

Schlussbericht

Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT

Vertrags-Nr.: UTF 481.11.14/ IDM 2006.2423.450

Projekt: 5221.00789.001



Ein Projekt gefördert durch die Umwelttechnologieförderung des Bundes (UTF)

Dübendorf, Dezember 2017

Eawag: Das Wasserforschungs-Institut des ETH-Bereichs

Aufgestellt

Eawag - Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz

Oekotoxzentrum - Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie

Schlussbericht an die

**Umwelt Technologie Förderung des Bundes (UTF),
Bundesamt für Umwelt (Bafu), Bern**

Projektpartner:



Zitiervorschlag:

Böhler, M., Blunschi, M., Czekalski, N., Fleiner, J., Kienle, C., Langer, M., McArde, C.S., Teichler, R. und Siegrist, H. (2017): Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT, Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung, Eawag, Dübendorf.

Titelbild:

Biofilmtträger mit Biomasse im Wirbelbett-Verfahren (Typ: BWT X, Foto: Biowater Technology AS, Norway, <http://www.biowatertechnology.com>)

Bearbeitung und fachliche Begleitung

Eawag	Marc Böhler, Julian Fleiner, Hansruedi Siegrist (Abteilung Verfahrenstechnik)
	Christa S. McArdell, Rebekka Teichler, Marc Bourgin, Ewa Borowska, Birgit Beck (Abteilung Umweltchemie)
	Elisabeth Salhi, Urs von Gunten (Abteilung Wasserressourcen und Trinkwasser)
	ergänzende mikrobiologische Untersuchungen zur Hygiene und Antibiotikaresistenz:
	Stefanie Imminger, Frederik Hammes, Jürg Sigrist, Nadine Czekalski (Abteilung Umweltmikrobiologie und Abteilung Wasserressourcen und Trinkwasser)
VSA	Pascal Wunderlin (VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen")
Ökotoxzentrum	Cornelia Kienle, Miriam Langer, Barbara Ganzer, Sina Hasler, Andrea Schifferli, Etienne Vermeirssen und Inge Werner Partner des Ökotoxzentrums:
	Sini Flückiger (Xenometrix), Harrie Besselink, Bart van der Burg (BDS), Sergio Santiago (Soluval Santiago), Mirco Weil, Lisa-Schlüter-Vorberg (ECT), Christina Thiemann, Rita Triebkorn (Universität Tübingen, Physiologische Ökologie der Tiere), Stephan Fischer, Kristin Schirmer (Eawag, Abteilung Umwelttoxikologie)
ARA Neugut, Dübendorf	Max Schachtler und Betriebspersonal (ARA Neugut)
Industriepartner	Peter Freisler (Ensola AG) Bruno Heiniger (Degrémont Technologies Ltd / Ozonia) Martin Baggenstos (Wabag Wassertechnik AG) Manfred Diener, Ulrich Heinz (ChemVironCarbon GmbH) Ulrich Grabbe (Mecana Umwelttechnik GmbH)
	Wirtschaftlichkeitsbetrachtung
Ingenieurbüro Gujer AG	Michel Blunschli

Danksagung

Dank gilt dem schweizerischen Bundesamt für Umwelt (BAFU) für die finanzielle Unterstützung des Projektes ReTREAT im Rahmen der Umwelttechnologie-Förderung (UTF). Grosser Dank gilt auch den beteiligten Industriepartnern wie der Degrémont Technologies Ltd. (Ozonia, Dübendorf), ENSOLA AG (Wetzikon), WABAG Wassertechnik AG (Winterthur), ChemViron Carbon GmbH (D) sowie der Mecana Umwelttechnik GmbH (Reichenburg) für die finanzielle, materielle und fachliche Begleitung des Projektes. Besonderen Dank der ARA Neugut (Dübendorf) für die Errichtung und Bereitstellung von Infrastrukturen und Betrieb. Vielen Dank auch den vielen Mitarbeitern von Eawag und Oekotoxzentrum für die vielfältige Unterstützung im Projekt. Finanzielle Unterstützung zur Untersuchung von Mikroverunreinigungen auf der ARA Neugut im Kontext der Ozonung kamen auch vom EU-FP7 Projekt DEMEAU (No. 308339) und dem MICROZO Projekt (12.333) von SCIEX Programm NMS.CH.

Inhalt:

