung der Säure-Stammlösung (R3) und Indigo-Reagenzlösung (R4) erfolgte nach der Anleitung von Zappatini und Götz (2015). Als Vorlage diente das letztgenannte Anleitungsschreiben auch für die pCBA-Stammlösung (R5), wobei die Zubereitungsmethodik etwas abgewandelt wurde. In der nachfolgenden Tabelle 2 sind alle Reagenzien, welche für die Versuche verwendet wurden, aufgelistet.

Tabelle 2: Reagenzien und deren Zusammensetzung

Reagenzien	Herstellung und Zusammensetzung
(R2) Indigo-Stammlösung	<u>500 ml Messkolben</u> 0,5 ml Phosphorsäure (H_3PO_4) + 385 mg Kaliumindigotrisulfanat ($C_{16}H_7K_3N_2O_{11}S_3$) + deionisiertes Wasser (DW)
(R3) Säure-Stammlösung	<u>1000 ml Messkolben</u> 10 g Natriumdihydrogenphosphat Dihydrat ($NaH_2PO_4 \cdot 2 H_2O$) + 7 ml H_3PO_4 + DW
(R4) Indigo-Reagenzlösung	<u>1000 ml Messkolben</u> 100 ml Indigo-Stammlösung (R2) + 900 ml Säure-Stammlösung (R3)
(R5) pCBA-Stammlösung	<u>250 ml Messkolben</u> 0,0391 g pCBA (4-Chlorbenzoesäure) + 40 ml DW + 800 μ l NaOH (1-2h rühren/mischen) + (100 μ l HCl)* + deionisiertes Wasser (DW) bis zur Marke auffüllen

*Die Menge ist abhängig vom pH-Wert und dient der Neutralisierung

4.2 Versuchsaufbau und Herstellung der Ozonstammlösung

Der Versuchsaufbau im Labormaßstab orientierte sich an dem von Zappatini und Götz (2015) vorgestellten Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. In Abbildung 1 wird die Testanlage modelhaft und simplifiziert dargestellt.

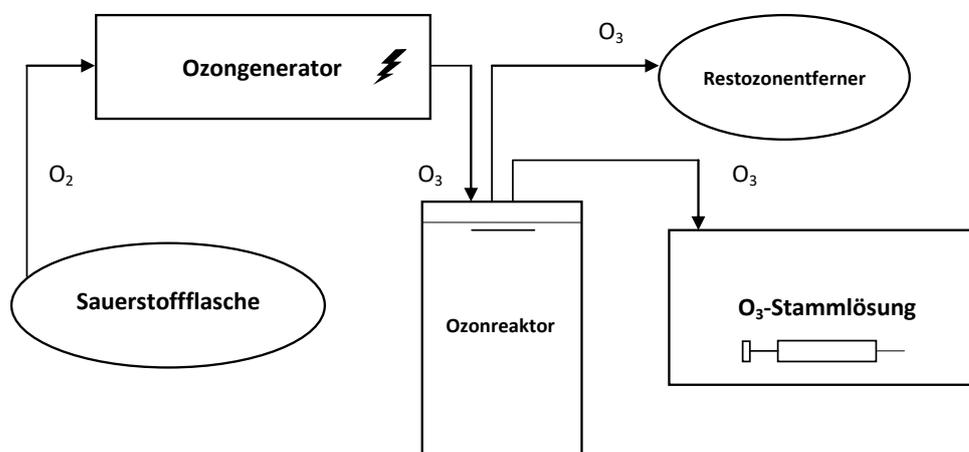


Abbildung 1: Vereinfachte Darstellung des Aufbaus der Ozonanlage

Ozon ist instabil und kann daher nicht wie Disauerstoff gelagert werden. Es ist notwendig Ozon am Tag des geplanten Einsatzes mittels eines Ozongenerators laufend herzustellen. Als Sauerstoffquelle kann ein Sauerstoffgerät (zur Trennung von O_2 und N_2 der Luft) oder technischer Sauerstoff aus der Gasflasche verwendet werden.

Der Vorteil der Verwendung des technischen Sauerstoffes ist jener, dass dadurch höhere O_3 -Konzentrationen erreicht werden können. Im Zuge dieser Arbeit wurde anfangs mit einem Sauerstoffgerät gearbeitet. Aufgrund des erwähnten Vorteiles erfolgte jedoch der Umstieg auf eine Sauerstoffflasche.

Der Sauerstoff wird dem Ozongenerator zugeführt, wobei im Generator durch die „stille elektrische Entladung“ Ozon erzeugt wird. Das erzeugte O_3 wird über ozonbeständiges Schlauchmaterial dem Reaktor zugeführt. Der Ozonreaktor (2 L Glasflasche) ist mit, über Nacht im Kühlschrank gelagertem, deionisiertem Wasser befüllt. Das gasförmige Ozon wird über einen Aquarienbelüfterstein feinblasig in die Flüssigkeit eingetragen und es entsteht eine konzentrierte wässrige O_3 -Stammlösung. Die Konzentration der O_3 -Stammlösung kann je nach Temperatur stark variieren. Da die Löslichkeit von Gasen, wie auch Ozon, stark von der Temperatur des Wassers abhängt, ist es notwendig, bei der Herstellung der Ozonstammlösung auf eine konstante Kühlung zu achten (Zappatini und Götz, 2015). Die O_3 -Stammlösung wurde kühl gehalten, indem der Ozonreaktor in einem Kübel stand, welcher bis zur Gänze mit Eis befüllt war. Bei Bedarf wurde Eis nachgefüllt, um die Ozonstammlösung auf einer konstanten Temperatur zu halten. Da sich nicht das gesamte gasförmige Ozon im Wasser löst, und auch die Luft, welche den Reaktor verlässt, Ozon enthält, ist es notwendig einen Restozonentferner nachzuschalten. Zur Restozonentfernung wurden ein Katalysator mit Mangan oder eine Flasche mit einer Kaliumjodidlösung verwendet. Allgemein ist es ausreichend, wenn ein Prinzip der Restozonvernichtung eingesetzt wird. Da es jedoch gelegentlich vorkam, dass die Zufuhr zur Kaliumjodidflasche durch Kristallisierungsprozesse verstopft wurde, konnte das Abgas in den Katalysator umgeleitet werden. Zusätzlich war ein Ozonalarmgerät in Verwendung, welches ab einer Konzentration von 0,1 ppm in der Umgebungsluft akustisch und optisch Alarm gab. Da Ozon ein giftiges Gas ist, welches reizend wirkt, ist es notwendig unter einem Abzug zu arbeiten und besonders auf die Sicherheit zu achten. In Abbildung 2 ist der Versuchsaufbau im Labor unter dem Abzug dargestellt.



Abbildung 2: Versuchsaufbau im Labor

Wenn dem Reaktor konstant ohne Unterbrechung Ozon zugeführt wurde, erreichte die O₃-Stammlösung nach etwa einer Stunde ihr Equilibrium und es konnte mit den Probedurchläufen begonnen werden. Während den Versuchsdurchläufen wurde dem Reaktor durchgehend Ozon zugeführt um die O₃-Konzentration in der wässrigen Lösung konstant zu halten. In Tabelle 3 sind die eingesetzten Apparaturen und dazugehörige Einstellungen aufgelistet.

Tabelle 3: Zusammenfassung und Überblick der Apparaturen für die Ozonerzeugung

Apparatur	Einstellungen und Vorbereitung
Ozongenerator ^{a)}	Durchfluss 10 L/h; Leistung 35 W (im Juli 40 W)
Kaliumjodidlösung ^{b)}	ca. 100 g KJ / Liter deionisiertem Wasser
Ozonalarmgerät GIG	0,1 ppm Alarmschwelle
Sauerstoffflasche	Druck: 1 bar
Ozonreaktor	Volumen: 2 Liter. Täglich mit vorgekühltem deionisiertem Wasser frisch aufgefüllt

a) Fischer technology OZ500/5
b) Verwendet wurde eine 500 mL Flasche: 50 g KJ + ca. 450 mL deionisiertes Wasser

4.3 Analytik von Ozon und OH-Radikalen

Die Bestimmung der Ozonkonzentration erfolgte nach den Vorgaben der Deutschen Norm DIN 38408-3 (2011) - Kapitel 5 - photometrische Bestimmung mittels Indigotrisulfonat. Da Hydroxylradikale so flüchtig sind, dass sie nicht gemessen werden können, wurde das in den Anleitungsunterlagen von Zappatini und Götz (2015) beschriebene Verfahren mittels pCBA als Tracersubstanz angewendet. Die Ozonexposition und die Hydroxylradikalexposition, sowie die durchgeführten Batch-Tests erfolgten vorwiegend über in der Literatur beschriebene Methoden. Als maßgeblicher Leitfaden dienten die Unterlagen von Zappatini und Götz (2015).

4.3.1 Bestimmung der Ozonkonzentration mittels Indigo-Methode

Das Messprinzip beruht darauf, dass Kaliumindigotrisulfonat C₁₆H₇K₃N₂O₁₁S₃ durch Ozon in einer stöchiometrischen Reaktion entfärbt wird. Durch die gemessene Abnahme der Extinktion bei einer Wellenlänge von 600 nm kann die Ozonkonzentration berechnet werden (DIN 38408-3, 2011). Für die photometrische Bestimmung der Extinktion wurde ein UV/VIS-Spektrometer Dr. Lange – Cadas 100 verwendet. Zur Messung am Spektralphotometer bei 600 nm wurde eine Polystyrolküvette (1 cm) eingesetzt.

Vorgehensweise:

In einem Glasbecher wurden 10 mL der Indigo-Reagenzlösung (R4, siehe Tabelle 2) pipettiert und bei Seite gestellt (nicht unter dem Abzug). Vorsichtig wurde dem Reaktor mit einer Glasspritze⁸ etwas mehr als 1 mL der O₃-Stammlösung entnommen (die Entnahme sollte langsam erfolgen, da sich sonst zu große Luftblasen in der Spritze bilden können) und zügig eine Nadel auf der Spritzenspitze befestigt. Ein Teil des Spritzeninhaltes wurde in einen leeren Glasbecher („Abfall“) verworfen bis das gewünschte Volumen der Stammlösung in der Spritze verblieb. Das Volumen der O₃-Stammlösung variierte je nach der O₃-Konzentration

⁸ Die Glasspritze wurde vor jedem Versuch, ein- bis zweimal mit der O₃-Stammlösung gespült.

zwischen 0,5 und 1 mL, da die Menge so angepasst wurde, dass das Reagenz beinahe vollständig entfärbt wurde. Bei einer O₃-Konzentration von 40 mg/L wurde 1 mL zugespritzt, bei höheren O₃-Konzentrationen (> 50 mg/L) 0,5 mL, da sonst die gesamte Indigolösung entfärbt wurde. Der vorbereitete Becher mit der Indigo-Reagenzlösung (R4) wurde unter den Abzug geholt, die Nadelspritze unter die Oberfläche der Lösung getaucht, der gesamte Inhalt rasch eingespritzt und anschließend gemischt. Für den gesamten Ablauf wurden im Durchschnitt 10 Sekunden benötigt. Der Becherinhalt wurde anschließend in einen 100 mL Messkolben geleert und bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Darauf folgend wurde der Messkolben gut geschüttelt und die Probe am Photometer bei 600 nm gemessen. Als Referenzprobe wurde das Volumen von 10 mL Indigo-Reagenzlösung in einem 100 mL Messkolben bis zur Markierung mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Die Referenzprobe wies bei einer Wellenlänge von 600 nm eine Extinktion von $0,2 \pm 0,02$ auf. Anschließend konnte mit der Formel (4-1) (DIN 38408-3, 2011) die O₃-Konzentration berechnet werden:

$$p = \frac{(A_A - A_B) \cdot f \cdot V_{max}}{s \cdot V_p} \quad (4-1)$$

p	Ozonkonzentration der Wasserprobe [mg/L]
A_A	Extinktion der Indigo-Referenzprobe [1/cm]
A_B	Extinktion der behandelten Wasserprobe [1/cm]
f	Kalibrierfaktor: $f = 2,4 \text{ mg} \cdot \text{cm}/\text{L}$
V_{max}	Volumen des Messkolben A und B für Referenz und Probe [mL]
s	Schichtdicke der Küvette [cm]
V_p	Volumen der Wasserprobe [mL]

4.3.2 Berechnung der spezifischen Ozondosis

Für die Berechnung der benötigten Ozonmenge wurde die spezifische Ozondosis (g O₃ / g DOC) herangezogen. Die gewählten spezifischen Ozondosen waren im Juli 0,5, 0,7, 1,0 und 1,2 für *Kläranlagenablauf A*. Für die Versuche wurde der DOC-Messwert des Vortages angenommen. Die theoretischen spezifischen Ozondosen mussten zur Korrektur im Nachhinein an den tatsächlichen DOC-Wert des Messtages angepasst werden. Somit ergaben sich dann zum Beispiel spezifische Ozondosen für den *Kläranlagenablauf A* von 0,66, 0,95 und 1,54. Es wurden jeweils zwei Messungen mit derselben spezifischen Ozondosis durchgeführt und für weitere Berechnungen anschließend deren Mittelwert verwendet. Da Nitrit im Abwasser vorkommt und dieses Ozon sehr rasch konsumiert - $k_{O_3} = 3,7 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (Naumov et al., 2010) - wurde auch die nitritkompensierte spezifische O₃-Dosis berechnet. Nachfolgend wird noch ein Berechnungsbeispiel zum besseren Verständnis dargestellt.

Beispiel:

Ozonkonzentration im Reaktor	= 72 mg/L
DOC im Kläranlagenablauf	= 6,5 mg/L
Nitrit-N im Kläranlagenablauf	= 0,12 mg/L
Füllvolumen der Flasche mit dem Dispenser	= 250 mL

Exemplarisch ist in Folge die Ermittlung der spezifischen O₃-Dosis, mit und ohne Nitritkompensation, dargestellt. Die Volumina (O₃-Stammlösung = 22 mL; Ablauf = 228 mL) sind je nach der gewünschten spezifischen Ozondosis zu ändern. Für die Berechnungen wurde mit Microsoft Excel gearbeitet.

$$O_3 = \frac{72 \text{ mg} \cdot 22 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1,584 \text{ mg } O_3$$

$$DOC = \frac{6,5 \text{ mg} \cdot 228 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 1,482 \text{ mg } DOC$$

$$\text{mg } O_3 / \text{mg } DOC = \frac{1,584 \text{ mg}}{1,482 \text{ mg}} = 1,07 \text{ (spezifische Ozondosis)}$$

$$O_3\text{-Dosis } NO_2\text{-angepasst} = \frac{(O_3 - (\frac{0,12 \text{ mg (Nitrit-N)} \cdot 228 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}})) \cdot 3,43}{DOC} = 1,00$$

4.3.3 Bestimmung der OH-Radikalkonzentration mittels pCBA

Die Konzentration der Hydroxylradikale wird mit Hilfe einer Tracersubstanz bestimmt. Das Prinzip besteht darin, dass pCBA (4-Chlorbenzoesäure) nicht mit Ozon reagiert sondern ausschließlich über Hydroxylradikale abgebaut wird. Wenn die Anfangs- und Endkonzentration der pCBA bekannt sind, kann über die Formel (4-2) die Hydroxylradikalexposition berechnet werden, da die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} mit pCBA bekannt ist. Zur Bestimmung der pCBA-Konzentration wurde die LC/MS-Technologie (siehe Kapitel 4.1.3) verwendet.

Die 1 mM pCBA-Stammlösung (R5) (siehe Tabelle 2) wurde bei 4°C kühl gelagert. Die Anwendung zur Bestimmung der Hydroxylradikalexposition mittels pCBA wird im nachfolgenden Kapitel beschrieben.

4.3.4 Bestimmung der Ozon- und Hydroxylradikalexposition

Die Ozonexposition ist die Ozonmenge, welcher Wasserinhaltsstoffe über eine bestimmte Zeit ausgesetzt sind. Grafisch kann dies einfach mit einem Koordinatensystem dargestellt werden, wobei auf der Ordinate die Ozonkonzentration, zum Beispiel in mg/L, aufgetragen wird und auf der Abszisse die Zeit. Durch den Ozonabbau über die Zeit ergibt sich die Ozonzerfallskurve. Die Fläche unterhalb der Ozonzerfallskurve ist die Ozonexposition. Die Ozonexposition und die Hydroxylradikalexposition werden herangezogen, um allgemeine Aussagen über das Verhalten von Ozon (und Hydroxylradikalen) im zu untersuchenden Abwasser zu machen (Nöthe et al., 2009).

Ozonexposition

Zur Bestimmung der Ozonexposition wurden zusätzlich folgende Instrumente verwendet: zwischen 15 und 20 Glas-Vials (25 mL); eine 500 mL Schottflasche mit einem umgebauten Dispenser zur Dosierung der O₃-Stammlösung (Abbildung 3) und ein Magnetrührer. Die 500 mL Schottflasche wurde i.d.R. meistens nur mit 250 mL Wasservolumen befüllt. Vor jedem Versuch wurde die Ozonkonzentration der Ozonstammlösung im Reaktor im Duplikat bestimmt.

Vorgehensweise:

Die Glas-Vials wurden nummeriert und in jedes Vial wurde eine, berechnete oder zuvor getestete, Indigomenge (R4) vorgelegt. Bei den ersten Dispensertestdurchläufen im Juli wurden 5 mL Indigo, bei den zweiten Testdurchläufen im September 3 mL Indigo verwendet. Das Halterungsgitter mit den Vials wurde zur Seite gestellt. Die Schottflasche wurde zuerst mit deionisiertem Wasser und anschließend mit dem untersuchten Kläranlagenablauf gespült und mit der berechneten Menge befüllt. Danach wurde die Flasche mit dem Dispenseraufsatz auf den Magnetrührer unter den Abzug gestellt. Das Halterungsgitter mit den Vials wurde neben die Flasche gestellt. Der Magnetrührer war so eingestellt, dass sich ein kleiner Vortex bildete, aber keine Luftbläschen entstanden. Vorsichtig wurde dem Reaktor mit der Glasspritze das berechnete Volumen entnommen⁹, 0,5 mL Luft zusätzlich aufgesaugt¹⁰ und der Flasche zugeführt. Die ersten zwei bis drei Hübe wurden verworfen, sodass der Dispenser gespült wurde. Das erste Vial wurde nach 10 Sekunden mit 5 mL Probe befüllt. In Tabelle 4 sind die zeitlichen Abläufe der Tests vom September dargestellt. Der Wert Null steht für die Referenzprobe, wobei hier statt dem Ablauf deionisiertes Wasser verwendet wurde. Wenn alle Vials befüllt waren, konnte die Extinktion am Photometer bei 600 nm gemessen und anschließend die Ozonkonzentration berechnet werden. Für die Berechnungen und die grafischen Darstellungen wurde Microsoft-Excel verwendet.

Tabelle 4: Zeitlicher Ablauf des Dispensertests – Sept.

Nr.	Zeit [s]
0	0
1	10
2	15
3	20
4	30
5	40
6	50
7	60
8	120
9	300
10	600



Abbildung 3: Umgebauter Dispenser mit Dosierschlauch und Luer-Lock

⁹ Entnahme mit der Glasspritze: ersten ein- bis zwei Entnahmen verworfen.

¹⁰ Grund: Schlauch beim Dispenser hat ca. ein Volumen von 0,5 mL – damit der gesamte Inhalt der Spritze tatsächlich in die Flasche gelangt.

Hydroxylradikalexposition

Die Hydroxylradikalexposition wurde über den Abbau von para-Chlorbenzoesäure (pCBA) als Tracersubstanz bestimmt. Über die Abnahme der pCBA-Konzentration in einer mit Ozon behandelten Probe kann auf die Hydroxylradikalexposition geschlossen werden, weil pCBA mit OH-Radikalen reagiert, aber nicht mit Ozon (Zappatini und Götz, 2015).

Deren Bestimmung erfolgte im Rahmen der Versuche für die Ozonexposition. Für die Probenahme wurden kleine Vials (2 mL) benötigt. Nach dem die Schottflasche mit dem Ablauf befüllt war, wurden 1,25 mL der pCBA-Stammlösung (R5) dosiert. Anschließend wurde die Probe 30-50 Sekunden auf einen Magnetrührer gestellt. Ein Milliliter der Probe wurde mit einer Pipette entnommen und in ein kleines Vial gefüllt – „Referenzprobe“. Erst nach diesen Schritten wurde die Schottflasche unter den Abzug gestellt um den Ablauf mit Ozon zu behandeln.

Bevor die Proben des Dispensertests am Photometer gemessen wurden, wurde 1 mL jedes großen Vials in ein kleines Vial umpipettiert. Für die Berechnung der Hydroxylradikalexposition wurde die Formel (4-2) verwendet:

$$\int [\cdot OH] dt = \frac{-\ln \left(\frac{[pCBA]}{[pCBA]_0} \right)}{k_{OH}} \quad (4-2)$$

$\int [\cdot OH] dt$	Hydroxylradikalexposition
k_{OH}	Reaktionskonstante = $5 \cdot 10^9 \text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[pCBA]_0$	Konzentration von pCBA vor der Ozonzugabe
$[pCBA]$	Konzentration von pCBA nach der Ozonzugabe zum Zeitpunkt t

4.3.5 Batch-Test: Versuche zur Bestimmung des Spurenstoffabbaus

Der Batch-Test dient zur Bestimmung des Spurenstoffabbaus. Hierzu wurde in Schottflaschen der Ablauf mit der O₃-Stammlösung gemischt. Die gewählten Volumina der Schottflaschen waren 50 mL bzw. 200 mL. Das Mischverhältnis (Kläranlagenablauf/O₃-Stammlösung) orientierte sich an der spezifischen Ozondosis. Die Anzahl der eingesetzten Schottflaschen pro Versuch variierte, und wurde an die untersuchten spezifischen Ozondosen angepasst. Zum Beispiel wurde bei den gewählten spezifischen Ozondosen 0,5, 0,7, 1,0 und 1,2 (g O₃ / g DOC) fünf Schottflaschen benötigt. Vier Flaschen wurden mit dem Ablauf und der O₃-Stammlösung befüllt (an die spezifische Ozondosis angepasst), und die fünfte Flasche ausschließlich mit dem Ablauf (Referenzprobe)¹¹. Über die LC/MS-Messtechnik wurden die Spurenstoffkonzentrationen analysiert. Zusätzlich wurde das Bromatbildungspotenzial im Zusammenhang mit der spezifischen Ozondosis ermittelt.

Batch-Tests wurden für beide *Kläranlagenabläufe A und B* durchgeführt. Am 13.07.2016 wurde der erste Batch-Test mit dem *Kläranlagenablauf A* durchgeführt. Bei dem Versuch betrug der DOC = 8,4 mg/L und die O₃-Konzentration im Reaktor 41 mg/L O₃. Der zweite Batch-Test am 20.07.2016 erfolgte parallel im Zuge des AOP-H₂O₂-Versuchs (siehe Kapitel 4.4), wobei hierfür die *Kläranlagenabläufe A und B* verwendet wurden. In Tabelle 5 sind die Daten der Batch-Tests zusammengefasst.

¹¹ Alle Versuche wurden im Duplikat durchgeführt.

Tabelle 5: Daten der Batch-Tests der untersuchten Kläranlagenabläufe

Abfluss	spez. O ₃ -Dosis [g O ₃ / g DOC]	Vol. Fl. [mL]	DOC [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]	O ₃ -Stamml. [mg/L]	Vol. O ₃ -St.* [mL]
A(1)	0,50	200	7,1	0,1	45 ± 2	16
	0,74	200	7,1	0,1	45 ± 2	22
	1,16	200	7,1	0,1	45 ± 2	32
A(1b)	0,43	50	8,4	0,1	40 ± 2	4,5
	0,67	50	8,4	0,1	40 ± 2	6,5
	1,08	50	8,4	0,1	40 ± 2	9,5
	1,38	50	8,4	0,1	40 ± 2	11,5
A(2)	0,69	200	4,4	0,1	45 ± 2	14
	0,96	200	4,4	0,1	45 ± 2	18,5
	1,35	200	4,4	0,1	45 ± 2	24,5
B (0)	0,50	200	4	0	45 ± 2	8,5
	0,72	200	4	0	45 ± 2	12
	1,01	200	4	0	45 ± 2	16,5

* Volumen der zugeführten O₃-Stammlösung

Versuchsablauf: Die Schottflaschen wurden zuerst mit deionisiertem Wasser und darauffolgend mit dem Ablauf ausgespült. Die berechnete Ablaufmenge wurde unter Verwendung eines Messzylinders den Schottflaschen zugeführt. Mit der Glasspritze wurde die berechnete Menge der O₃-Stammlösung dem Reaktor entnommen, die Nadel aufgesetzt, die Flasche unter dem Abzug geholt, die Nadel in die Wasserprobe eingetaucht und der Inhalt der Spritze dosiert. Die Proben wurden mit ruhigen kreisförmigen Handbewegungen geschwenkt. Der Ablauf wurde für die restlichen Proben, der dementsprechenden spezifischen Ozondosis angepasst, wiederholt. Die Schottflaschen wurden anschließend für 35-40 Minuten stehen gelassen¹², danach wurde je 1 mL pro Flasche in ein kleines Vial¹³ umpipettiert. Die Vials wurden verschlossen und bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt.

4.4 Advanced Oxidation Process (AOP) und der Einsatz von H₂O₂

Beim AOP (Advanced Oxidation Process) wird durch die Kombination von Verfahren bzw. Zugabe von Chemikalien die Bildung von Hydroxylradikalen gesteigert. In diesem Fall erfolgte dies durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid. Dadurch werden Stoffe, die mit Ozon schlecht reagieren, durch einen vermehrten Anteil an OH-Radikalen besser abgebaut (Hübner et al., 2015). Bei der Anwendung des Verfahrens wird auch bei bromidhaltigen Wässern die Bromatbildung reduziert (Hübner et al., 2015). Um dies bei den untersuchten Kläranlagenabläufen zu testen wurden H₂O₂-Batch-Tests durchgeführt.

Für die H₂O₂-Stammlösung wurde eine 30%ige H₂O₂-Lösung verwendet. Die Stoffmengenkonzentration der H₂O₂-Lösung betrug 8,6 mol/L. Es wurde eine 500fache Verdünnung hergestellt (17,2 mM). Mit dem Einsatz des Fotometers kann dieser Wert messtechnisch und rechnerisch überprüft werden. Bei einer Wellenlänge von 240 nm (UV-Bereich, Deuteriumlampe) wird die Extinktion der Lösung gemessen. Bei Messungen in diesen Wellenlängenbereichen wird statt einer Polystyrolküvette eine Quarzküvette

¹² Grund: Der Ozonabbau ist bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 g O₃ / g DOC nach etwa fünf Minuten komplett, bei 1,5 g O₃ / g DOC nach ca. 30-40 Minuten (Zappatini und Götz, 2015).

¹³ Die kleinen Vials wurden verwendet, da das Messgerät (LC/MS) auf deren Einsatz eingestellt war.

verwendet. Die Stoffmengenkonzentration der H_2O_2 -Stammlösung wurde nach der Formel (4-3) berechnet.

$$\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Stoffmengenkonzentration } [M] = \frac{\text{Extinktion } [1/\text{cm}]}{40 \cdot \text{Schichtdicke der Küvette } [\text{cm}]} \quad (4-3)$$

Der H_2O_2 -Batch-Tests wurde am 20. Juli 2016 durchgeführt. Für den Versuch wurden 200 mL Schottflaschen verwendet. Tabelle 6 zeigt die Zusammenfassung der Daten der durchgeführten Batch-Tests.

Tabelle 6: Der H_2O_2 -Batch-Test vom Juli 2016

Kläranlagenablauf	O_3 -Stammlösung [mL]	spez. O_3 -Dosis [g O_3 / g DOC]	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Vol. H_2O_2 [mL]	H_2O_2 -St. [mM]	Flasche [mL]
A(1)	22	0,75	0,3	0,381	17,2	200
	22	0,75	0,5	0,63	17,2	200
	22	0,75	1	1,27	17,2	200
	22 (statt O_3 , DW)	-	-	0,381	17,2	200
	22 (statt O_3 , DW)	-	-	0,63	17,2	200
	22 (statt O_3 , DW)	-	-	1,27	17,2	200
	A(2)	18,5	0,96	0,3	0,3	17,2
18,5		0,96	0,5	0,51	17,2	200
18,5		0,96	1	1,01	17,2	200
18,5 (statt O_3 , DW)		-	-	0,3	17,2	200
18,5 (statt O_3 , DW)		-	-	0,51	17,2	200
18,5 (statt O_3 , DW)		-	-	1,01	17,2	200
B(0)	12	0,72	0,3	0,203	17,2	200
	12	0,72	0,5	0,339	17,2	200
	12	0,72	1	0,678	17,2	200
	12 (statt O_3 , DW)	-	-	0,203	17,2	200
	12 (statt O_3 , DW)	-	-	0,339	17,2	200
	12 (statt O_3 , DW)	-	-	0,678	17,2	200

Berücksichtigt wurden die spezifische Ozondosis $0,7^{14}$ und das molare Verhältnis $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ bei 0,3, 0,5 und 1,0. Bei den Proben wurden Flaschen mit Kläranlagenablauf+ O_3 + H_2O_2 (0,7 g O_3 / g DOC) und Flaschen nur mit Kläranlagenablauf+ H_2O_2 (anstelle der O_3 -Stammlösung wurde deionisiertes Wasser dosiert) vorbereitet. Damit wurde überprüft, ob Unterschiede in dem Kontext bei dem Spurenstoffabbau bzw. der Bromatbildung beobachtet werden können. Wasserstoffperoxid wurde vor der Ozonzugabe immer zum vorgelegten Ablauf dosiert. Nach der Zugabe der O_3 -Stammlösung wurden die Flaschen verschlossen, kurz geschwenkt und eine Stunde stehen gelassen. Anschließend wurden die Proben bis zur Analyse im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt.

¹⁴ Bei der Probe A(2) ergab sich die spezifisch Ozondosis von 0,96 (g O_3 / g DOC), da ein DOC von 6,0 mg/L angenommen wurde. Der korrekte DOC der Probe wurde erst nach den Versuchen gemessen (DOC = 4,4 mg/L).

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Resultate der Ozon- und OH-Radikalexposition

Die Ozonexposition und die OH-Radikalexposition geben Aufschlüsse über das Verhalten von Ozon im untersuchten Kläranlagenablauf. Zusätzlich können diese Parameter zur Vorhersage der Eliminationseffizienz von Spurenstoffen herangezogen werden (Lee et al., 2013), worauf in Kapitel 5.2 näher eingegangen wird. Im Zuge des vorliegenden Kapitels werden die Resultate der Versuche präsentiert und mit Ergebnissen aus früheren Studien verglichen, um somit erste Abschätzungen zur Eignung einer Ozonung der untersuchten Kläranlagenabläufe abzugeben.

5.1.1 Betrachtung und Bewertung der erhobenen Daten

Für den kommunalen *Kläranlagenablauf A* wurden zur Bestimmung der O₃-Exposition und OH-Radikalexposition vier Versuchsdurchläufe (jeweils im Duplikat), zwei im Juli und zwei im September, durchgeführt. Die verwendeten Kläranlagenabläufe A(1) vom 11.07.2016, A(3) vom 12.09.2016 und A(4) vom 26.09.2016 unterschieden sich, bezogen auf die DOC-Konzentration, mäßig von einander (siehe Tabelle 7). Während beim Ablauf A(2) der niedrige Wert darauf zurückzuführen ist, dass die Probe bei Regenwetter entnommen wurde, ist der hohe Wert bei Probe A(1b) ungewöhnlich, da die Probe A(2) am selben Tag mit Probe A(1) entnommen wurde, lediglich in zwei unterschiedlichen Kanistern abgefüllt. Ein möglicher Grund hierfür könnten Verunreinigungen im Kanister gewesen sein. Bezüglich den pH-Werten der Proben siehe Tabelle 1, Kapitel 4.1.2. Mit dem *Kläranlagenablauf B* wurden zwei Versuche (jeweils im Duplikat) im September durchgeführt. Für die Versuche wurde lediglich eine Ablaufprobe B(1)¹⁵ vom 14.09.2016 verwendet. Die DOC-Konzentration betrug 4,6 mg/L und der pH-Wert lag mit $7,7 \pm 0,2$ etwas höher als beim *Kläranlagenablauf A* (siehe Tabelle 1). Die gewählte spezifische Ozondosis (g O₃ / g DOC) lag bei allen Versuchen zwischen 0,49 und 1,54 g O₃ / g DOC. Die Ergebnisse der O₃-Exposition und OH-Radikalexposition, sowie die dazugehörigen spezifischen Ozondosen, sind in Tabelle 7 dargestellt.

Am deutlichsten geht aus Tabelle 7 hervor, dass der Ozonschluck bei niedrigen spezifischen Ozondosen am höchsten ist. Der Ozonschluck bezeichnet in dieser Arbeit den Ozonabbau in %, der in den ersten 10 Sekunden stattfindet. Schumacher (2005) als auch Hübner et al. (2015) bezeichnen demgegenüber die Ozonzehrung in den ersten 20 Sekunden als *instantaneous ozone demand (IOD)*. Beim *Kläranlagenablauf A und B* beträgt der Ozonschluck bei den spezifischen Ozondosen 0,5 bis 0,7 g O₃ / g DOC zwischen 85 und 95 %. Dahingegen werden lediglich bei spezifischen Ozondosen über 1,4 g O₃ / g DOC knapp über die Hälfte des Ozons in den ersten 10 Sekunden gezehrt. Diese Charakteristik, dass sich die Ozonzehrung durch die Erhöhung der Ozonstartkonzentration verringert, wird auch von Nöthe (2009) beschrieben.

¹⁵ Bei den Proben B(1a) und B(1b) (siehe Tabelle 7) handelt es sich um den gleichen Kläranlagenablauf aus demselben Kanister. Die Bezeichnung wurde zur besseren Nachvollziehbarkeit gewählt, weil mit den Proben zwei Dispenser-Versuche durchgeführt wurden.

Tabelle 7: Ozonschluck, Ozon- und Hydroxylradikalexposition bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen

Kläranlagenablauf*	DOC [mg/L]	g O ₃ / g DOC	O ₃ -Exposition [M*s]	·OH-Exposition [M*s]	Ozonschluck [%]
A(1b): 11.07.2016	8,4 (± 0,4)	0,99	0,007	-	55,5
		0,97	0,006	-	58,4
		0,96	0,004	-	60,5
A(1): 11.07.2016	7,2 (± 1)	0,54	0,003	2,40 x 10 ⁻¹⁰	90,3
		0,78	0,002	2,65 x 10 ⁻¹⁰	86,4
		1,2	0,003	4,32 x 10 ⁻¹⁰	69,8
A(2): 14.07.2016	4,4	0,64	0,001	2,39 x 10 ⁻¹⁰	90,2
		0,97	0,002	3,86 x 10 ⁻¹⁰	69,4
		1,51	0,005	6,00 x 10 ⁻¹⁰	55,5
A(3): 12.09.2016	6,5	0,54	0,002	2,21 x 10 ⁻¹⁰	96,1
		0,75	0,002	2,77 x 10 ⁻¹⁰	86,1
		1,11	0,004	3,85 x 10 ⁻¹⁰	74,2
A(4): 26.09.2016	7,5	0,52	0,005	9,36 x 10 ⁻¹¹	89,9
		0,7	0,004	1,94 x 10 ⁻¹⁰	87,3
		1,02	0,0025	3,50 x 10 ⁻¹⁰	84,5
B(1a): 14.09.2016	4,6	0,49	0,001	1,25 x 10 ⁻¹⁰	95,5
		0,66	0,001	1,5 x 10 ⁻¹⁰	91,2
		0,95	0,001	2,27 x 10 ⁻¹⁰	90,5
B(1b): 14.09.2016	4,6	0,5	0,0025	8,10 x 10 ⁻¹¹	90,4
		0,73	0,003	1,39 x 10 ⁻¹⁰	88,1
		1,04	0,003	2,57 x 10 ⁻¹⁰	76,5

*Das Datum in der Tabelle gibt den Tag der Entnahme der Ablaufprobe an. Versuche wurden an folgenden Tagen durchgeführt:

A(1b) 13., 14. und 15. Juli; A(1) 18. und 19. Juli; A(2) 20. Juli; A(3) 19. Sept.; A(4) 27. Sept.; B(1a) 20. September, und B(1b) 26. September.

Alle Werte, bis auf die des Kläranlagenablaufs A(1b), sind Mittelwerte (n=2).

Über die gemessene Abnahme der Ozonkonzentration über die Zeit, erhält man die Ozonzerfallskurve. Um verschiedene Ozonabbaukurven besser vergleichen zu können, wird die relative Abnahme des Ozons (c/c_0) aufgetragen (Zappatini und Götz, 2015). In den Abbildungen 4-6 werden die Ozonzerfallskurven, sowie die relativen pCBA-Abnahmen (c/c_0) der untersuchten Kläranlagenabläufe A und B, bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen dargestellt. Es ist erkennbar, dass die pCBA-Abnahme über die Zeit ziemlich parallel zur Ozonabnahme verläuft.