KURZFASSUNG

ZUSAMMENFASSUNG

1	HINTERGRUND.....	8
2	HAUPTAUFGABE DER BIOLOGISCHEN NACHBEHANDLUNG	9
3	ZIELSETZUNG UND AUFGABENSTELLUNG	9
4	ALLGEMEINE GRUNDLAGEN	11
4.1	Testverfahren zur Eignung einer ARA zur Ozonung	11
4.2	Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte bei der Ozonung von kommunalem Abwasser	13
4.3	Stand des Wissens zur biologischen Nachbehandlung	16
4.4	Abwasserreinigungsanlage ARA Neugut	17
4.5	Aufbau, Betrieb und Reinigungsleistung Ozonung ARA Neugut.....	19
4.5.1	Aufbau der Ozonung.....	19
4.5.2	Messtechnik.....	21
4.5.3	Leistungsfähigkeit der Spurenstoffelimination – Stufenversuche.....	23
4.5.4	Steuerung und Regelung der Ozondosierung.....	25
4.5.5	Quantifizierte Transformationsprodukte	28
5	PROJEKT RETREAT – AUFBAU UND STRUKTUR.....	30
5.1	Projektstruktur und Arbeitspakete	30
5.2	Zusatzuntersuchungen	31
5.3	Verfahrensführung und Aufbau der ReTREAT-Anlagen	31
5.3.1	Verfahrensfliessbild	31
5.3.2	Einbindung der Anlagen ins Leitsystem – Datenerfassung, Datenmanagement und Auswertung	32
5.3.3	Sandfiltration ARA Neugut.....	36
5.3.4	Abwasser-Raumfiltration mittels granulierter Aktivkohle	37
5.3.5	GAK-Filtration 1 und GAK-Filtration 2	40
5.3.6	GAK-Filtration 3	42
5.3.7	Festbett-Reaktor	44
5.3.8	Wirbelbett-Reaktor.....	46

5.3.9	Tuchfiltration	49
5.4	Beprobungsprogramm.....	50
6	ARBEITSPAKET 1 - VERFAHRENSTECHNIK UND BETRIEB	52
6.1	Methoden und Betriebsanalytik	52
6.2	Elimination von gelösten, organischen Material (gemessen als DOC).....	52
6.3	Bildung und Elimination von assimilierbarem organischem Kohlenstoff (AOC)	62
6.4	Feststoffrückhalt.....	63
6.5	Erfahrungen zum Betrieb der Nachbehandlungen	66
6.6	Diskussion und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 1.....	69
7	ARBEITSPAKET 2 - VERHALTEN VON SPURENSTOFFEN UND ZWISCHENPRODUKTEN IN DER OZONUNG UND NACHBEHANDLUNG	72
7.1	Auswahl der Substanzen und Analyse	72
7.2	Elimination organischer Spurenstoffe	72
7.2.1	Abbau in der Ozonung.....	72
7.2.2	Elimination in Nachbehandlungen	74
7.3	Bildung und Verhalten organischer Transformations-produkte	81
7.3.1	Untersuchte Transformationsprodukte in der Ozonung	81
7.3.2	Quantifizierbare Transformationsprodukte in den Nachbehandlungen	83
7.3.3	Nicht-quantifizierbare Transformationsprodukte in den Nachbehandlungen	86
7.4	Untersuchungen zur Bildung von Bromat	87
7.5	Untersuchungen zur Bildung von NDMA.....	89
7.6	Diskussion und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 2.....	91
8	ARBEITSPAKET 3 - ÖKOTOXIKOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN - BIOTESTS ZUR ERFOLGSKONTROLLE DER OZONUNG UND NACH- BEHANDLUNG.....	93
8.1	Verwendete Biotests	93
8.2	Material und Methoden	94
8.2.1	<i>In vitro</i> und <i>in vivo</i> Biotests im Labor	94
8.2.2	<i>In vivo</i> Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut.....	96
8.2.3	Toxizitätsparameter	97

8.2.4	Change Index zur Bewertung der Effizienz verschiedener Reinigungsstufen.....	99
8.3	Ergebnisse und Diskussion	101
8.3.1	<i>In vitro</i> - und <i>in vivo</i> -Biotests im Labor.....	101
8.3.2	<i>In vivo</i> -Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut	107
8.4	Zusammenfassung und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 3	112
9	ZUSATZUNTERSUCHUNGEN IM RAHMEN VON RETREAT	114
9.1	Mikrobielle Dynamik in Ozonung und Nachbehandlung	114
9.1.1	Durchgeführte Probennahmen und Einzeluntersuchungen	115
9.1.2	Ergebnisse und Diskussion	116
9.2	Verhalten Antibiotika resistenter Keime in der Ozonung und Nachbehandlung...	126
10	WIRTSCHAFTLICHKEITSBETRACHTUNG	129
11	EMPFEHLUNGEN UND BEWERTUNG DER VERSCHIEDENEN NACHBEHANDLUNGEN	133

Verzeichnisse:

Abkürzungen

Abbildungen

Tabellen

Gleichungen

Literatur

Anhang Hintergrundinformation zur chemischen Analyse der
Mikroverunreinigungen

Hintergrundinformation zu den Biotests der
ökotoxikologischen Untersuchungen

Kurzfassung

Der vorliegende Bericht gibt eine Übersicht über die Ergebnisse des ReTREAT-Projekts. Das Ziel des Projektes war, verschiedene Verfahren auf deren Eignung als biologische Nachbehandlung nach einer Ozonung zu testen. Der Fokus lag dabei - neben allgemeinen Reinigungseffekten - insbesondere auf dem Abbau von labilen Reaktionsprodukten sowie deren ökotoxikologischen Wirkungen.

Es hat sich gezeigt, dass auf der ARA Neugut grundsätzlich sehr wenige toxische labile Reaktionsprodukte durch die Ozonung gebildet wurden. In den Fällen, wo eine leichte Erhöhung der Toxizität aufgetreten ist, wurde diese aber durch die untersuchten Nachbehandlungsverfahren wieder effizient reduziert beziehungsweise eliminiert. Die Verfahren haben somit in diesem Sinne positiv abgeschnitten.