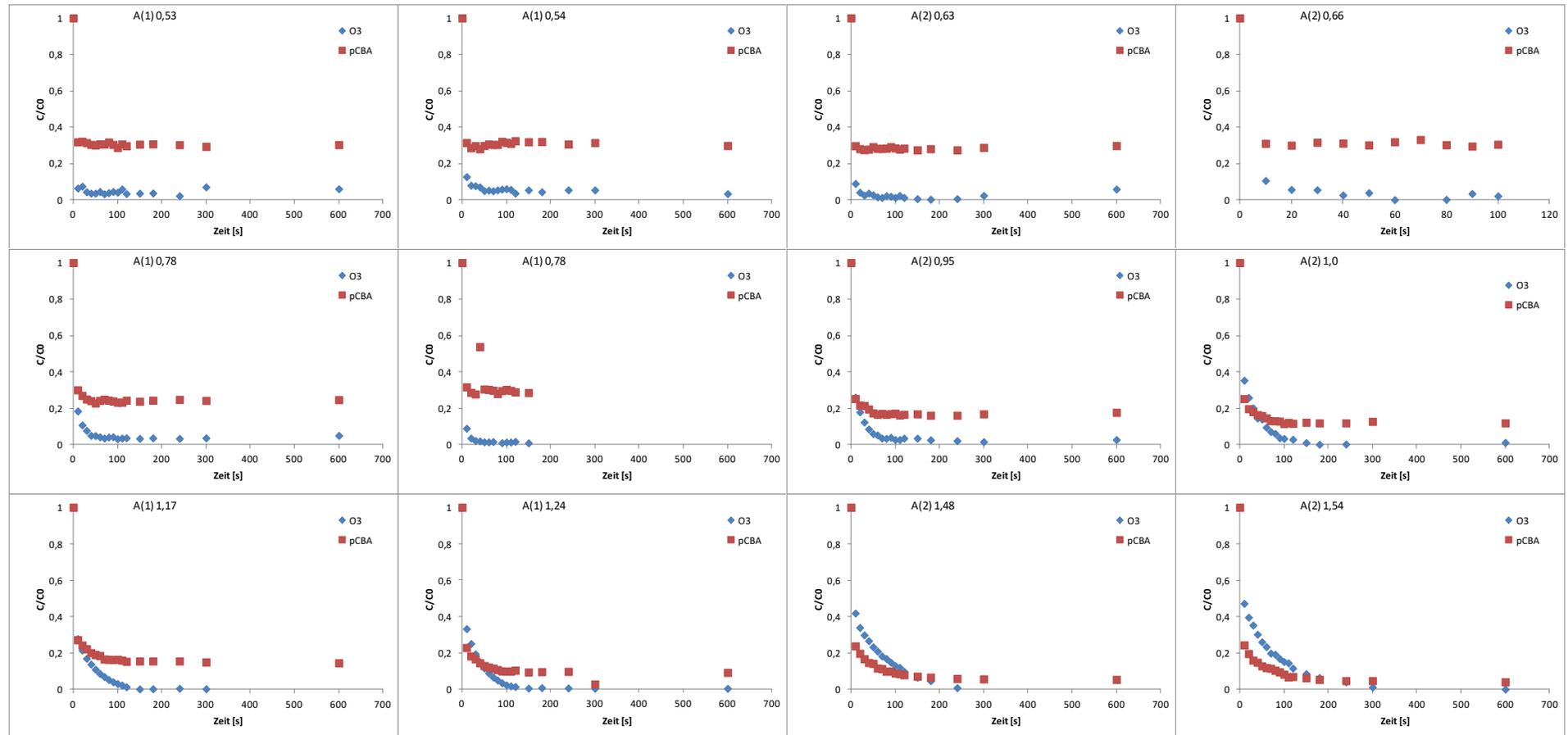


Abbildung 4: Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($g O_3 / g DOC$) der untersuchten Kläranlagenabläufe A(1) und A(2)

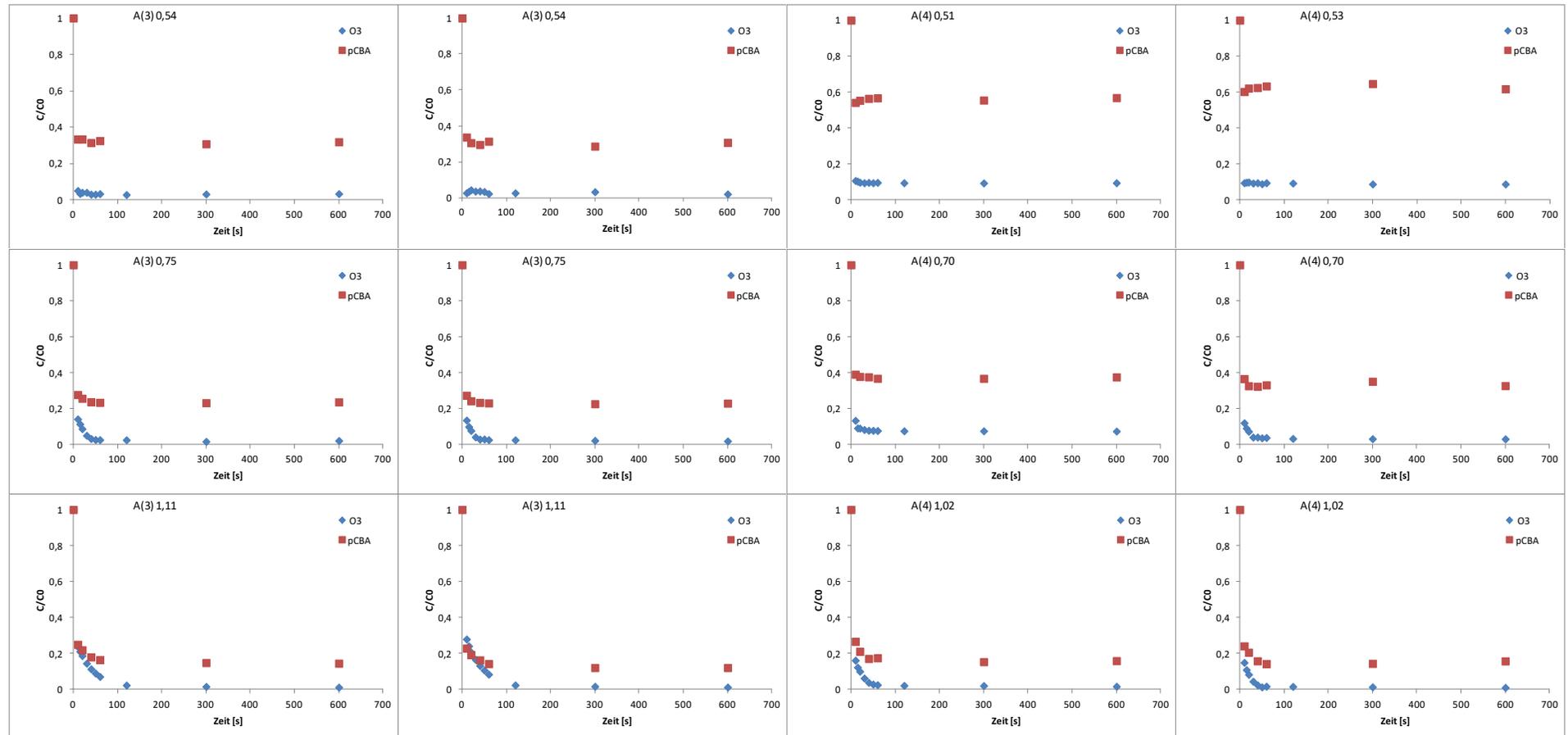


Abbildung 5: Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($g O_3 / g DOC$) der untersuchten Kläranlagenabläufe A(3) und A(4)

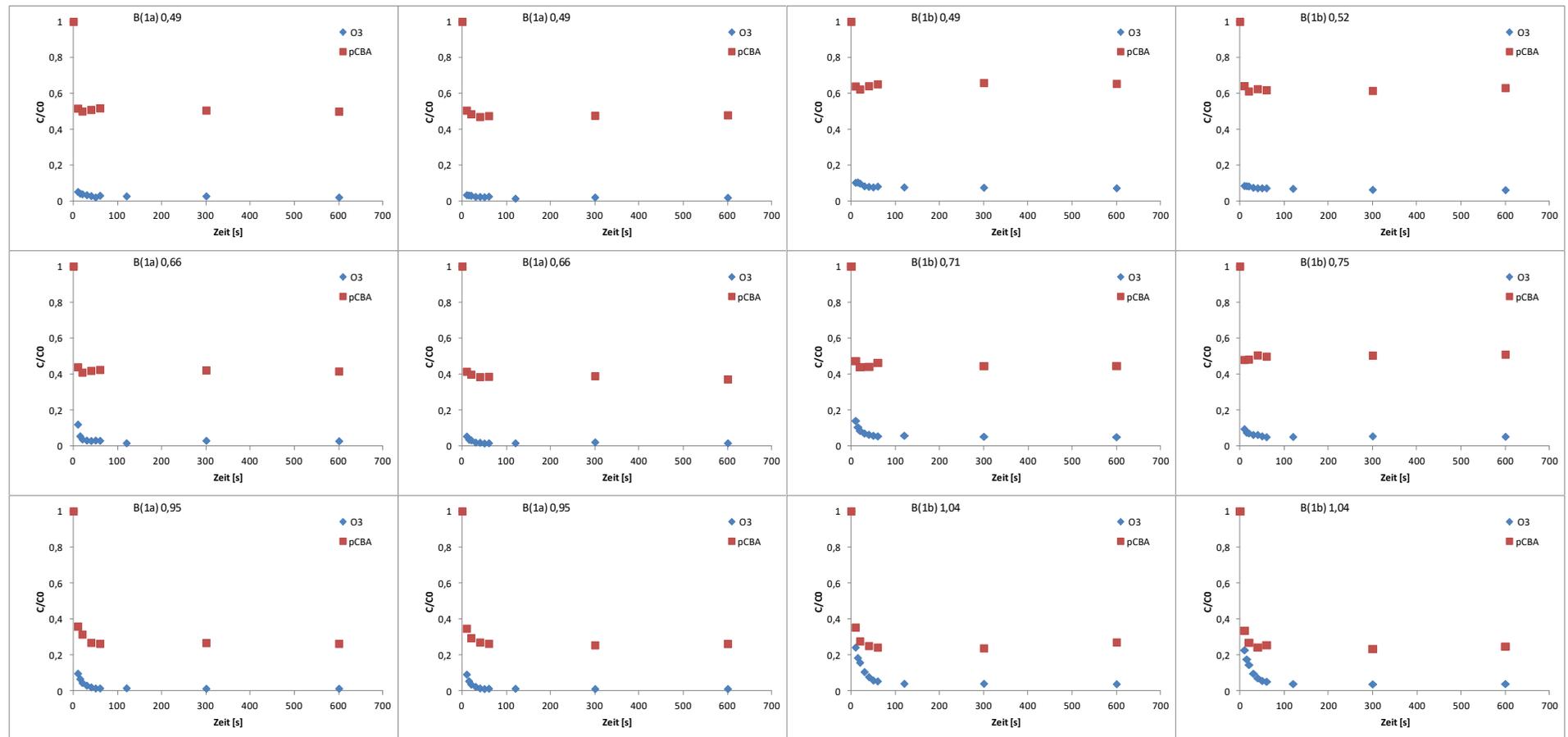


Abbildung 6: Ozonzerfallskurven und relative pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen ($g\ O_3 / g\ DOC$) der untersuchten Kläranlagenabläufe B(1a) und B(1b)

Bei spezifischen Ozondosen unter $0,7 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ lässt sich nach den ersten 10 Sekunden nur schwer eine abfallende Kurve erkennen, da (beinahe) die Grenze der Messgenauigkeit der angewendeten Quench-Batch-Methode¹⁶ erreicht ist. Die Messergebnisse schwanken dann sehr stark, siehe exemplarisch Abbildung 5, Ablauf A(3) und A(4) bei $0,5 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$. Lee et al. (2013) beschreibt ebenfalls, dass bei einer spezifischen Ozondosis $< 0,5 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ die Ozonexposition, mit der einfachen Quench-Batch-Methode, nicht akkurat bestimmbar ist, da fast das gesamte Ozon in den ersten 10 Sekunden gezehrt wird. Anschaulichere Abbaukurven bei den letztgenannten spezifischen Ozondosierungen, lassen sich über die Anwendung der *Stopped-Flow-Methode* (bzw. *Quench-Flow-Methode*) ermitteln (Lee et al., 2013), da es diese Technik ermöglicht, Zeitaufösungen von 2ms zu erreichen (Nöthe, 2009). Die repräsentativsten Zerfallskurven ergeben sich ab $1,0 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$, wie besonders gut bei A(1) 1,24, A(2) 1,48, und B(1b) 1,04 erkennbar ist. Über den Abbau der ozonrefraktären para-Chlorobenzoesäure (pCBA) lässt sich die Hydroxylradikalexposition berechnen (Elovitz und von Gunten, 1999), siehe dazu Formel (4-2) in Kapitel 4.3.4. Im nachfolgenden Kapitel 5.1.2 werden die, in Tabelle 7 bereits dargestellten, Expositionen mit Referenzdaten aus der Literatur verglichen und diskutiert.

5.1.2 Vergleich der Messergebnisse mit Referenzdaten aus der Literatur

Zum Vergleich der eigenen Resultate mit jenen aus der Literatur, wurde darauf geachtet, dass die Parameter und Charakteristiken der kommunalen Abläufe einander ähnlich waren. In einer von Lee et al. (2013) veröffentlichten Studie, wurden die Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen von 10 spezifischen, als unproblematisch erachteten, Kläranlagenabläufen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Studie dienten für die vorliegende Arbeit als Referenzwerte der Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen, in Abbildung 7 als graue Hintergrundfläche dargestellt. Als zusätzlicher Vergleich wurden Daten einer Studie von Hollender et al. (2009) verwendet, da die Charakteristik des Kläranlagenablaufes, dem der in dieser Arbeit untersuchten Abläufe sehr ähnlich war ($\text{DOC} = 5,2 \pm 0,6 \text{ mg/L}$, $\text{NO}_2\text{-N} = 0,05 \text{ mg/L}$, $\text{pH-Wert} = 7$). Abläufe bei welchen die Erträge der O_3 -Exposition und Hydroxylradikalexposition ähnlich der Referenzdaten sind, sind ein erstes Indiz dafür, dass der Ablauf möglicherweise für eine Anwendung der Ozonung geeignet ist (Schindler Wildhaber et al., 2015). Treten im Vergleich zu den Referenzwerten signifikante Abweichungen auf, weist dies eventuell auf andere ozonzehrende Inhaltsstoffe in der Wassermatrix hin. Höhere Ozondosierungen könnten dadurch notwendig sein, was wiederum potenziell zu einer erhöhten Bildung von Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten führen kann (Wunderlin et al., 2015). In dem letztgenannten Fall sind vertiefte Abklärungen zur Eignung einer Ozonung notwendig.

¹⁶ Quench-Batch-Methode: Zur Verfolgung langsamer Reaktionen, wobei die Reaktion über das Quenchen („quenchen“ engl. löschen bzw. abschrecken) mit Indigotrisulfonat abrupt gestoppt wird (Nöthe, 2009) (siehe Kapitel 4.3.1).

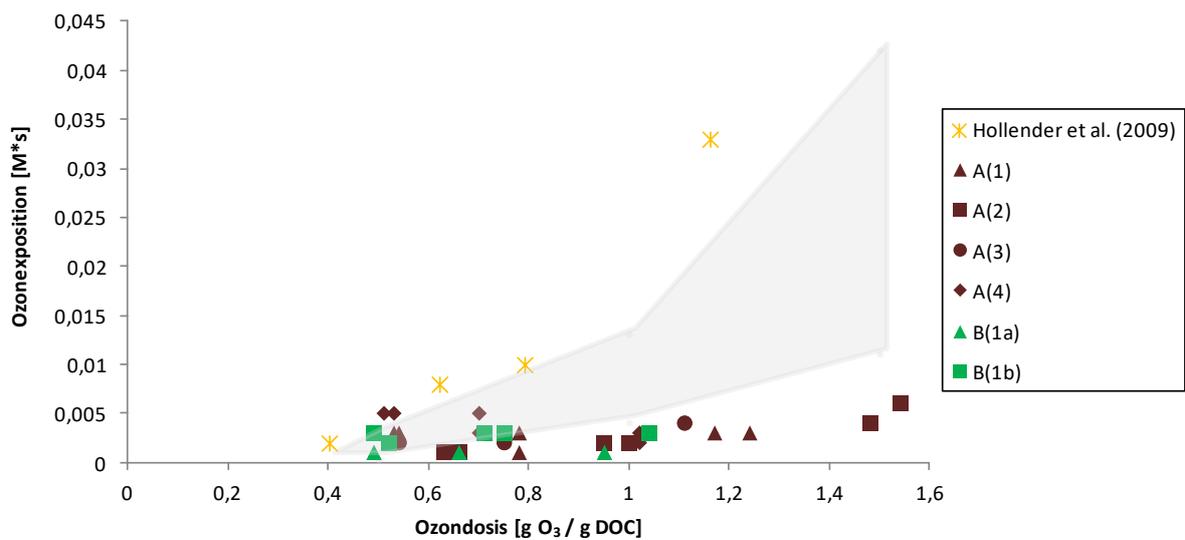


Abbildung 7: O_3 -Exposition bei verschiedenen spezifischen Ozondosen - Referenzdaten: Lee et al. (2013) als grauer Hintergrund dargestellt, und Hollender et al. (2009)

In Abbildung 7 ist sehr gut erkennbar, dass die Ozonexpositionen bei niedrigen spezifischen Ozondosen im Referenzbereich liegen. Ein aufsteigender Trend der O_3 -Exposition ist aber bei der Erhöhung der spezifischen Ozondosis nicht erkennbar und die Werte bleiben unter denen der Referenz. Bei A(4) ist sogar eine Abnahme der Exposition abzulesen. Die Werte von Hollender et al. (2009) liegen zwar außerhalb der grauen Fläche, eine Zunahme der O_3 -Exposition mit steigender spezifischer Ozondosis ist jedoch ersichtlich. Die Ergebnisse lassen zwei Schlussfolgerungen zu: Entweder die Messergebnisse sind ungenau, und die Versuche sollten wiederholt werden, oder die untersuchten Kläranlagenabläufe sind für eine Ozonung möglicherweise nicht geeignet. Die Annahme der ersten Schlussfolgerung ist eher zutreffend, und nachfolgende Erklärungen sprechen ebenfalls dafür.

Im Zuge einer Studie von Schindler Wildhaber et al. (2015) wurden die O_3 -Expositionen von zwei Kläranlagenabläufen gemessen, wobei die Charakteristik der Abläufe, jener der für diese Diplomarbeit verwendeten, sehr ähnlich waren. Schindlers Wildhabers Ergebnisse liegen exakt im Referenzbereich und die O_3 -Exposition nimmt mit zunehmender spezifischer Ozondosis zu. Anders als bei der O_3 -Exposition, liegen die Werte der berechneten Hydroxylradikalexposition im Referenzbereich, siehe Abbildung 8.

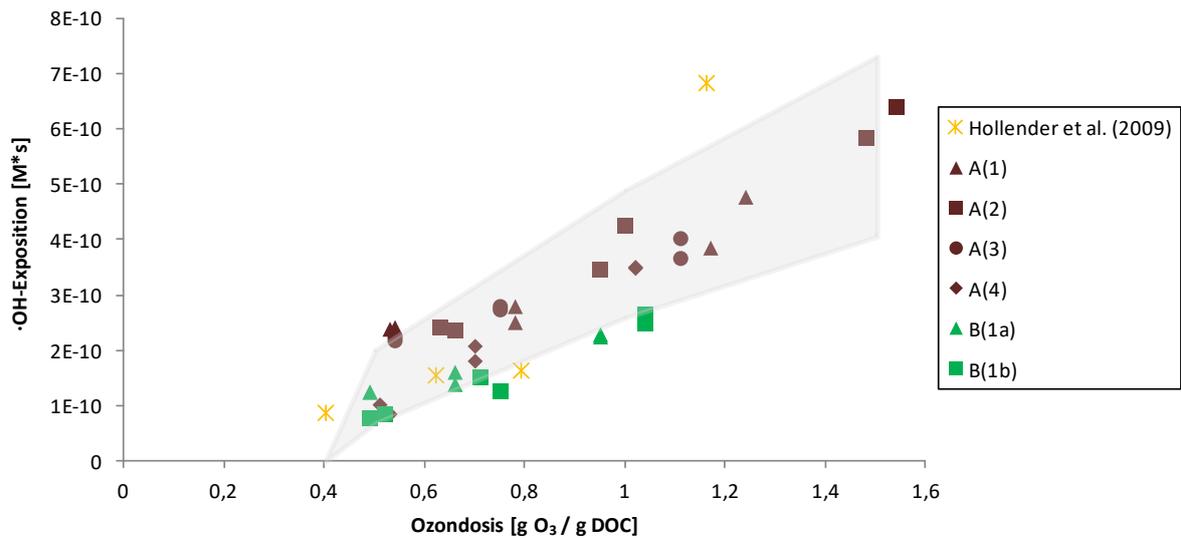


Abbildung 8: Hydroxylradikalexposition bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen - Referenzdaten: Lee et al. (2013), graue Hintergrundfläche, und Hollender et al. (2009)

Die Ergebnisse der Berechnungen stärken die vorhin erwähnte Annahme, dass bei der O_3 -Exposition eventuell Messungenauigkeiten vorliegen, und diese Versuche daher wiederholt werden sollten. Viel wichtiger ist jedoch, dass ein Trend erkennbar ist: die OH-Radikalexpositionen nehmen mit der spezifischen Ozondosis linear zu und fast alle Werte liegen im Referenzbereich. Die Resultate der berechneten OH-Radikalexpositionen sprechen somit für die Eignung einer Ozonung der Kläranlagenabläufe A und B.

Kommentar zu den Werten der O_3 -Exposition und mögliche Gründe weshalb sie außerhalb der Referenz liegen:

Wie in Kapitel 4.3.4 erläutert, wurde für die Dispenserversuche die Indigo-Menge, welche in den kleinen Vials vorgelegt wurde, von 3-5 mL gewählt. Bedeutet: 3-5 mL Indigo-Reagenzlösung (R4) + 5 mL der Ozonstammlösung (über den Dispenser zugeführt) = gesamt Volumen der Probe im kleinen Vial 8 mL bzw. 10 mL. Es wurde angenommen, dass durch eine geringere Zugabe von (R4) bessere Messergebnisse erzielt werden können. Überlegung: da das Ozon in der Flasche mit dem Dispenseraufsatz nach 10 Sekunden schon fast vollständig gezerzt ist, könnten bei einer geringeren Indigo-Menge, bei niedrigen spezifischen Ozondosen eventuell bessere Messergebnisse am Fotometer erzielt werden. Zusätzlich war die Vorlage der Indigomenge bei 5 mL bequemer, da statt mit einer Glaspipette mit einer manuellen Milliliterpipette gearbeitet werden konnte. Nachdem alle Daten am Ende der Laborversuche überprüft wurden, ergibt sich die Vermutung, dass doch höhere Indigo-Mengen zu besseren Messergebnissen führen könnten – z.B. 8-10 mL (R4) + 5 mL Ozonstammlösung. Diese Vermutung steht eigentlich im Widerspruch mit der Empfehlung, dass eine geringe Indigomenge vorgelegt werden sollte, damit eine nahezu vollständige Entfärbung ermöglicht wird. Die nahezu vollständige Entfärbung wiederum, sollte theoretisch zu genaueren Ergebnissen führen. Nachfolgende wird der Hintergrund dieser Annahme erklärt. Am 13., 14. und 15. Juli 2016 wurden im Zuge der ersten Testversuche unterschiedliche Indigo-Mengen eingesetzt. Dabei zeigte sich, dass bei einer spezifischen Ozondosis von 1,0 g O_3 / g DOC und der Indigo-Menge von 8 mL eine Ozonexposition von 0,007 $M*s$ gemessen bzw. berechnet wurde, wobei dieses Ergebnis im Referenzbereich wäre.

Bei einer Indigo-Menge von 7 mL war die Ozonexposition 0,006 M*s und bei der Indigo-Menge von 5 mL bei 0,004 M*s. Der verwendete *Kläranlagenablauf A* stammte vom 11.07.2016, jedoch vom zweiten Kanister (A(1b), DOC=8,4 mg/L). Um diese Hypothese, bzw. Vermutung zu bestätigen, wären zusätzlich Versuche notwendig. Ebenfalls sollte beobachtet werden wie sich die Ergebnisse bei verschiedenen spezifischen Ozondosen verhalten. Abschließend wird in Abbildung 9 die O₃-Exposition bei den spezifischen Ozondosen 0,5, 0,7 und 1,0 g O₃ / g DOC dargestellt. Für die Abbildung 9 wurden die Resultate dargestellt bei welchen ein ansteigender Trend zu beobachten war, und es zeigt auf, dass durch eine gezielte Auswahl alle Daten im Referenzbereich liegen.

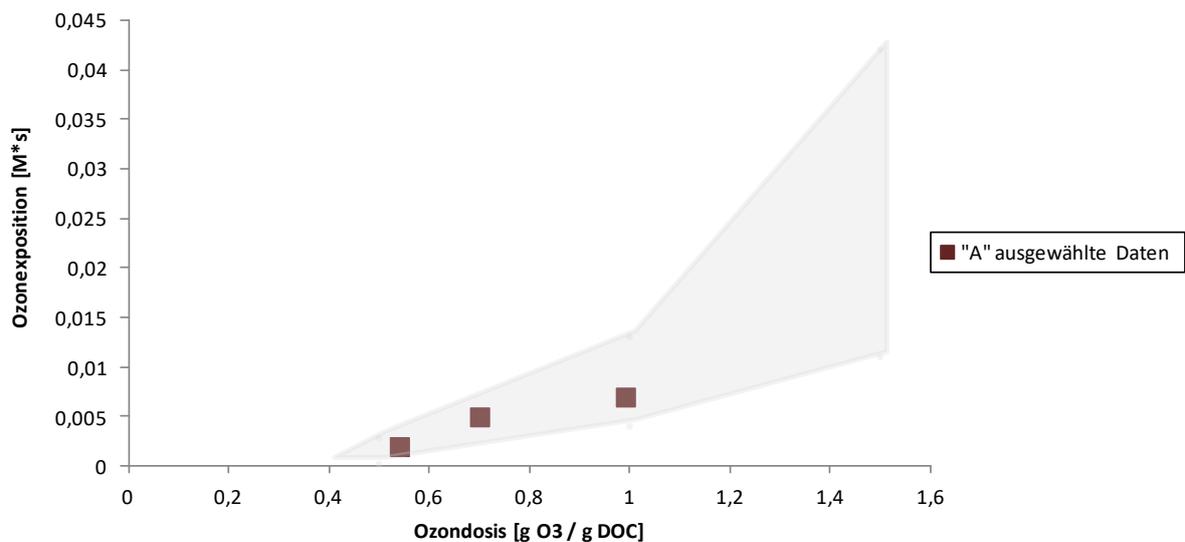


Abbildung 9: Ozonexposition bei verschiedenen spez. O₃-Dosen - ausschließlich die ausgewählten Daten der Versuche mit dem Kläranlagenablauf A (A(1b) und A(1-4)) wurden verwendet – Referenzdaten: Lee et al. (2013) als grauer Hintergrund dargestellt.

5.2 Abbau der untersuchten Indikatorsubstanzen

Zur Bestimmung des Spurenstoffabbaus wurden vier Versuche durchgeführt. Ein Versuch am 13. Juli 2016 mit dem Ablaufproben A(1b) vom 11.07.2016, und drei am 20. Juli 2016 mit den Ablaufproben A(1) vom 11.07.2016, A(2) und B(0) vom 14.07.2016¹⁷. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Resultate der Batch-Tests dargestellt.

5.2.1 Spurenstoffabbau bei verschiedenen spezifischen O₃-Dosierungen

Um den Spurenstoffabbau bei unterschiedlichen Ozondosen zu messen, wurden die in Tabelle 8 angegebenen spezifischen Ozondosierungen (g O₃ / g DOC) für die Abläufe A(1)-B(0) untersucht. In Tabelle 8 sind die tatsächlichen spezifischen Ozondosierungen und die wichtigsten Daten der Versuchsdurchführung dargestellt. Die Konzentrationen des DOC und des NO₂-N wurden bei den Abläufen vor der Verdünnung mit der O₃-Stammlösung gemessen.

¹⁷ Die Batch-Tests für die Abläufe A(1), A(2) und B(0) erfolgten parallel zum „H₂O₂-Batch-Test“.

Tabelle 8: Zusammenfassung der Daten für den Batch-Test

Ablauf	spez. O ₃ -Dosis [g O ₃ / g DOC]	Vol. Fl. [mL]	DOC [mg/L]	NO ₂ -N [mg/L]	O ₃ -Stamml. ^{a)} [mg/L]	Vol. O ₃ -St. ^{b)} [mL]
A(1b)	0,43	50	8,4	0,1	40 ± 2	4,5
	0,67	50	8,4	0,1	40 ± 2	6,5
	1,08	50	8,4	0,1	40 ± 2	9,5
	1,38	50	8,4	0,1	40 ± 2	11,5
A(1)	0,50	200	7,1	0,1	45 ± 2	16
	0,74	200	7,1	0,1	45 ± 2	22
	1,16	200	7,1	0,1	45 ± 2	32
A(2)	0,69	200	4,4	0,1	45 ± 2	14
	0,96	200	4,4	0,1	45 ± 2	18,5
	1,35	200	4,4	0,1	45 ± 2	24,5
B (0)	0,50	200	4	0	45 ± 2	8,5
	0,72	200	4	0	45 ± 2	12
	1,01	200	4	0	45 ± 2	16,5

^{a)} Konzentration der O₃-Stammlösung

^{b)} Volumen der zugeführten O₃-Stammlösung

Für den Ablauf A(1b) wurde eine 50 mL Flasche verwendet, wobei dem vorgelegten Ablauf (45,5 mL), 4,5 mL der O₃-Stammlösung zugegeben wurden. Die spezifischen Ozondosierungen sind immer nahe den Soll-Werten (0,5, 0,7, 1,0, 1,2) mit einer maximalen Abweichung von ± 0,08. Lediglich bei drei Werten ist die Abweichung höher: statt 1,2 bei A(1b) 1,38, statt 1,0 bei A(1) 1,16 und bei A(2) konnten die Daten bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 nicht ermittelt werden, dafür jedoch bei 1,35 g O₃ / g DOC.

In Abbildung 10 ist die prozentuelle Elimination der untersuchten Spurenstoffe für die Kläranlagenabläufe A und B abgebildet, wobei zur besseren Lesbarkeit, bei der spezifischen Ozondosis auf eine Komastelle gerundet wurde. Die Elimination von Sulfamethoxazol wird in Abbildung 10 wegen Analyseschwierigkeiten nicht dargestellt, und aus diesem Grund auch nachfolgend nicht mehr diskutiert. Eine Elimination von Carbamazepin und Diclofenac von mehr als 90% konnte schon bei spezifischen Ozondosierungen von ca. 0,45 g O₃ / g DOC gemessen werden. Bei allen untersuchten Abläufen, waren bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 bereits > 80% abgebaut. Diese Ergebnisse stimmen auch mit den Daten von früheren Untersuchungen (Hollender et al., 2009; Lee et al., 2013; Schaar, 2016) überein. Bei Metoprolol ist bei den Abläufen A(1b) und A(1) sehr gut erkennbar, dass eine Elimination von > 80% ab einer spezifischen Ozondosis von 0,6-0,7 erreicht wird. Beim Ablauf B(0) wird diese Elimination (d.h. >80%) bereits bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 erreicht. Bezafibrat reagiert ähnlich wie Metoprolol. Die Abbauleistung steigt mit der zugeführten Ozonmenge linear an. Ab einer spezifischen Ozondosis von 0,7 sind in etwa 80% eliminiert, wobei diese Resultate bei allen vier Ablaufproben zu treffen. Die charakteristische Abbauleistung der drei Spurenstoffe Benzotriazol, Acesulfam-K und Ibuprofen, weist Ähnlichkeiten auf, obwohl Ibuprofen den zwei erstgenannten Spurenstoffen gegenüber eine niedrige O₃-Reaktivität aufweist (siehe Tabelle 9). Bei den drei letztgenannten Spurenstoffen, ist zumindest beim Ablauf A eine Elimination von > 80% erst ab einer spezifischen Ozondosis von 1,0 messbar. Bei den Proben A(1), A(2) und B(0) war Ibuprofen¹⁸

¹⁸ Ibuprofen ist biologisch leicht abbaubar und wird zum Großteil auch schon bei der zweiten biologischen Reinigung in der Kläranlage abgebaut (Hollender et al., 2009).

messtechnisch nicht nachweisbar. Zusammenfassend zeigt sich, dass bei allen untersuchten Spurenstoffen sehr gute Abbauraten (d.h. >80%) bei spezifischen Ozondosen zwischen 0,6-1,0 g O₃ / g DOC erzielt werden.

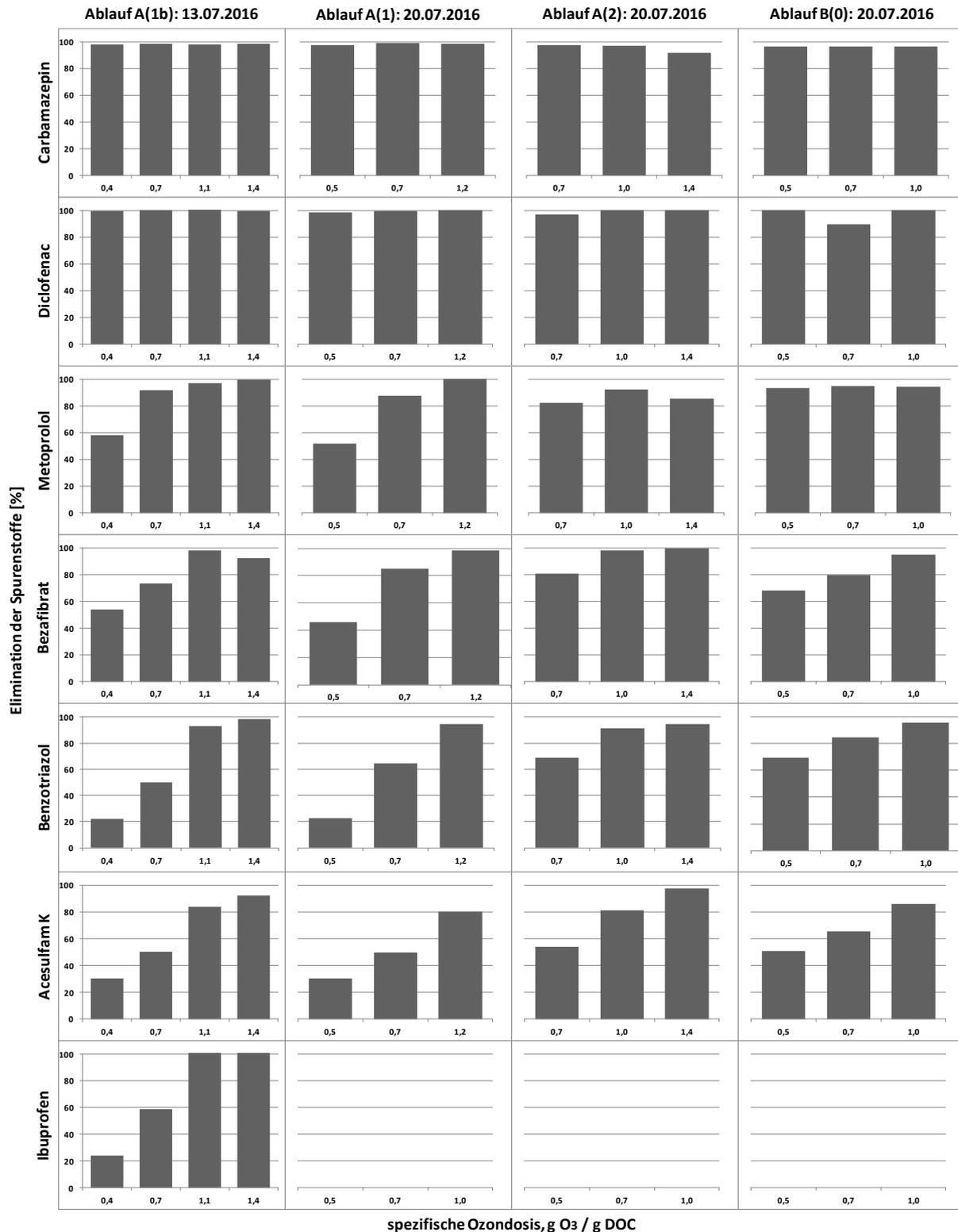


Abbildung 10: Elimination der Spurenstoffe in % bei verschiedenen Ozondosierungen

5.2.2 Modell zur Vorhersage der Elimination von Spurenstoffen

Nach von Gunten (2003) kann die Elimination eines Stoffes mittels Ozon mathematisch mit der nachfolgenden Gleichung (5-1) berechnet werden:

$$\ln \frac{C_i}{C_{i,0}} = -k_{O_3,i} \int [O_3] \cdot dt - k_{OH,i} \cdot \int [OH] \cdot dt \quad (5-1)$$

C_i	Konzentration des Stoffes i [$\mu\text{g/L}$]
t	Zeit [s]
$k_{O_3,i}$	Reaktionskonstante des Stoffes i mit Ozon [$\text{L}/(\text{mg O}_3 \cdot \text{s})$]
$k_{OH,i}$	Reaktionskonstante des Stoffes i mit OH-Radikalen [$\text{L}/(\text{mg} \cdot \text{OH} \cdot \text{s})$]
O_3	Konzentration von Ozon [$\text{mg O}_3/\text{L}$]
OH	Konzentration von OH-Radikalen [$\text{mg O}_3/\text{L}$]

Wie aus der Gleichung (5-1) abgelesen werden kann, sind die Reaktionskonstanten des jeweiligen Spurenstoffes, und die Ozon- und Hydroxylradikalexposition für die Berechnung notwendig. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten sind bereits von vielen Spurenstoffen bekannt, und können in der Literatur nachgeschlagen werden (Huber et al., 2003). Die Oxidationsexpositionen sind stark von den Wasserqualitätsparametern abhängig, und sind für jeden Kläranlagenablauf individuell zu bestimmen (Hübner et al., 2013). In Tabelle 9 sind die Reaktionskonstanten, der in dieser Arbeit untersuchten Spurenstoffe, dargestellt und die bestimmten Oxidationsexpositionen finden sich in Kapitel 5.1.1, Tabelle 7.