Ein abschliessender Vergleich der Verfahren ist aufgrund der eher geringen Toxizität des ozonten Abwassers nicht möglich. Im Weiteren eliminieren die untersuchten Nachbehandlungsverfahren zusätzlich auch organische Stoffe (DOC, AOC), wie auch Feststoffe, wobei der Sand- und GAK-Filter deutlich besser abgeschnitten haben als die offenen Systeme (Fest-, Wirbelbett).

Mikroverunreinigungen (MV) wurden nur durch die GAK-Filtration weiter eliminiert, ebenso die untersuchten Transformationsprodukte. Die Elimination der MV durch den GAK-Filter ging in Kombination mit der vorgängigen Ozonung im vorliegenden Fall über die gesetzlichen Anforderungen hinaus, da bei der gewählten Ozondosis die Leitsubstanzen bereits im Mittel zu > 80% eliminiert wurden.

Die Betriebserfahrungen zeigen, dass alle vier Systeme robust im Betrieb und wartungsarm waren. Beim Festbett ist der massive Schneckenbefall hervorzuheben, der sich insgesamt negativ auf die biologische Aktivität ausgewirkt hat. Beim Wirbelbett ist auf einen effizienten Rückhalt der Aufwuchskörper zu achten.

Zusammenfassung

Der vorliegende Bericht fasst die Ergebnisse des Forschungsprojektes „Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung“, kurz „ReTREAT“, zusammen. Das Projekt wurde durch das Bundesamt für Umwelt (BAFU) im Rahmen der Umwelttechnologieförderung (UTF) finanziert. Zudem wurde das Projekt durch hohe Eigen- und Cash-Leistungen der Industriepartner finanziell und technisch unterstützt.

Ziel des Projektes war es Untersuchungen zur Leistungsfähigkeit und Effizienz verschiedener Verfahren der biologischen Nachbehandlung zur Reduktion der ökotoxikologischen Wirkung und zur Reduktion von Transformationsprodukten von ozonten, kommunalem Abwassers durchzuführen.

Untersucht wurden folgende Verfahren respektive Technologien:

- GAK-Filtration 2 mit frischer, unbeladener Aktivkohle (halbtechnisch)
- GAK-Filtration 3 mit vorbeladener Aktivkohle (mit rund 16'000 BV, halbtechnisch)
- Wirbelbett-Verfahren (halbtechnisch)
- Festbett-Verfahren (halbtechnisch)
- Sandfiltration der ARA Neugut (volltechnisch)

Zudem wurde eine weitere GAK-Filtration 1 mit frischer, unbeladener Aktivkohle direkt mit Ablauf der Nachklärung beschickt und im Vergleich zur GAK-Filtration 2 untersucht (beide Filter baugleich, mit gleicher granulierter Aktivkohle). Zur verbesserten Feststoffabtrennung wurde zudem eine Tuchfiltration vor der GAK-Filtration 1 bzw. im weiteren Verlauf des Projektes nach dem Wirbelbett-Reaktor eingesetzt.

Die Auslegung und Konfiguration der vorgestellten Nachbehandlungsverfahren stellen nur eine mögliche Anwendung dar, so dass die vorgestellten Ergebnisse und Erfahrungen als exemplarisch anzusehen sind. Andere optimierte Verfahrensauslegungen und Kombinationen können gegebenenfalls zu anderen Resultaten führen und sollten in weiteren Untersuchungen getestet werden.

Das Projekt gliedert sich im Wesentlichen in drei Arbeitspakete, wobei zusätzliche Untersuchungen und eine einfache Wirtschaftlichkeitsbetrachtung vorgenommen wurden.

Arbeitspaket 1: Verfahrenstechnik und Betrieb

Das Arbeitspaket 1 umfasst die Untersuchungen zum Betriebsverhalten bzw. zur grundlegenden Eignung und Effizienz der betrachteten Nachbehandlungsverfahren und der Ozonung selbst. Die Effizienz der Verfahren wurde anhand der Reduktion des organischen Kohlenstoffes (DOC), des assimilierbaren Kohlenstoffes (AOC) und des Feststoffrückhalts betrachtet.

Im Fall der volltechnischen Ozonung der ARA Neugut wurde eine vergleichsweise hohe Reduktion des DOC durch Oxidation bzw. Mineralisation festgestellt. Durch die Ozonung reduziert sich der DOC in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis. Bei einer Ozondosis von $2.5 - 3 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ respektive $0.5 - 0.7 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ werden rund 5 bis 15 % des DOC bezogen auf den Ablauf der Nachklärung reduziert. Im Mittel aller Messungen werden bei unterschiedlichen Ozondosen absolut rund 0.4 mgDOC/l in der Ozonung eliminiert. Die beobachtete Reduktion des DOC in der Ozonung ist für ein kommunal geprägtes Abwasser nicht ungewöhnlich.

In der biologischen Nachbehandlung Sandfiltration werden etwa 5 bis 20 % des DOC durch Filtration und biologischen Abbau reduziert. Die Reduktion des DOC resultiert einerseits biologisch durch den Abbau von assimilierbaren Kohlenstoffverbindungen (AOC), welche mehrheitlich in der Ozonung gebildet werden, durch die Biofilm-Biomasse auf dem Filtermaterial (Quarzsand) und vermutlich andererseits durch Anlagerung kolloidaler Verbindungen an diesen Biofilmen. Die beobachtete Eliminationsleistung ist vergleichbar mit den Ergebnissen anderer halb- und volltechnischer Untersuchungen im

Zusammenhang mit der Ozonung von kommunalem Abwasser. Gesamthaft werden rund 10 bis 25 % des DOC durch Ozonung und Sandfiltration reduziert (bei spezifischen Ozondosen von 0.5 bis 0.7 gO₃/gDOC).

Ein sehr ähnliches Verhalten zeigte die GAK-Filtration 3, welche bereits stark mit DOC und Spurenstoffen vor dem Einsatz als biologische Nachbehandlung beladen war. Die DOC-Elimination lag nach Erschöpfung der Sorptionskapazität (nach etwa 10'000 BV) in derselben Größenordnung wie bei der Sandfiltration der ARA Neugut und betrug rund 15 bis 25 % (im Mittel 18 %). Gesamthaft wurden durch GAK-Filtration und Ozonung in dieser Verfahrenskombination rund 25 % des DOC reduziert.

Nach Erlöschen der Sorptionskapazität der beiden GAK-Filtrationen 1 und 2 (Start mit frischer Kohle), verblieb eine ähnlich hohe DOC-Elimination um 15 bis 20% durch biologische Aktivität und Filtration. Die Beladung des GAK-Filters 2 (nach Ozonung) war leicht verzögert im Gegensatz zur GAK-Filtration 1 (nach Nachklärung). Die Aufenthaltszeiten in allen drei GAK-Filtrationen betrug rund 15 Minuten.

In diesem Zusammenhang soll jedoch darauf hingewiesen werden, dass es derzeit aus verschiedenen Untersuchungen Hinweise gibt, dass bei einer Verlängerung der Kontaktzeit (> 15 Minuten) die Sorptionsleistung bzw. Standzeit der GAK-Filtration bis zum Erreichen des gewählten Abbruchkriteriums (Bettvolumina) hinausgezögert werden kann. Hierzu fehlen jedoch aber noch mehr gut abgestützte Ergebnisse. Auch fehlen Erfahrungen mit verlängerter Kontaktzeit (> 20 min) kombiniert mit einer Vorbehandlung bei tiefen Ozondosen sowie Parallelbetrieb von mehreren Filterzellen.

Die Reduktionen des DOC im Wirbelbett- und Festbett-System waren im Vergleich zur Sandfiltration und GAK-Filtration 3 deutlich geringer. Diese betrugen im Mittel rund 6 % für das Wirbelbett bzw. 4.5 % für den Festbett-Reaktor. Die geringe Reduktion im Festbettreaktor lässt sich durch die geringe Biomasse im System erklären. Ein deutlicher Biofilmbewuchs liess sich nicht auf dem Aufwuchsträger feststellen, da die Biofilme durch Frass eines massiven Wasserschneckenbefall reduziert wurden. Die geringe Leistung des Wirbelbettes lässt sich nicht erklären. Ähnliche Beobachtungen wurden jedoch auch beim Wirbelbett der Ozonungsanlage der Kläranlage Duisburg-Vierlinden (NRW, D) gemacht.

Es konnte eine deutliche Zunahme des AOC nach der Ozonung festgestellt werden. In der Phase mit konstanter Ozondosierung von 2.7 gO₃/m³ wurde der AOC-Gehalt um etwa das drei-fache gegenüber dem Ablauf der Nachklärung erhöht. In der Sandfiltration und der vorbeladenen GAK-Filtration 3 (35'000 BV) wurde der AOC zu 40 % respektive zu 60 % eliminiert. Eine ähnliche AOC-Zunahme durch die Ozonung bzw. Reduktion in der Sandfiltration wurde in den Untersuchungen auf der ARA Wüeri, Regensdorf beobachtet (Abegglen et al. 2009).

Die GAK-Filter 1 und 2 (feinere Körnung als Sandfiltration und GAK-Filtration 3) wiesen zum Zeitpunkt der AOC-Messungen (rund 13'000 BV) noch eine Restadsorptionskapazität auf. Die GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) zeigte eine Elimination von rund 70% bezüglich des AOC.

Das Wirbelbett und Festbett zeigten eine Reduktion des AOC von 17 sowie 13 % auf, so dass eine biologische Aktivität sicher belegt werden kann.

In den Untersuchungen wurde auch der Feststoffrückhalt der Verfahren betrachtet. Der Aspekt des Feststoffrückhaltes ist jedoch nicht Bestandteil der Aufgabe einer biologischen Nachbehandlung nach Ozonung. Ein verbesserter Feststoffrückhalt kann jedoch Ziele der weitergehenden Abwasserreinigung erreichen. Werden zusätzlich Feststoffe zurückgehalten, verbessert sich die Abwasserqualität hinsichtlich der in den Feststoffen inkorporierten sowie sorbierten Substanzen (Phosphor, Stickstoff, sorbierte Schwermetalle und Spurenstoffe) sowie bezüglich der Feststofffracht selbst in das Gewässer (Kolmation der Gewässersohle).