Tabelle 9: Reaktionskonstanten der ausgewählten Spurenstoffe, und der Tracersubstanz pCBA

Spurenstoff	O ₃ -Reaktiv.	k _{O₃} [M ⁻¹ s ⁻¹]	k _{OH} [M ⁻¹ s ⁻¹]	Stoffgruppe	Quelle:
Diclofenac	hoch	1 x 10 ⁶	7,5 x 10 ⁹	Analgesikum	Huber et al. (2003)
Carbamazepin	hoch	3 x 10 ⁵	8,8 x 10 ⁹	Anti-Epileptikum	Huber et al. (2003)
Sulfamethoxazol	hoch	5,7 x 10 ⁵	5,5 x 10 ⁹	Antibiotikum	Huber et al. (2003)
Metoprolol	moderat	4 x 10 ⁴	7,3 x 10 ⁹	-	Benner et al. (2008)
Bezafibrat	moderat	590	7,4 x 10 ⁹	Lipidsenker	Huber et al. (2003)
Benzotriazol	moderat	230	9,9 x 10 ⁹	-	Leitner und Roshani (2010)
Acesulfam K	moderat	88	4,5 x 10 ⁹	Süßstoff	Kaiser et al. (2013)
Ibuprofen	niedrig	9,6	7,4 x 10 ⁹	Analgesikum	Huber et al. (2003)
pCBA	niedrig	0,15	5,2 x 10 ⁹	-	Yao und Haag (1991)

Für die Berechnung des Spurenstoffabbaus wurden die repräsentativsten Oxidationsexpositionen der Proben A(3) und A(4), bei den spezifischen Ozondosen 0,54 [A(3)], 0,7 [A(4)] und 1,11 [A(3)] gewählt. Der gemessenen Elimination der Spurenstoffe der Probe A(1b)¹⁹ wurden die berechneten Eliminationen (siehe Formel (5-1)) gegenübergestellt. Für die Spurenstoffe Carbamazepin, Diclofenac und Metoprolol wurde bei allen drei spezifischen Ozondosierungen eine vollständige Elimination von 100% berechnet. Die gemessenen Werte lagen bei Carbamazepin und Diclofenac zwischen 98-100% und bei Metoprolol zwischen 58-97%. Nach Lee et al. (2013) ist die effiziente Elimination von

¹⁹ Die spezifischen Ozondosen beim Batch-Test A(1b): 0,43, 0,67, 1,08.

Carbamazepin und Diclofenac auf die hohe Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{O_3} (siehe Tabelle 9) zurückzuführen. Metoprolol reagiert ebenfalls rasch mit Ozon, die O_3 -Reaktivität ist jedoch gegenüber Carbamazepin und Diclofenac moderater, und somit sind für eine nahezu vollständige Elimination auch etwas höhere Ozondosen notwendig. Für Bezafibrat wurde die Elimination zwischen 94-99%, für Benzotriazol zwischen 93-99%, für Acesulfam K zwischen 69-87% und für Ibuprofen zwischen 81-94% berechnet. Die tatsächlich gemessenen Werte lagen bei Bezafibrat zwischen 54-98%, bei Benzotriazol zwischen 22-93%, bei Acesulfam K bei 30-84% und bei Ibuprofen zwischen 24-100%²⁰. Abbildung 11 stellt die Gegenüberstellung der vorhergesagten/berechneten und der tatsächlich gemessenen Eliminationsleistung grafisch dar.

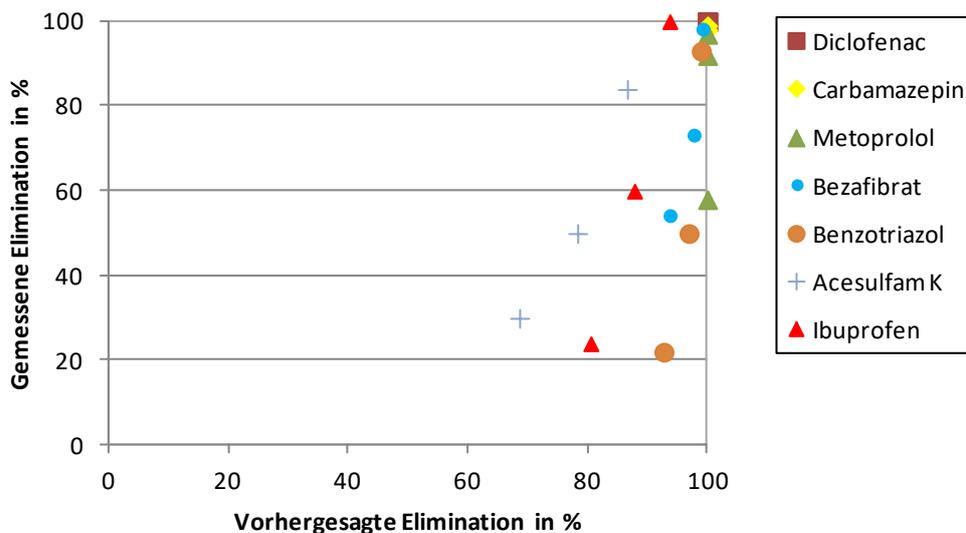


Abbildung 11: Vergleich der gemessenen und berechneten Eliminationsleistung

Die berechneten- vs. gemessenen Werte waren bei den Spurenstoffen gleich, welche eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen (Diclofenac und Carbamazepin). Bei den moderat reagierenden Spurenstoffen mit Ozon (siehe Tabelle 9), wird eine höhere Elimination, gegenüber den Messwerten, bei niedrigen spezifischen Ozondosen berechnet. Mit steigender Ozonmenge nähern sich die Ergebnisse der Berechnung, denen der Messwerte. Die Vorhersage der Spurenstoffelimination, könnte vor allem bei Stoffen, welche moderat mit Ozon reagieren (z.B. Bezafibrat und Benzotriazol) für Vorhersagen zweckdienlich sein, da Stoffe, welche eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen (z.B. Diclofenac), in der Regel schon bei geringen Ozonmengen fast vollständig abgebaut werden. Für exakte Resultate der Elimination sollte aber auf die Messung nicht verzichtet werden. In den Studien von Schindler Wildhaber et al. (2015) und Lee et al. (2013) stimmen die vorhergesagten- mit den gemessenen Eliminationen bei allen ausgewählten Spurenstoffen gut überein. Diese ausgezeichneten Parallelen konnten im Zuge der vorliegenden Arbeit nicht erzielt werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen, dass für bestimmte Spurenstoffe die Vorhersage der Elimination gut berechnet werden kann, die Anwendung jedoch nicht bei allen Spurenstoffen dieselbe Genauigkeit aufweist. Abweichungen von 30-60% zwischen

²⁰ Erläuterung: Zwischen 24-100% bedeutet, dass bei der spezifischen Ozondosis von ca. 0,5 24% des Spurenstoffs abgebaut wurden und 100% bei der spezifischen Ozondosis von ca. 1,10; die Eliminationsrate bei ca. 0,7 g O₃ / g DOC liegt somit zwischen den Werten.

Vorhersage und Berechnung sind möglich, siehe Benzotriazol, Acesulfam K und Ibuprofen in Abbildung 11. Hollender et al. (2009) beobachtete in ihrer Studie, dass die Vorhersage der Elimination, von, mit Ozon hochreaktiven Spurenstoffen (Carbamazepin, Diclofenac), exzellent funktioniert. Abweichungen von vorhergesagter- und berechneter Elimination, sind vor allem bei Spurenstoffen beobachtet worden, welche eine niedrige Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen. Wie auch in der vorliegenden Arbeit beobachtet wurde, sind dies vor allem Stoffe die vorwiegend über Hydroxylradikale abgebaut werden, wie z.B. Ibuprofen (Hollender et al., 2009). Als mögliche Ursache für die Abweichung der Messwerte gegenüber den berechneten Werten, nennt Hollender et al. (2009) ein nicht ideal hydraulisches Verhalten, das dazu führt, dass Ozon- und Hydroxylradikale nicht mit allen Spurenstoffen in Kontakt kommen und daher nicht oxidiert werden. Abgesehen von der schlechten Durchmischung könnte auch die Sorption von Spurenstoffen an andere Partikeln und Kolloiden die Oxidation verhindern (Hollender et al., 2009; Huber et al., 2005). Ein zusätzlicher Grund könnte der sein, dass man bei der Berechnung davon ausgeht, dass alle Ozonmoleküle und Hydroxylradikale mit den betrachteten Spurenstoffen reagieren, dies in der Realität aber nicht zutrifft.

5.3 Oxidationsnebenprodukte

Bromat ist ein Oxidationsnebenprodukt, das bei der Ozonung von Abwässern entstehen kann. Bromat ist potenziell kanzerogen, und entsteht im Verlauf der Ozonung bei bromidhaltigen Abwässern (von Gunten, 2003; Von Sonntag und von Gunten, 2012). Aufmerksamkeit gilt der Bromatbildung auch deshalb, weil Bromat in Flüssen und unter aeroben Uferfiltrationsbedingungen nicht degradiert (Schindler Wildhaber et al., 2015). Mit der Trinkwasserverordnung ist ein Grenzwert von 10 µg/L (BGBl. II Nr. 304/2001) seit 2008 gesetzlich geregelt²¹. Auch die WHO (2011) gibt für Trinkwasser diesen Grenzwert vor. Der PNEC-Wert²² von Bromat liegt bei 3 mg/L (Abegglen und Siegrist, 2012). In Tabelle 10 sind die Bromid- und Bromatkonzentrationen, sowie der Bromatertrag bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen der untersuchten Abläufe dargestellt. Die Bromidkonzentrationen des Kläranlagenablaufs A sind mit > 230 µg/L doppelt so hoch wie beim Ablauf B. Der DOC der beiden Proben A(1b) und A(1) lag zwischen 7,1 und 8,4mg/L. Die Probe A(2) wurde, wie bereits erwähnt, bei Regenwetter entnommen, und daher lag der DOC, ähnlich dem Ablauf B(0), bei 4,2 ± 0,2 mg/L. Die Bromidkonzentration war beim Ablauf A(2) mit 94 µg/L ebenfalls niedriger. Im Fall der untersuchten Abläufe korreliert die DOC-Konzentration mit den Bromidkonzentrationen. Die hohe Bromidkonzentration und der hohe DOC-Wert beim Ablauf A(1b) führen dazu, dass sich bei einer spezifischen Ozondosis von > 1,0 g O₃ /g DOC ein Bromatertrag > 20-35 % ergibt. Bei den anderen Ablaufproben steigt der Bromatertrag auch bei spezifischen Ozondosen > 1,2 g O₃ / g DOC nicht über 12 %.

²¹ Von 01.01.2003 bis 31.12.2007 war der Grenzwert von 0,025 mg/L Bromat verbindlich festgelegt. Am 01.01.2008 wurde dieser Grenzwert auf 0,010 mg/L Bromat gesenkt (BMLFUW, s.a.).

²² PNEC-Wert (Predicted No Effect Concentration): Der PNEC-Wert ist die Konzentration eines Stoffes, unterhalb dessen für den jeweiligen Umweltbereich (z.B. Boden oder Wasserorganismen) keine schädlichen Wirkungen zu erwarten sind (Clara et al., 2014).

Tabelle 10: Bromid- und Bromatkonzentration bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen der untersuchten Abläufe

Kläranlagenablauf	spezifische O ₃ -Dosis [g O ₃ / g DOC]	Bromid [µg/L]	Bromat [µg/L]	Bromatertrag [%]
A(1b)	0,0	231	3	-
	0,4	212	16	4,3
	0,7	197	26	7,0
	1,1	149	83	22,5
	1,4	120	141	38,1
A(1)	0,0	246	0	-
	0,5	214	4	1,0
	0,7	185	16	4,1
	1,2	176	45	11,4
A(2)	0,0	94	2	-
	0,7	96	5	3,3
	1,0	86	10	6,6
	1,4	67	17	11,3
B(0)	0,0	99	1	-
	0,5	96	4	2,5
	0,7	78	8	5,1
	1,0	87	17	10,7

Abegglen und Siegrist (2012) beschreiben in ihrer Arbeit, dass bei zunehmender Ozondosis eine zunehmende Bromatbildung nachgewiesen werden kann. Diese Beobachtungen konnten in anderen Studien (Margot et al., 2013; Schindler Wildhaber et al., 2015; Zimmermann et al., 2011) und mit den Ergebnissen der vorliegenden Arbeit bestätigt werden, siehe Abbildung 12.

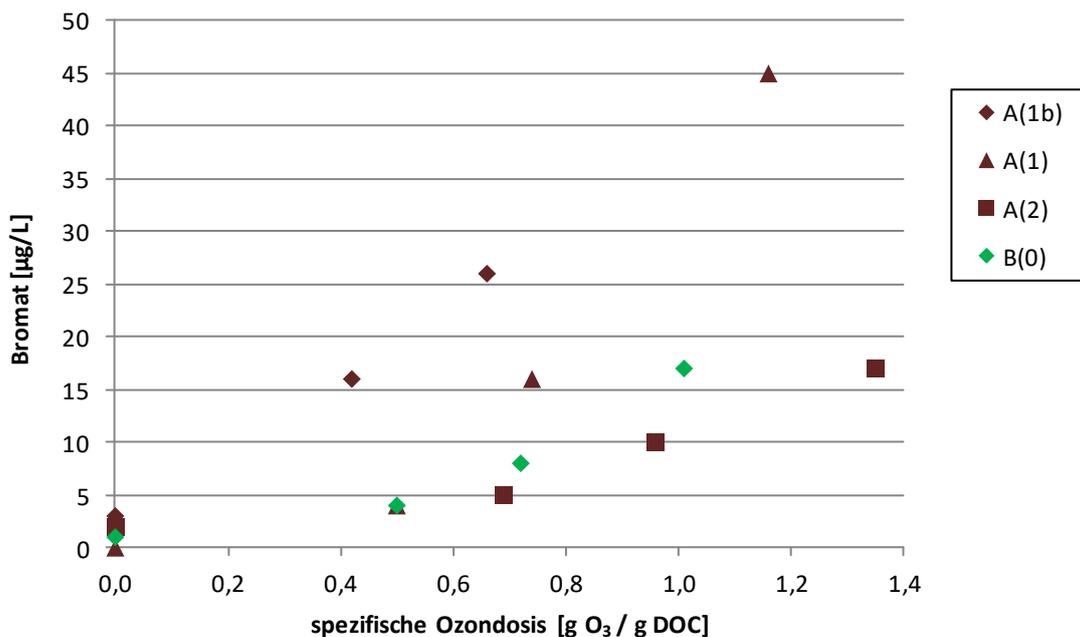


Abbildung 12: Bromatbildung in Abhängigkeit der unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O₃ / g DOC)

Im Kontext der rechtlich vorgegebenen Bromat-Grenzwerte, ergibt sich die Frage der optimal zugeführten Ozonmenge. Eine Antwort auf diese Frage, soll mit Abbildung 13 grafisch veranschaulicht werden.

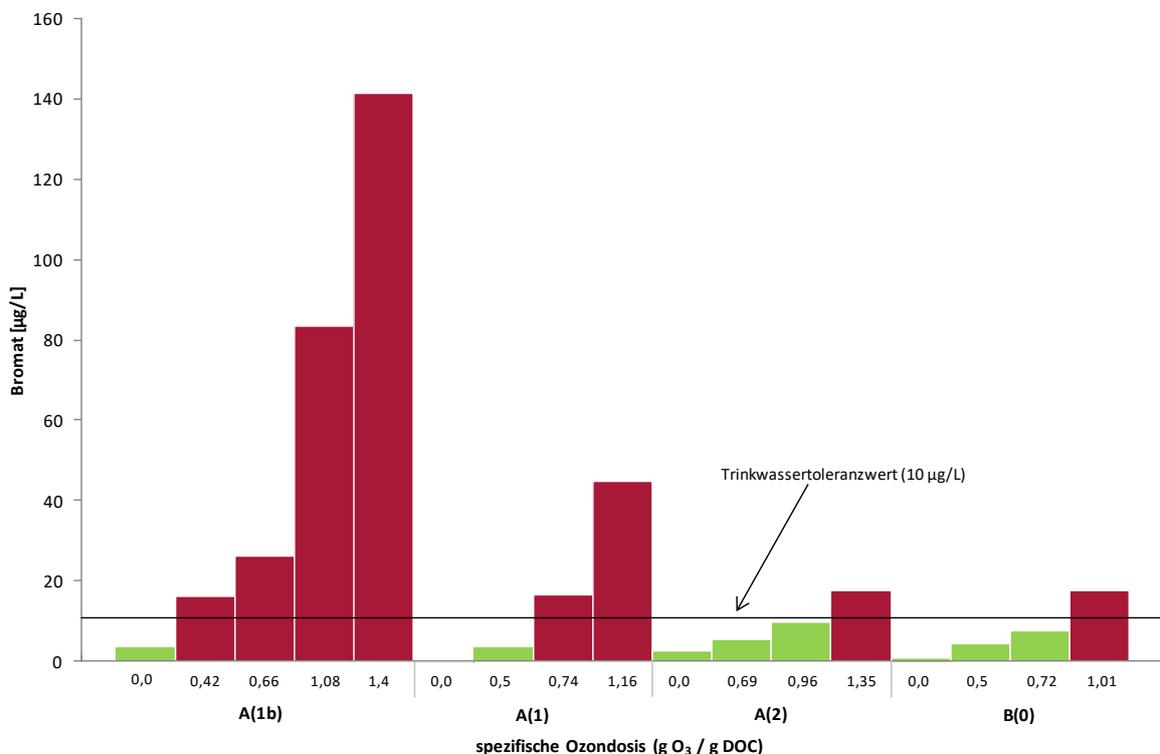


Abbildung 13: Untersuchte Bromatbildung der Kläranlagenabläufe bei unterschiedlichen Ozonzugaben

Wenn der Bromat-Grenzwert der Trinkwasserverordnung berücksichtigt wird, sollte bei keinem der Kläranlagenabläufe die spezifische Ozondosis über einen Wert von $> 1,0 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ hinausgehen. Die Messergebnisse von A(1b) und A(1) lassen schwer eine konkrete Schlussfolgerung zu. Bei der Probe A(1) ist eine spezifische Ozondosis von 0,5 den Grenzwerten der TWV konform. Dem gegenüber wird bei der Probe A(1b) der Grenzwert schon bei einer spezifischen Ozondosis von 0,42 überschritten. Beim Kläranlagenablauf B(0) liegt die Bromatbildung auch bei einer spezifischen Ozondosis von $> 0,7 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ unter dem Trinkwassergrenzwert. Bei den Messergebnissen von A(2) ist zwar ersichtlich, dass auch höhere Ozonmengen zugeführt werden können, die Ergebnisse sind aber nicht repräsentativ für den Trockenwetter-Zulauf, weil der DOC der Probe nicht dem durchschnittlichen DOC des Kläranlagenablaufes A entspricht (Regenwetter).

Nach neueren Erkenntnissen zur Toxikologie und der Verdünnung im empfangenen Gewässer vom Oekotoxzentrum (2015) der EAWAG wird eine Umweltqualitätsnorm von 50 µg/L (Soltermann et al., 2016) vorgeschlagen. In Tabelle 10 ist ersichtlich, dass bei spezifischen Ozondosen $< 1,0 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm nicht überschritten wird. Bei den Abläufen mit einer niedrigeren DOC-Konzentration (und Bromidkonzentration) A(2) und B(0) sind auch höhere Ozondosierungen möglich. Abbildung 14 stellt die Bromatmenge bei Einhaltung der vorhin erwähnten Umweltqualitätsnorm dar.

Unter der Berücksichtigung der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm, erscheint die Anwendung der Ozonung bei spezifischen Ozondosen zwischen $0,6$ und $0,7 \text{ g O}_3 / \text{g DOC}$ bei beiden Kläranlagenabläufen A und B als sinnvoll. Bei den letztgenannten spezifischen

Ozondosen, ist auch bei der Mehrheit, der in dieser Arbeit untersuchten Spurenstoffe, eine Elimination von ca. 80 % oder darüber beobachtet worden (siehe Abbildung 10). Bei vorangegangenen Untersuchungen des Kläranlagenablaufes A wurde bei einer spezifischen O_3 -Dosis zwischen 0,7 und 0,8 g O_3 / g DOC der Trinkwassergrenzwert (10 $\mu\text{g/L}$) nicht erreicht (Kreuzinger et al., 2015).

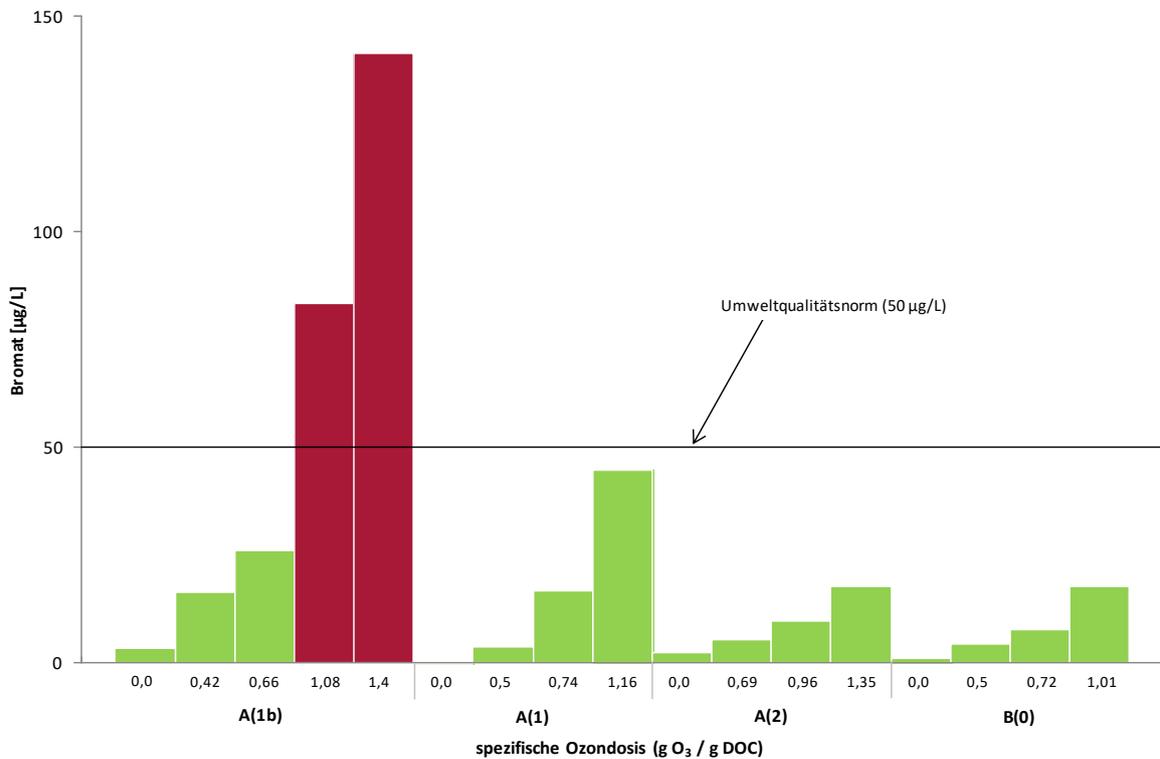


Abbildung 14: Eingehaltene Bromatmenge bezogen auf die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm

5.4 Advanced Oxidation Process O_3/H_2O_2

Die Advanced Oxidation Processes (AOPs) wurden von Glaze und Kang (1987) als Prozesse definiert, welche „die Zeugung von Hydroxylradikalen in einem ausreichenden Maß zur Folge haben, um einen Effekt auf die Wasserreinigung auszuüben“. AOPs werden gezielt für die Erzeugung von Hydroxylradikalen eingesetzt (Gottschalk et al., 2010). Beim Advanced Oxidation Process (AOP) O_3/H_2O_2 , auch Peroxon-Prozess genannt, werden OH-Radikale durch die Reaktion von Ozon mit Wasserstoffperoxid erzeugt (Hübner et al., 2015). Wie bereits in Kapitel 3.2 erwähnt, sind Hydroxylradikale weniger selektiv als Ozon und vor allem für den Abbau von ozonrefraktären, als auch mit Ozon moderat reagierenden Spurenstoffen verantwortlich. Durch die im Zuge dieser Arbeit durchgeführten H_2O_2 -Batch-Tests wurde untersucht, ob durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid bei der Ozonung, ozonresistente Spurenstoffe besser eliminiert werden, und ob sich zusätzlich die Bromatbildung dadurch verringert. Abbildung 15 stellt die Ergebnisse des H_2O_2 -Batch-Tests vom 20. Juli 2016 grafisch dar. Zum einen ist die prozentuelle Elimination bei verschiedenen spezifischen Ozondosen (O_3/DOC)²³ zum anderen bei molaren O_3/H_2O_2 -Verhältnissen von 0,3, 0,5 und 1,0 (mit AOP 0,3, AOP 0,5 und AOP 1,0 bezeichnet) und bei einer spezifischen Ozondosis von

²³ Dieselben Resultate wie bereits in Kapitel 5.2 präsentiert.

0,7 g O₃ /g DOC dargestellt. Zusätzlich ist die Elimination bei alleiniger Zugabe von H₂O₂ abgebildet²⁴ (siehe hierzu Tabelle 6 in Kapitel 4.4).

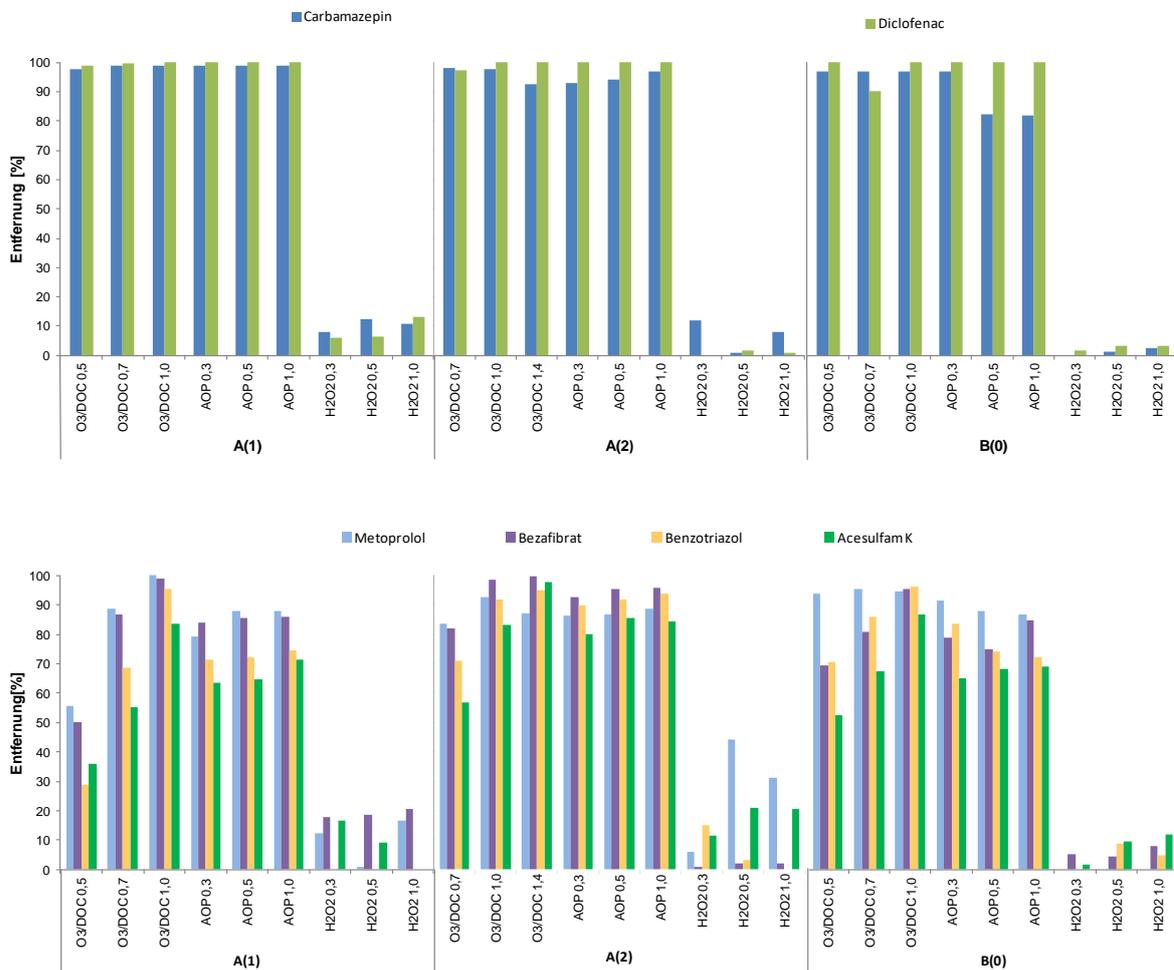


Abbildung 15: Ergebnisse des AOP O₃/H₂O₂ Batch-Tests vom 20. Juli 2016

Abbildung 15 zeigt bei den Spurenstoffen Carbamazepin und Diclofenac, eine fast vollständige Elimination bei einer spezifischen Ozondosis von 0,7 (g O₃ / g DOC), mit und ohne H₂O₂, bei allen drei Ablaufproben. Wenn kein Ozon, jedoch H₂O₂ zugeführt wurde, war (nahezu) keine Elimination beobachtbar. Damit konnte bestätigt werden, dass die alleinige Zugabe von H₂O₂ zu keiner Entfernung führt. Bei Stoffen, die mit Ozon sehr gut reagieren, kann kein signifikanter Einfluss von Wasserstoffperoxid auf die Elimination beobachtet werden (z.B. bei Diclofenac). Ähnliche Ergebnisse können auch bei vorherigen Studien (Lee et al., 2013) nachgelesen werden. Metoprolol und Bezafibrat zeigen bei allen drei Ablaufproben, Carbamazepin bei A(2) und B(0), eine geringfügige Verschlechterung der Elimination, durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid: Metoprolol 1-10%, Bezafibrat 1-5% und Carbamazepin ca. 4-15%. Lee et al. (2013) beschreibt dieselbe Beobachtung für Spurenstoffe mit ähnlichen Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten, wobei die niedrigere Eliminationseffizienz (innerhalb 10%) mit der erhöhten Ozonzehrung erklärt wird. Die erhöhte Ozonzehrung ergibt sich dadurch, dass die Zugabe von Wasserstoffperoxid den Ozonzerfall beschleunigt (Von Sonntag und von Gunten, 2012), was wiederum dazu führt,

²⁴ Statt der O₃-Stammlösung wurde jedoch deionisiertes Wasser hinzugefügt.

dass die Eliminationseffizienz, von, mit Ozon hoch und moderat reagierenden Spurenstoffen, verringert wird (Lee et al., 2013). Bei Benzotriazol steigt bei den Abläufen A(1) und A(2) die Elimination mit der Wasserstoffperoxidzugabe zwischen 1-5%, beim Ablauf B(0) verringert sich jedoch die Elimination zw. 1-15%. Die Eliminationseffizienz bei Acesulfam K nimmt beim Ablauf A(1) um 8-17%, und bei den Abläufen A(2) und B(0) um 1-3% zu.

Zusammenfassend ist erkennbar, dass die Elimination von, mit Ozon hoch und moderat reagierenden, Spurenstoffen bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid geringfügig abnimmt (abnehmen kann). Bei Spurenstoffen, die zum Großteil über Hydroxylradikale abgebaut werden (z.B. Acesulfam K), kann eine geringfügige Verbesserung der Elimination durch die Zugabe von H_2O_2 erzielt werden. Die Elimination bei einer spezifischen Ozondosis von $0,7 \text{ g } O_3 / \text{g DOC}$ und dem molaren O_3/H_2O_2 -Verhältnis von 1,0 lag bei allen Spurenstoffen bei ca. 70% oder darüber.

Abbildung 16 zeigt den Zusammenhang zwischen der Bromatbildung und der Wasserstoffperoxidzugabe. Bei allen Proben beträgt die spezifische Ozondosis $0,7 \text{ g } O_3 / \text{g DOC}$ und die Kontrolle setzt sich nur aus dem jeweiligen Kläranalgenablauf zusammen. Bei der Ablaufprobe A(1) ist gut erkennbar, dass die Bromatbildung durch die Zugabe von H_2O_2 verringert wurde. Zusätzlich ist abzulesen, dass die Abnahme der Bromatkonzentration mit der zugeführten Menge an Wasserstoffperoxid positiv korreliert. Ähnliches kann bei der Ablaufprobe B(0) beobachtet werden. A(2) lässt unverständlicherweise genau das Gegenteil erkennen, was auf Durchführungsfehler bei den Probebeschriftungen zurückzuführen sein könnte, z.B. Proben vertauscht.

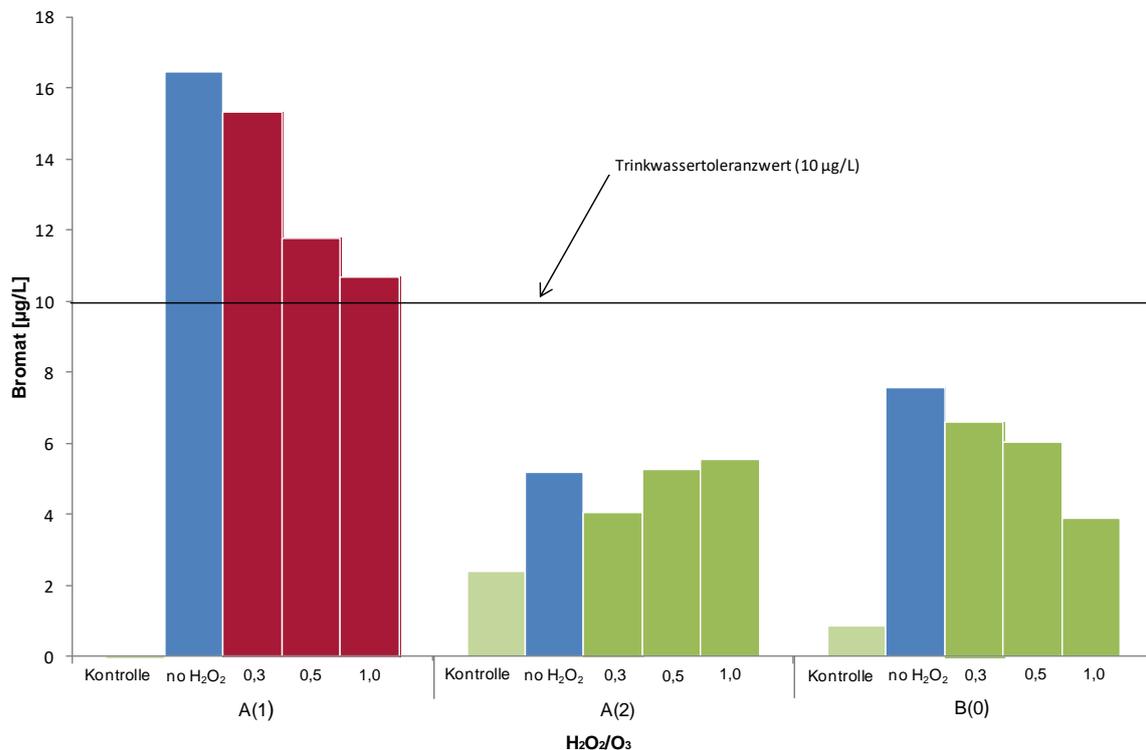


Abbildung 16: Bromatbildung bei der Zugabe von Wasserstoffperoxid

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In der vorliegenden Arbeit wurde die Anwendbarkeit einer Ozonung für zwei österreichische Kläranlagenabläufe untersucht. Drei Module, eines aus der Literatur vorgeschlagenen 5-stufigen-Testverfahrens zur Bestimmung der Anwendbarkeit einer Ozonung wurden angewandt. Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen die Effizienz der Ozonung bei der Spurenstoffentfernung und sprechen zusammenfassend für die Anwendbarkeit bei den untersuchten Kläranlagenabläufen. Um zuverlässige und fundierte Bewertungen abzugeben, sollten jedoch die Module 1-3 wiederholt und das Modul 4 ebenfalls getestet werden. Die Ergebnisse der O₃- und Hydroxylradikalexposition ließen sich sehr gut mit den Referenzdaten vergleichen. Bei niedrigen spezifischen Ozondosen (ca. 0,5 g O₃ / g DOC) sind die Resultate der Ozonexpositionen beider Kläranlagenabläufe im Bereich der Referenz. Mit steigender spezifischer Ozondosis variieren die Ergebnisse der O₃-Exposition jedoch. Nach der theoretischen Grundlage sollten die Werte der O₃-Exposition mit zunehmender spezifischer Ozondosis jedoch steigen. Obwohl Spekulationen über die „Ungenauigkeit“ der Messergebnisse existieren, konnten die konkreten Ursachen für die schwankenden Werte der O₃-Expositionen im Rahmen dieser Arbeit nicht exakt bestimmt werden. Ein möglicher Grund könnte bei der Durchführung der Versuche mit dem Dispenser, die vorgelegte Indigo-Menge in die Vials sein. Im Gegensatz zu den O₃-Expositionen, liegen fast alle Resultate der OH-Radikalexposition im Referenzbereich. Die Resultate der OH-Radikalexposition lassen darüber hinaus eine positive Bewertung für die Eignung einer Ozonung für die untersuchten Kläranlagenabläufe zu. Die Spurenstoffe, die eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon aufweisen (Diclofenac, Carbamazepin, Sulfamethoxazol), werden schon bei niedrigen spezifischen Ozondosen bis zur Bestimmungsgrenze abgebaut. Eine Elimination von ca. 80 % wird bei allen untersuchten Spurenstoffen bei einer spezifischen Ozondosis von 0,6-1,2 g O₃ / g DOC beobachtet. Die Bromatbildung bei höheren Ozonmengen, führt dazu, dass ab einer spezifischen Ozondosis von 1,0 g O₃ / g DOC die gemessenen Konzentration, bei allen untersuchten Ablaufproben, den Trinkwassergrenzwert (10 µg/L) übersteigen. Das Bromatbildungspotenzial ist einerseits vom Bromidgehalt und der DOC-Konzentration des jeweiligen Ablaufes, andererseits von der zugeführten Ozonmenge abhängig. Dadurch, dass beim Kläranlagenablauf B der DOC-Wert und der Bromidgehalt niedriger waren, als beim Kläranlagenablauf A, können für den Ablauf B auch höhere spezifische Ozondosen (jedoch < 1,0 g O₃ / g DOC) eingesetzt werden. Durch die höhere spezifische Ozondosis beim Kläranlagenablauf B, könnten somit ozonrefraktäre bzw. mit Ozon schlecht oder moderat reagierende Spurenstoffe besser abgebaut werden, ohne dass die Bromatkonzentrationen den Trinkwassergrenzwert übersteigen. Wenn jedoch, die neu vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm von 50 µg/L Bromat berücksichtigt wird, ergibt sich für alle beiden Kläranlagenabläufe A und B eine optimale spezifische Ozondosis von 0,6-0,7 g O₃ / g DOC. Bei der letztgenannten spezifischen Ozondosis wird ein Großteil der Spurenstoffe bereits effizient abgebaut und die Bromatkonzentration bleibt unter der vorgeschlagenen Umweltqualitätsnorm. Die Ergebnisse des Peroxon-Prozesses zeigen auf, dass durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid, die Elimination von, mit Ozon schlecht oder moderat reagierenden, Stoffen in geringem Maße verbessert wird (ca. 1-17%). Bei, mit Ozon gut reagierenden Spurenstoffen kann die Elimination jedoch geringfügig abnehmen (1-10%). Die Bromatbildung kann durch Wasserstoffperoxid bei 0,5-1,0 H₂O₂/O₃ um ca. 10-30% reduziert werden.