Erwartungsgemäss konnten die Filtrationsverfahren im Vergleich zu den vergleichsweise „offenen“ Systemen Festbett und Wirbelbett hohe Feststoffreduktionen erreichen (Rückhalt um 70 %). Der der GAK-Filtration 1 vorgeschaltete Tuchfilter konnte eine im Vergleich zum GAK-Filter 2 beobachtete Akkumulation von Feststoffen gegen Ende des Untersuchungszeitraumes in der Filterpackung verhindern. Der dem Wirbelbett nachgeschaltete Filter erreichte eine deutliche Feststoffreduktion (50%), wobei hier der Tuchfilter hydraulisch überlastet war und mit einem sehr dichten Filtertuch bestückt war.

Insgesamt zeigten sich die eingesetzten Verfahren im Betrieb als sehr robust. Im Verhalten waren die eingesetzten GAK-Filter der Sandfiltration bezüglich Unterhalt und Eliminationsleistung (DOC, TS) sehr ähnlich. Eine vergleichsweise geringere biologische Aktivität zeigten das Festbett und das Wirbelbett, wobei auch bei diesen eine Reduktion des gelösten DOC und AOC beobachtet wurde.

Arbeitspaket 2: Verhalten von Spurenstoffen und Zwischenprodukten in der Ozonung und Nachbehandlung

Die Mikroverunreinigungen werden bei der für die ARA Neugut empfohlenen Ozondosis von 0.55 gOzon/gDOC (2.0-3.3 mg/l Ozon) gut eliminiert. Nicht nur die 12 Leitsubstanzen sondern auch eine Auswahl von rund 200 untersuchten umweltrelevanten Stoffen werden im Schnitt zu mehr als 79 % über die ganze Abwasserreinigungsanlage eliminiert. Es wurde zwar eine Bildung der problematischen Oxidationsnebenprodukte Bromat und NDMA festgestellt. Die zu erwartenden Konzentration für Bromat im Vorfluter sind jedoch deutlich unter dem Toleranzwert der Schweiz für Trinkwasser. Für NDMA gilt in der Schweiz kein Wert. NDMA wird in allen Nachbehandlungen deutlich reduziert. Bromat wird erwartungsgemäss in keiner biologischen Nachbehandlung reduziert.

Die untersuchten Mikroverunreinigungen und die gebildeten nachgewiesenen, stabilen Transformationsprodukte der Ozonung wurden in den biologischen Systemen der Nachbehandlung nicht abgebaut. Jedoch zeigen die GAK-Filtrationen eine gute Sorptionskapazität der nach der Ozonung verbliebenen Mikroverunreinigungen und detektierten Transformationsprodukte, wobei auch bei einem Bettvolumen von 50'000 bei der nachgeschalteten GAK-Filtration 3 noch eine gewisse Elimination für einige Stoffe feststellbar ist. Derartige GAK-Filtrationen mit hohen Standzeiten bzw. erreichten

Bettvolumina sollten genauer untersucht werden, da sie eine vielversprechende Alternative zum Sandfilter darstellen. Die detektierbaren Transformationsprodukte der Ozonung sind offensichtlich stabile Substanzen. Dass über die Nachbehandlungen aber, wie gewünscht, ein Abbau von gut abbaubaren Oxidationsnebenprodukten und Transformationsprodukten, welche in der Ozonung generiert wurden, geschieht, zeigt die Reduktion des AOC. Für die Evaluierung und zum Vergleich der Effizienz der Nachbehandlungen müssen die Biotests herangezogen werden.

Arbeitspaket 3 - Ökotoxikologische Untersuchungen - Biotests zur Erfolgskontrolle der Ozonung und Nachbehandlung

Im Arbeitspaket 3 wurden diverse Biotests (Amestest, Leuchtbakterientest, kombinierter Grünalgentest, Reproduktionstest mit Wasserflöhen sowie ein Glanzwurmtest und ein fish early life stage toxicity Test mit Regenbogenforellen) zur Erfolgskontrolle der Spurenstoffelimination durchgeführt. Bei konstanter Ozondosis von $2.7 \text{ gO}_3/\text{m}^3$ wurden in der zweiten Hälfte des Projektzeitraumes die verschiedenen Abläufe der Nachbehandlungsverfahren, der Ozonung und der Nachklärung bezüglich ihrer ökotoxikologischen Effekte untersucht.

Insgesamt konnte mit verschiedenen ökotoxikologischen Biotests (Leuchtbakterientest, Grünalgentests, Genexpressionsuntersuchungen des fish early life stage toxicity-Test mit Regenbogenforellen) die Leistungsfähigkeit der erweiterten Abwasserbehandlung mittels Ozonung auf der ARA Neugut in Dübendorf gut überprüft werden. Es ist eindeutig, dass die Ozonung die Toxizität des zuvor biologisch gereinigten Abwassers effizient verringert.

Vereinzelt trat Mutagenität nach der Ozonung und nach der Nachbehandlung im Sandfilter auf.

Es konnte anhand einiger Biotests (Grünalgen, Leuchtbakterien und subletalen Biomarker des „fish early life stage toxicity“-Test mit Regenbogenforellen) gezeigt werden, in welchen Fällen die zusätzlichen Nachbehandlungen die nach der Ozonung verbleibende Resttoxizität des Abwassers reduzierte:

Der frische Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2, in der Betriebszeit von 12'600 bis 20'000 BV) erbrachte die höchste effektbasierte Verbesserung. Auch der beladenen Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 3, in der Betriebszeit von 35'300 bis 42'600 BV) verbesserte geringfügig die Effekte. Es ist anzunehmen, dass neben der biologischen Aktivität in diesen Filtern auch noch eine Reduktion von toxischen Einzelsubstanzen durch Sorption stattgefunden hat, da beide GAK-Filter zum Zeitpunkt der Biotests noch eine geringe Beladungskapazität aufwiesen.

Bei den weiteren rein biologisch arbeitenden Nachbehandlungen Sandfilter, Wirbelbett und Festbett traten keine konsistenten Verbesserungen auf.

Mikrobiologische Zusatzuntersuchungen im Rahmen von ReTREAT

Im Rahmen von Zusatzuntersuchungen wurden Aspekte der Hygienisierung und des Verhaltens von antibiotikaresistenten Mikroorganismen im Zusammenhang der Ozonung und biologischen Nachbehandlung betrachtet.

Untersuchungen im Labor zur Ozonung zeigten eine deutlich höhere Inaktivierung von Mikroorganismen als es auf der ARA Neugut gezeigt werden konnte. Eine mögliche Ursache kann ein Wiederaufwuchs nach der Ozonung in den Leitungen, Wasserreservoirs und Probenahmeeinrichtungen sein. In den nachgeschalteten Filtrationen wurde kein besorgniserregender Aufwuchs an Indikatororganismen sowie Pathogenen festgestellt. Allerdings lassen sich aufgrund der geringen Anzahl an Proben und dem Fokus auf kultivierbare Mikroorganismen nur bedingt aussagekräftige Schlüsse ziehen. Es wird empfohlen in zukünftigen Untersuchungen zur biologischen Nachbehandlungen nach Ozonung diesen Aspekt intensiver und über einen längeren Zeitraum zu untersuchen. Eine Kombination aus kulturbasierten sowie kultur-unabhängigen Methoden kann zu einer besseren Risikoabschätzung im Hinblick auf Pathogene und antibiotika-resistente Mikroorganismen beitragen.

Mit der Durchflussszytometrie wurde vor allem die Dynamik der planktonischen Zellen aufgezeichnet. Insbesondere können aber auch Abwasserflocken und Zellaggregate einen Schutz für die einzelnen Zellen vor Ozon bieten. Dieser wichtige Faktor sollte in künftigen Studien mit einbezogen werden und ein besonderes Augenmerk auf Zellen gelegt werden, die in Flocken überleben und nachfolgend erheblich zum Aufwuchs in den Leitungssystemen beitragen können.

Die durchgeführte Studie zur Antibiotikaresistenz auf der ARA Neugut zeigt, dass durch Ozonung, welche für eine effektive Eliminierung von Mikroschadstoffen optimiert wurden (0.45 - 0.55 gO₃/gDOC), zusätzlich multiresistente Bakterien (MRB) aus der Nachklärung inaktiviert werden. Allerdings wird dieser Effekt z.T. durch einen Wiederaufwuchs von MRB während der biologischen Nachbehandlung reduziert. Eine Zerstörung von intrazellulären Resistenzgenen unter diesen Bedingungen scheint nicht zu geschehen.

Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Seitens des Ingenieurbüros Guyer AG wurde eine Wirtschaftlichkeitsberechnung der betrachteten Verfahren für eine Kläranlage mittlerer Ausbaugrösse (93'500 EW) vorgenommen. Das Festbettverfahren und die alleinige GAK Filtration wurde nicht betrachtet. Die Kostenbetrachtungen haben eine Genauigkeit von $\pm 15 \%$.

Bezüglich der Investitionskosten ist die Variante Ozonung mit nachgeschaltetem Wirbelbett im Vergleich zur Referenzvariante Ozonung mit Sandfiltration 5 % günstiger. Wird die Variante mit Wirbelbett um eine Tuchfiltration erweitert, ist diese 5 % teurer als die Referenzvariante. Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Kostenrechnungen können diese Varianten als nahezu gleich teuer betrachtet werden. Die Variante Ozonung mit GAK-Filtration ist 14 % teurer als die Referenzvariante Sandfiltration. Inbegriffen ist in den Investitionskosten eine einmalige GAK-Füllung.

Die Jahreskosten werden durch den Kapaldienst dominiert. Bezüglich Wartung sowie Unterhalt sind alle Variante in etwa gleich. Die Betriebskosten sind für eine GAK-Filtration mit Austausch der GAK nach Erreichen des Abbruchkriteriums (im Mittel 80 % Reduktion der Leitsubstanzen) erwartungsgemäss am höchsten und sind in etwa doppelt so hoch im Vergleich zu den anderen Nachbehandlungs-Varianten, trotz Einsparungen beim Ozoneinsatz. Unter Berücksichtigung einer vorgeschalteten Ozonung und parallelem Betrieb von 6 GAK-Filtern ist die Standzeit der GAK verlängert und es wird bei dieser Betrachtung davon ausgegangen, dass ein Austausch bei rund 60'000 BV bzw. alle 4 Jahre erfolgt.