Zusammengefasst deuten die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit darauf hin, dass für den Kläranlagenablauf A und B eine Ozonung geeignet ist. Eine spezifische Ozondosis von ca. 0,6-0,7 g O₃ / g DOC scheint als angemessen, um organische Spurenstoffe von bis zu ca. 80% zu entfernen. Für eine fundierte Bewertung wird jedoch empfohlen die Untersuchungen zu wiederholen und die Toxizität mit Biotests (Modul 4 oder andere) zu prüfen.

Literaturverzeichnis

- Abegglen, C., Siegrist, H., 2012. Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214, 210 S.
- Amtsblatt der Europäischen Union, 2015. (Durchführungsbeschluss (EU) 2015/495 der Kommission vom 20. März 2015 zur Erstellung einer Beobachtungsliste von Stoffen für eine unionsweite Überwachung im Bereich der Wasserpolitik gemäß der Richtlinie 2008/105/EG des Europäischen Parlaments und des Rates).
- Benner, J., Salhi, E., Ternes, T., von Gunten, U., 2008. Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation. *Water Res.* 42, 3003–3012.
- BGBI. II Nr. 96/2006. Qualitätszielverordnung Chemie Oberflächengewässer - QZV Chemie OG.
- BGBI. II Nr. 304/2001. Verordnung der Bundesminister für soziale Sicherheit und Generationen über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TWV).
- BGBI. Nr. 54/2014. (Wasserrechtsgesetz 1959).
- BGBI. Nr. 186/1996. Allgemeine Abwasseremissionsverordnung.
- BMLFUW, 2006. Erlass zur Qualitätszielverordnung Chemie.
- BMLFUW, 2017. Bromat, ein Problem im Trinkwasser? Verfügbar in: <http://www.umweltbundesamt.at/umweltsituation/schadstoff/bromat/> [Abfrage am 01.01.2017].
- Clara, M., Hohenblum, P., Kinzl, M., 2014. Die Nutzung chemikalienrechtlicher Daten in der wasserwirtschaftlichen Planung. Umweltbundesamt GmbH, 1–88.
- DIN 38408-3, 2011. Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung – Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) – Teil 3: Bestimmung von Ozon (G 3).
- DWA, 2014. Bedeutung von Transformationsprodukten für den Wasserkreislauf. DWA Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall V.
- Elovitz, M.S., von Gunten, U., 1999. Hydroxyl radical ozone ratios during ozonation processes. I-the R-ct concept. *Ozone-Sci. Eng.* 21 (3), 239–260.
- Escher, B., Bramaz, N., Mueller, J., Quayle, P., Rutishauser, S., Vermeirssen, E., 2008. Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *Journal of Environmental Monitoring.* 10(5), 612–621.
- Galensa, R., 1995. Lebensmittel- und Umweltanalytik mit der HPLC. Wiley-VCH Verlag.
- Gewässerschutzverordnung, 2016. 814.201 Gewässerschutzverordnung (GSchV) vom 28. Oktober 1998 (Stand am 2. Februar 2016).
- Glaze, W.H., Kang, J.W., 1987. The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. *Ozone: Science and Engineering*, 9, 335–352.
- Gottschalk, C., Libra, J., Saupe, A., 2010. Ozonation of Water and Waste Water - A Practical Guide to Understanding Ozone and its Applications. WILEY-VCH, Weinheim.

- Gutmann, V., Hengge, E., 1988. Anorganisch Chemie - Eine Einführung, VCH.
- Hammes, F., Sahli, E., Köster, O., Kaiser, H., Egli, T., von Gunten, U., 2006. Mechanistic and kinetic evaluation of organic disinfection by-products and assimilable organic carbon (AOC) formation during the ozonation of drinking water. *Water Research*, 40, 2275–2286.
- Hoigne, J., Bader, H., 1977. Beeinflussung der Oxidationswirkung von Ozon und OH-Radikalen durch Carbonat. *Vom Wasser* 48., 283–304.
- Hollender, J., Zimmermann, S., Koepke, S., Krauss, M., Mcardell, C., Ort, C., Singer, H., von Gunten, U., Siegrist, H., 2009. Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration. *Environmental Science & Technology* 43, 7862–7869.
- Huber, M.M., Canonica, S., Park, G.Y., von Gunten, U., 2003. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, 1016–1024.
- Huber, M.M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C.S., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T.A., von Gunten, U., 2005. Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study. *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290–4299.
- Hübner, U., Keller, S., Jekel, M., 2013. Evaluation of the prediction of trace organic compound removal during ozonation of secondary effluents using tracer substances and second order rate kinetics. *Water Research* 47, 6467–6474.
- Hübner, U., Zucker, I., Jekel, M., 2015. Options and limitations of hydrogen peroxide addition to enhance radical formation during ozonation of secondary effluents. *Journal of Water Reuse and Desalination* 05.1, 8–16.
- Jekel, M., Dott, W., 2013. Leitfaden - Polare organische Spurenstoffe als Indikatoren im anthropogen beeinflussten Wasserkreislauf - Ergebnisse des Querschnittsthemas "Indikatorsubstanzen". W.B.d.B-F.r.R.v.n.S.u.K.i.W. (RiSKWa). Frankfurt am Main.
- Kaiser, H.P., Köster, O., Gresch, M., Perisset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E., von Gunten, U., 2013. Process control for ozonation systems: a novel real-time approach. *Ozone Sci. Eng.* 35, 168–185.
- Kreuzinger, N., 2013. Anthropogene Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt. Positionspapier des Österreichischen Wasser- und Abfallwirtschaftsverbandes (ÖWAV). ÖWAV-Ausschuss "Spurenstoffe". ÖWAV 65, 184–190.
- Kreuzinger, N., Haslinger, J., Kornfeind, L., Schaar, H., Saracevic, E., Winkelbauer, A., 2015. KomOZAK Endbericht - Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung von organischen Spurenstoffen. Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft.
- Kreuzinger, N., Kroiß, H., 2013. Spurenstoffe in der aquatischen Umwelt - Einleitung ÖWAV 65, 149–155.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Encinas Bogeat, A., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., von Gunten, U., 2013. Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information. *Environmental Science & Technology* 47, 5872–5881.
- Leitner, N.K.V., Roshani, B., 2010. Kinetic of benzotriazole oxidation by ozone and hydroxyl radical. *Water Res.* 44 (6), 2058–2066.

- MAK Value Documentation, 2012. The MAK Collection for Occupational Health and Safety. 172–199.
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L., Abegglen, C., Thonney, D., Chevre, N., Schärer, M., Barry, D., 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*, 480–498.
- Naumov, S., Mark, G., Jarocki, A., von Sonntag, C., 2010. The reactions of nitrite ion with ozone in aqueous solution-new experimental data and quantum-chemical considerations. *Ozone Science and Engineering* 32, 430–434.
- Nöthe, T., 2009. Zur Ozonung von Spurenstoffen in mechanisch-biologische gereinigten Abwässern. Shak. Verl.
- Nöthe, T., Fahlenkamp, H., von Sonntag, C., 2009. Ozonation of Wastewater: Rate of Ozone Consumption and Hydroxyl Radical Yield. *Environmental Science and Technology*. 43, 5990–5995.
- Oekotoxzentrum, 2015. Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat.
- Primozone, 2017. Why micropollutants are a problem in the water environment. Verfügbar in: <http://micropollutants.com/About-micropollutants> [Abrage am 06.01.2017].
- Roeske, W., 2007. Trinkwasserdesinfektion: Grundlagen - Verfahren - Anlagen - Geräte - Mikrobiologie - Chlorung - Ozonung - UV-Bestrahlung - Membranfiltration - Qualitätssicherung, 2nd ed. Oldenbourg Industrieverlag, München.
- Sacher, F., 2013. Wie wird unser Trinkwasser überwacht? *Chemie in unserer Zeit* 47, 148–156.
- Schaar, H., 2016. Ozonung von Kläranlagenablauf zur weitergehenden Abwasserreinigung. Dissertation. Technische Universität Wien.
- Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E., von Gunten, U., 2015. Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75, 324–335.
- Schumacher, J., 2005. Ozonung zur Weitergehenden Aufbereitung Kommunaler Kläranlagenabläufe [Advanced Treatment of Wastewater Treatment Plant Effluent Using Ozonation]. PhD Thesis, Technische Universität Berlin, Department of Water Quality Control, Berlin.
- Schwarzenbach, R.P., Escher, B.I., Fenner, K., Hofstetter, T.B., Johnson, C.A., von Gunten, U., Wehrli, B., 2006. The Challenge of Micropollutants in Aquatic Systems. *Science* 313, 1072–1077.
- Soltermann, F., Abegglen, C., Götz, C.W., von Gunten, U., 2016. Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. *Environmental Science & Technology*, 1–39.
- Sumpter, J.P., Johnson, A.C., 2008. 10th Anniversary Perspective: Reflections on endocrine disruption in the aquatic environment: from known knowns to unknown unknowns (and many things in between). *Journal of environmental monitoring* 10, 1476–1485.
- Ternes, T.A., Joss, A., 2006. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances: The Challenge of Micropollutants in Urban Water Management; IWA Publishing, London.

- von Gunten, U., 2003. Ozonation of drinking water: Part 1. Oxidation kinetics and product formation. *Wat.Res.* 37(7), 1443–1467.
- Von Sonntag, C., von Gunten, U., 2012. *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment: from basic principles to applications*. IWA Publishing, London.
- WHO, 2011. *Guidelines for Drinking Water Quality (FOURTH EDITION)*.
- Wunderlin, P., Mestankova, H., Salhi, E., Schindler Wildhaber, Y., Schärer, M., Schirmer, K., von Gunten, U., 2015. Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *AQUA & GAS N°7/8*, 28–38.
- Yoa, C.D., Haag, W.R., 1991. Rate constants for direct reactions of ozone with several drinking water contaminants. *Water Res.* 25 (7), 761–773.
- Zappatini, A., Götz, C., 2015. Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Anleitung und Durchführung von Laborversuche. ENVILAB AG, 1–36.
- Zimmermann, S.G., Wittenwiler, M., Hollender, J., Krauss, M., Ort, C., Siegrist, H., von Gunten, U., 2011. Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. *Water Research* 45 (2), 605–617.

Anhang

Tabelle 11: Ozonschluck, Ozon- und Hydroxylradikalexpositionen bei den verschiedenen spezifischen Ozondosen

Kläranlagenablauf*	DOC [mg/L]	g O ₃ / g DOC	O ₃ -Exposition [M*s]	·OH-Exposition [M*s]	Ozonschluck [%]
A(1b): 11.07.2016	8,4 (± 0,4)	0,99	0,007	-	55,5
		0,97	0,006	-	58,4
		0,96	0,004	-	60,5
A(1): 11.07.2016	7,2 (± 1)	0,53	0,003	2,39 x 10 ⁻¹⁰	93,5
		0,54	0,003	2,42 x 10 ⁻¹⁰	87,3
		0,78	0,003	2,80 x 10 ⁻¹⁰	81,6
		0,78	0,001	2,51 x 10 ⁻¹⁰	91,1
		1,17	0,003	3,86 x 10 ⁻¹⁰	72,7
A(2): 14.07.2016	4,4	1,24	0,003	4,78 x 10 ⁻¹⁰	66,8
		0,63	0,001	2,42 x 10 ⁻¹⁰	91
		0,66	0,001	2,37 x 10 ⁻¹⁰	89,4
		0,95	0,002	3,46 x 10 ⁻¹⁰	74
		1	0,002	4,26 x 10 ⁻¹⁰	64,7
		1,48	0,004	5,58 x 10 ⁻¹⁰	58,2
A(3): 12.09.2016	6,5	1,54	0,006	6,42 x 10 ⁻¹⁰	52,8
		0,54	0,002	2,18 x 10 ⁻¹⁰	94,9
		0,54	0,002	2,25 x 10 ⁻¹⁰	97,3
		0,75	0,002	2,74 x 10 ⁻¹⁰	85,8
		0,75	0,002	2,80 x 10 ⁻¹⁰	86,4
A(4): 26.09.2016	7,5	1,11	0,004	3,67 x 10 ⁻¹⁰	76,2
		1,11	0,004	4,03 x 10 ⁻¹⁰	72,1
		0,51	0,005	1,02 x 10 ⁻¹⁰	89,3
		0,53	0,005	8,52 x 10 ⁻¹¹	90,5
		0,7	0,005	1,81 x 10 ⁻¹⁰	86,6
		0,7	0,003	2,08 x 10 ⁻¹⁰	87,9
B(1a): 14.09.2016	4,6	1,02	0,003	3,49 x 10 ⁻¹⁰	83,9
		1,02	0,002	3,51 x 10 ⁻¹⁰	85,1
		0,49	0,001	1,25 x 10 ⁻¹⁰	94,6
		0,49	0,001	1,25 x 10 ⁻¹⁰	96,4
		0,66	0,001	1,39 x 10 ⁻¹⁰	87,9
		0,66	0,001	1,61 x 10 ⁻¹⁰	94,5
B(1b): 14.09.2016	4,6	0,95	0,001	2,25 x 10 ⁻¹⁰	90,2
		0,95	0,001	2,29 x 10 ⁻¹⁰	90,8
		0,49	0,003	7,74 x 10 ⁻¹¹	89,5
		0,52	0,002	8,47 x 10 ⁻¹¹	91,3
		0,71	0,003	1,52 x 10 ⁻¹⁰	85,8
		0,75	0,003	1,26 x 10 ⁻¹⁰	90,4
		1,04	0,003	2,49 x 10 ⁻¹⁰	75,7
		1,04	0,003	2,66 x 10 ⁻¹⁰	77,2

*Das Datum in der Tabelle gibt den Tag der Entnahme der Abflussprobe an, Versuche wurden an folgenden Tagen durchgeführt:

A(1b) 13., 14. und 15. Juli; A(1) 18. und 19. Juli; A(2) 20. Juli; A(3) 19. Sept.; A(4) 27. Sept.; B(1a) 20. September, und B(1b) 26. September.

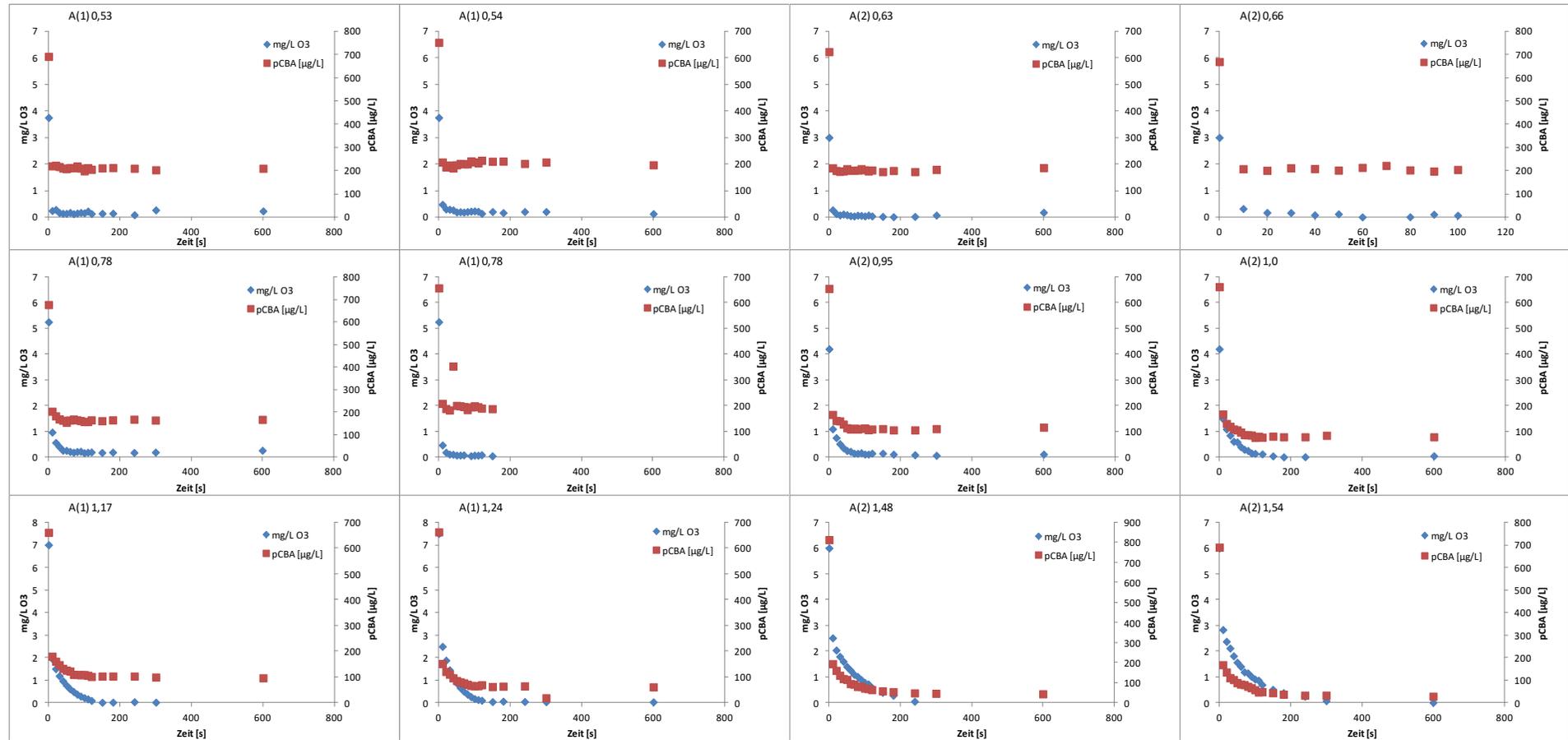


Abbildung 17: Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O₃/g DOC) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen A(1) und A(2)