Gesamtbetrachtung

Die umfangreichen Untersuchungen im Projekt ReTREAT und der begleitenden Betrachtungen zur biologischen Nachbehandlung von ozonten kommunalem Abwasser haben wichtige und wertvolle Erkenntnisse geliefert.

Eine Übersicht bezüglich Leistungsfähigkeit und Wirtschaftlichkeit der betrachteten Verfahren ist in Abschnitt 11 gegeben. Festzuhalten ist, dass alle betrachteten biologischen Verfahren eine biologische Aktivität zum Abbau der in der Ozonung gebildeten Oxidationsnebenprodukte aufwiesen (Reduktion DOC und AOC), welche jedoch unterschiedlich hoch ausfiel. Ein Abbau der untersuchten Mikroverunreinigungen und detektierten Transformationsprodukte durch biologische Aktivität konnte im Untersuchungszeitraum aufgrund der hohen Stabilität der betrachteten Einzelsubstanzen nicht explizit beobachtet werden. NDMA, welches in der Ozonung produziert wurde, wurde jedoch in allen Nachbehandlungen abgebaut. Die GAK Filter sind wegen der zusätzlichen Elimination von Stoffen durch Sorption je nach gefahrenen Bettvolumen sehr effektiv. Die Kombination der GAK Filter mit Vollozonung geht aber über die gesetzlichen Anforderungen hinaus.

Es ist nicht auszuschliessen, dass bei längerem Betrieb der Nachbehandlungen sich in den Biofilmsystemen adaptierte Biozönosen einstellen, die Einzelsubstanzen verbessert biologisch abbauen. Hierzu gibt es erste Erkenntnisse aus anderen Untersuchungen. Dieser Zusammenhang bedarf der weiteren Untersuchung.

Eine favorisierte Verfahrensoption zur biologischen Nachbehandlung kann hier nicht gegeben werden. Wenig empfehlenswert ist hingegen aus betrieblichen Gründen die Verwendung eines Festbettreaktors (geringe biologische Aktivität durch Schneckenbefall).

Die ökotoxikologischen Untersuchungen zeigten, dass Ozonung die gemessenen Effekte reduzierte. Die darüber hinaus verbleibende geringe Toxizität wurde nur durch die GAK-Filtration 2 konsistent zusätzlich verbessert.

1 Hintergrund

Am 4. November 2015 hat die Schweiz die revidierte Gewässerschutzverordnung genehmigt. Somit sind die Bestimmungen bezüglich der Elimination von organischen Spurenstoffen am 1. Januar 2016 in Kraft getreten (www.bafu.admin.ch/wasser). Diese nennt die Kriterien für die Aufrüstung bestimmter Abwasserreinigungsanlagen (ARA) mit einer zusätzlichen Klärstufe, welche die Elimination von Spurenstoffen sicherstellt. Zudem präzisiert sie die Finanzierungsmodalitäten. Finanziert wird diese Aufrüstung zu einem großen Teil durch eine Abwasserabgabe von 9 Franken pro Einwohnerin und Einwohner und Jahr, die von allen ARA erhoben wird.

Um die Belastung der Oberflächengewässer mit Spurenstoffen um 50 Prozent zu senken, müssen rund 100 ARA mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe zur Beseitigung solcher Substanzen aufgerüstet werden. Ziel ist es, dies innerhalb der nächsten 25 Jahren umzusetzen. Die Gewässerschutzverordnung (GSchV) präzisiert, dass neben den grossen Kläranlagen diejenigen ARA aufgerüstet werden, die sich in der Nähe von Gewässern befinden, welche zur Trinkwasserversorgung genutzt werden. Weiter sind ARA an Gewässern betroffen, die große Mengen Abwasser transportieren (Abwasseranteil > 10 %). Auf diese Weise wird die Wasserqualität der großen und mittelgroßen Fließgewässer spürbar verbessert. Gleichzeitig verringert sich so die Belastung mit Spurenstoffen in den flussabwärts gelegenen Ländern, in denen das Trinkwasser häufig aus Fließgewässern gewonnen wird (Oberliegerverantwortung). Zur Überprüfung der Wirksamkeit der Maßnahmen können zudem schrittweise ökotoxikologisch begründete Anforderungswerte für die wichtigsten in die Oberflächengewässer gelangenden Spurenstoffe eingeführt werden.

Neben der Anwendung von Aktivkohle (Boehler et al. 2012a, Metzger 2010) hat sich die Ozonung von zuvor biologisch gereinigten Abwasser als technisch und wirtschaftliche bevorzugte Option zur effizienten Spurenstoffelimination herausgestellt (Abegglen et al. 2011, Hollender et al. 2009; Margot et al. 2013).

Durch die Ozonung wird eine Abnahme von vielen ökotoxikologischen Effekten festgestellt. So vermindert sich z.B. die Oestrogenaktivität und Algentoxizität (Escher et al. 2009, Margot et al. 2013, Stalter et al. 2011). In gewissen ökotoxikologischen Studien wurde auch ein temporärer Anstieg der Toxizität nach der Ozonung festgestellt, welche sich jedoch in der nachfolgenden biologischen Filtration z.B. über einen Sandfilter wieder reduzierte (Kienle et al. 2011, Stalter et al. 2010 a, b).