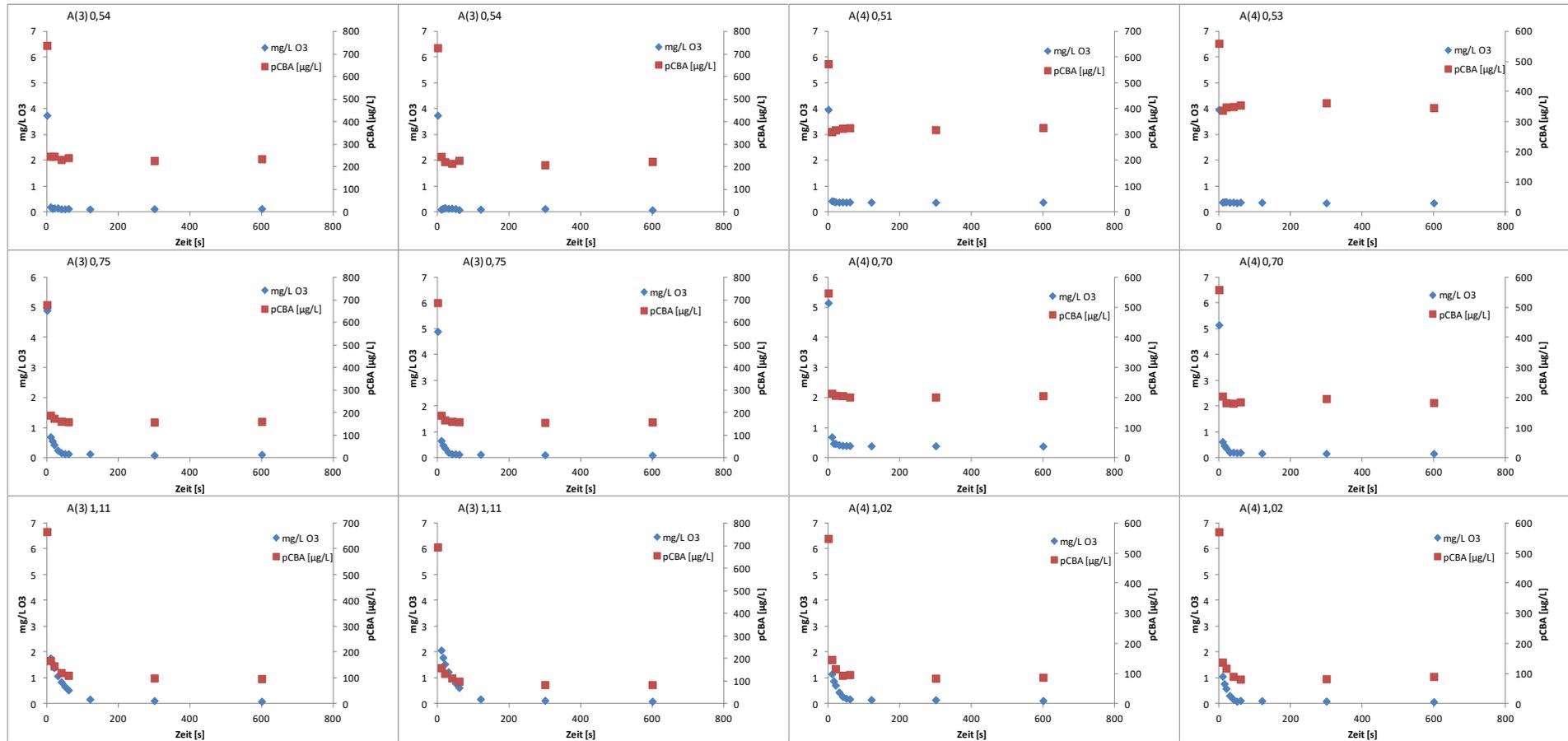


Abbildung 18: Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O₃ / g DOC) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen A(3) und A(4)

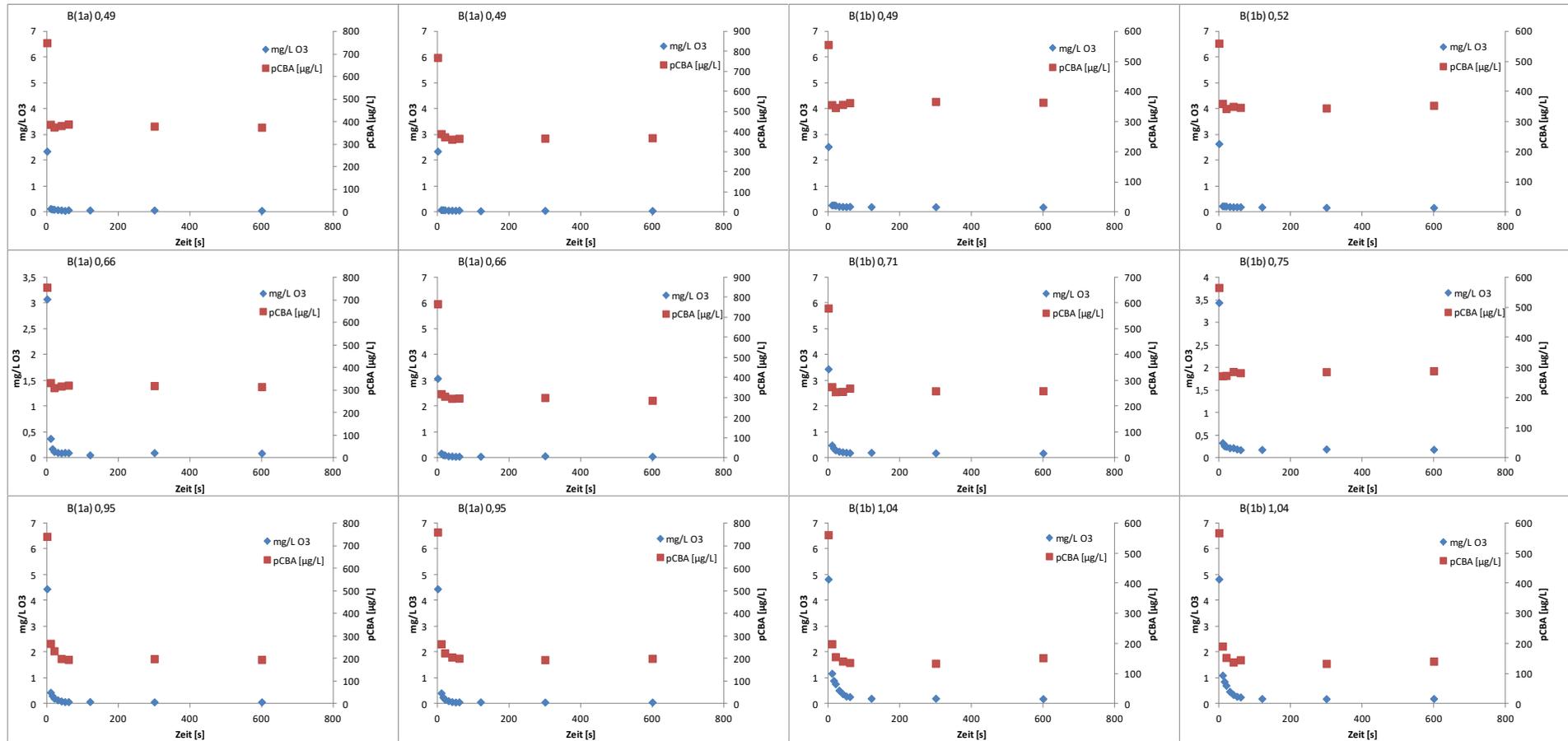


Abbildung 19: Ozonzerfallskurven und pCBA-Abnahmen bei den unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O₃ / g DOC) bei den untersuchten Kläranlagenabläufen B(1a) und B(1b)

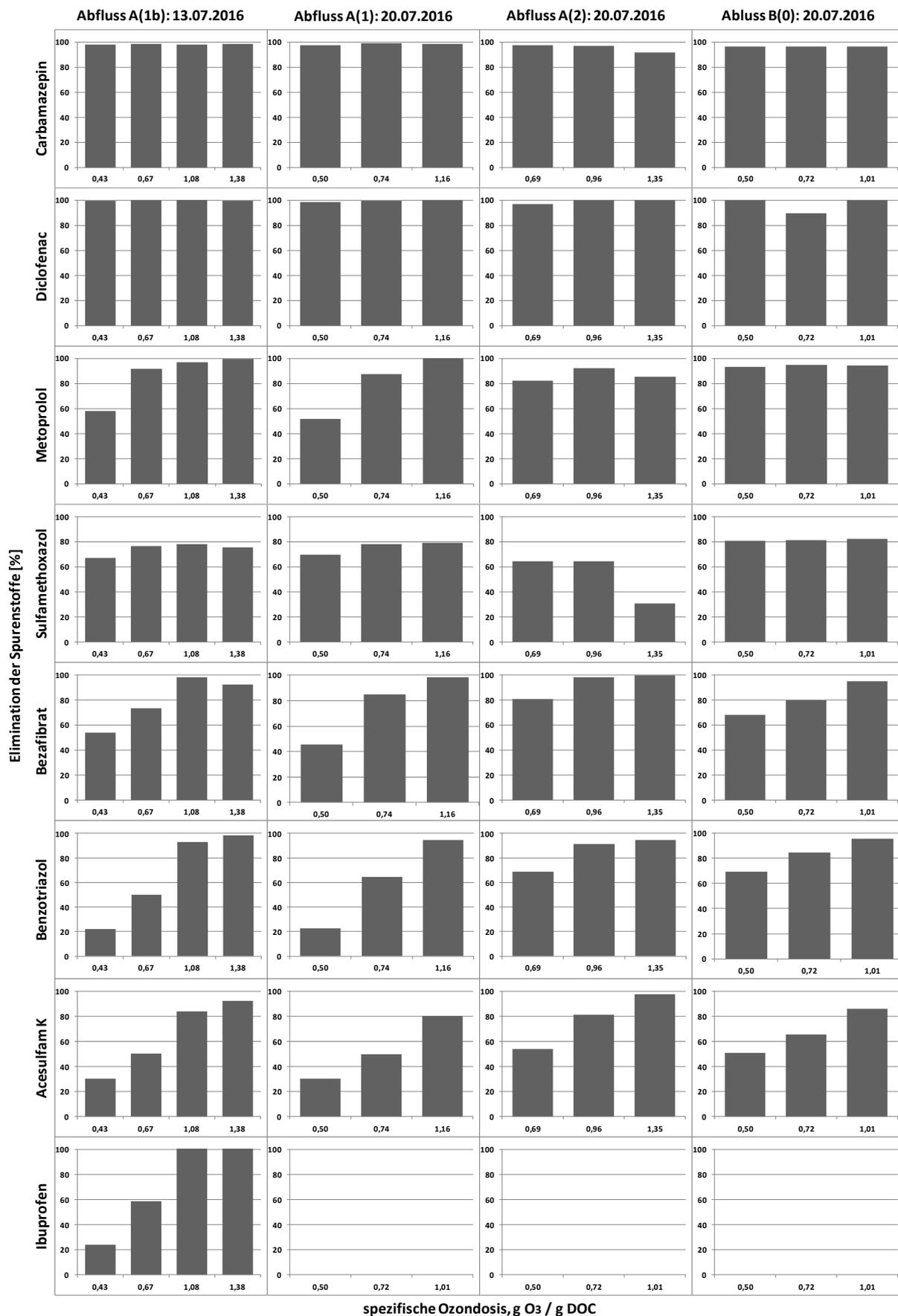


Abbildung 20: Elimination der Spurenstoffe in % bei verschiedenen Ozondosierungen (Bei Sulfamethoxazol ergaben sich Analyseschwierigkeiten, weshalb die Ergebnisse in der Vorliegenden Arbeit nicht berücksichtigt werden konnten.)

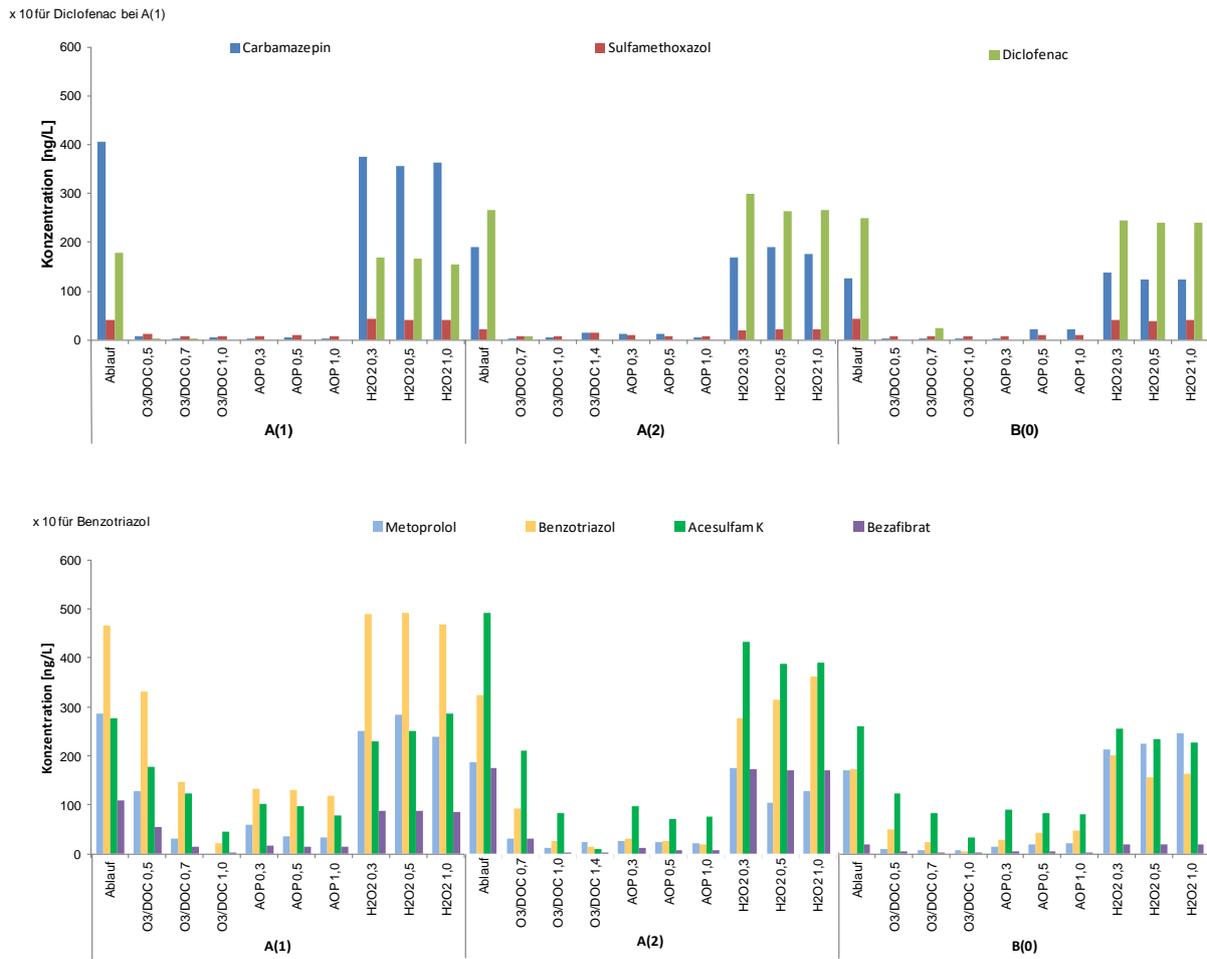


Abbildung 21: Ergebnisse des AOP O₃/H₂O₂ Batch-Tests vom 26. Juli 2016

Tabelle 12: Bromid- und Bromatkonzentration der untersuchten Abläufe bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen

Kläranlagenablauf	spezifische O ₃ -Dosis [g O ₃ / g DOC]	Bromid [µg/L]	Bromat [µg/L]	Bromatertrag [%]
A(1b)	0	231	3	-
	0,42	212	16	4,33
	0,66	197	26	7,03
	1,08	149	83	22,46
	1,4	120	141	38,15
A(1)	0	246	0	-
	0,5	214	4	1,02
	0,74	185	16	4,07
	1,16	176	45	11,43
A(2)	0	94	2	-
	0,69	96	5	3,32
	0,96	86	10	6,65
	1,35	67	17	11,30
B(0)	0	99	1	-
	0,5	96	4	2,53
	0,72	78	8	5,05
	1,01	87	17	10,73

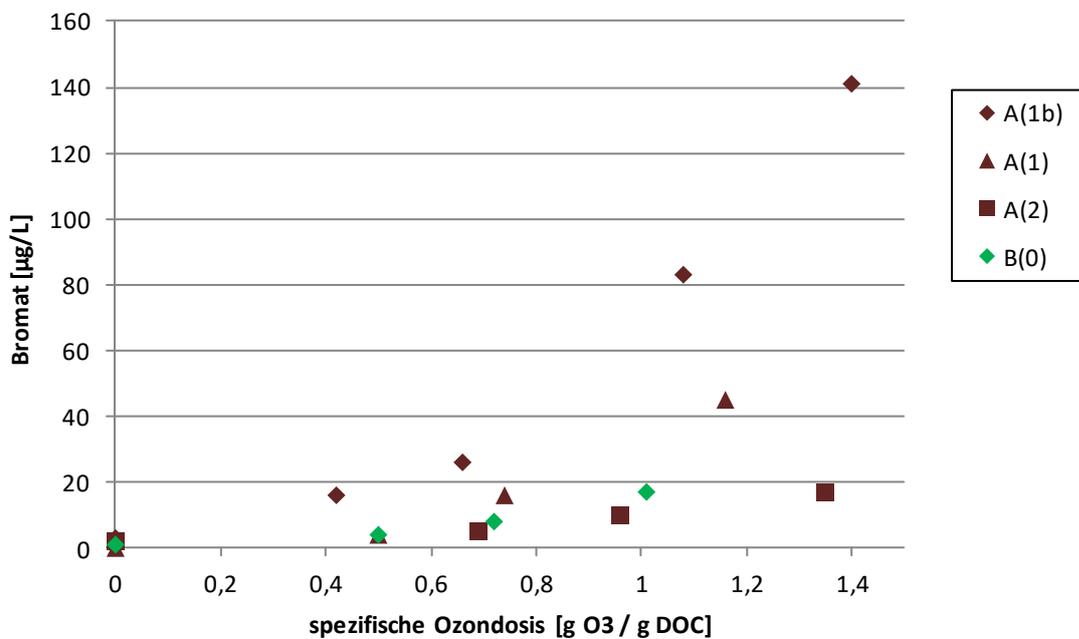


Abbildung 22: Bromatbildung in Abhängigkeit der unterschiedlichen spezifischen Ozondosen (g O₃ / g DOC)