Eignet sich eine kommunale Kläranlage für die Integration einer Ozonungsanlage soll gemäss einer Empfehlung des Bafu eine biologisch aktive Reinigungsstufe nachgeschaltet werden. Neben der Sandfiltration können gegebenenfalls andere Verfahren diese Aufgabe erfüllen. Im vorliegenden Bericht wurde eine Auswahl verschiedener potentieller Verfahrenstechniken auf ihre Eignung untersucht. Das Projekt wurde massgeblich durch die Eawag initiiert und wurde durch das Bafu und weiteren Industriepartnern sowie die ARA Neugut, Dübendorf substantiell unterstützt.

2 Hauptaufgabe der biologischen Nachbehandlung

Bei einer Ozonung werden die MV durch Ozon und OH-Radikale umgewandelt. Typischerweise bleiben unproblematische Umwandlungsprodukte der Spurenstoffe – sogenannte Transformationsprodukte – zurück, die keine Wirkung oder deutlich geringere Effekte haben als die Ausgangssubstanz. Die Bestimmung dieser Transformationsprodukte ist sehr komplex und aufwendig. So wurde in einer umfangreichen Arbeit an der Eawag die Bildung von Transformationsprodukten aus der Umwandlung von Arzneimitteln untersucht (Borowska et al. 2016). Es zeigte sich, dass aus tertiären Aminen häufig *N*-Oxide entstehen. Erhöht man die spezifische Ozondosis, werden diese Transformationsprodukte weiter oxidiert. Eine eindeutige Bestimmung und die Quantifizierung eines Transformationsprodukts ist jedoch nur dann möglich, wenn ein käuflicher Standard erhältlich ist. Dies ist aktuell nur für sehr wenige Stoffe der Fall, zum Beispiel für die *N*-Oxide. Neben der Umwandlung von Spurenstoffen (Bildung von Transformationsprodukten) werden andere organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe ebenfalls oxidiert. Aus Letzteren können sogenannte Oxidationsnebenprodukte entstehen, die potenziell eine erhöhte Toxizität aufweisen. Die meisten davon werden in der biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe wieder abgebaut, wie beispielsweise Aldehyde, Ketone oder organische Säuren (Lee et al. 2016). Aus diesem Grund ist eine biologische Nachbehandlung notwendig. Bei der Behandlung von ungeeigneten Abwässern mit Ozon können aber verschiedene stabile, toxische Oxidationsnebenprodukte, wie z. B. Bromat, gebildet werden, die in der Nachbehandlung nicht oder ungenügend abgebaut werden. Eine Ozonung ist in diesem Fall nicht geeignet. Diese Abwässer müssen frühzeitig identifiziert (VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung») und ein alternatives (Aktivkohle-basiertes) Verfahren oder Massnahmen an der Quelle realisiert werden. Es kann somit festgehalten werden: Transformationsprodukte entstehen durch die Oxidation von MV und es entstehen typischerweise unproblematische Transformationsprodukte. Unerwünschte stabile und labile Oxidationsnebenprodukte (z. B. Bromat, NDMA) werden aus Reaktionen mit der Abwassermatrix gebildet. Es wird davon ausgegangen, dass bei kommunalem Abwasser Oxidationsnebenprodukte ökotoxikologisch relevanter sind als Transformationsprodukte (Lee et al. 2016). Als Überbegriff für Transformations- und Oxidationsnebenprodukte kommt häufig der Ausdruck «Reaktionsprodukte» zur Anwendung.

Details zur Entstehung und Art der Transformationsprodukte sowie von Oxidationsnebenprodukten findet sich im Abschnitt 4.2.

3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Durch Ozonung von biologisch gereinigtem Abwasser werden reaktive bzw. biologisch abbaubare Zwischenprodukte im Ablauf der ARA generiert, welche gemäß Empfehlung des Bafu in einer nachgeschalteten biologisch aktiven Reinigungsstufe weitestgehend eliminiert werden sollen. Man unterscheidet zwischen Oxidationsnebenprodukten, welche aus der Abwassermatrix generiert werden, beziehungsweise den Transformationsprodukten, welche durch die Reaktion von Ozon mit den

Mikroverunreinigungen gebildet werden. Oxidationsnebenprodukte entstehen unter anderem aus inerten organischen und anorganischen Stoffen des Zulaufs sowie den Abbauprodukten, die sich in der biologischen Behandlung gebildet haben.

Biologisch aktive Sandfiltrationen können die Aufgabe der biologischen Nachbehandlung übernehmen und abbaubare Transformationsprodukte eliminieren bzw. die negative ökotoxikologische Wirkungen des mit Ozon behandelten Abwassers reduzieren. Dies zeigte sich unter anderem in den volltechnischen Untersuchungen auf der ARA Wueri, Regensdorf (Abegglen et al. 2009).

Im Projekt „ReTREAT“ werden alternative Verfahrenstechnologien zur biologischen Nachbehandlung im direkten Vergleich zur volltechnischen Sandfiltration der ARA Neugut getestet. Die ARA Neugut betreibt seit Frühjahr 2014 erfolgreich eine volltechnische Ozonung zur Spurenstoffelimination. Neben der grundsätzlichen technischen Eignung der Verfahren werden auch neben der klassischen Spurenstoffanalytik die Bildung, der Abbau und die Identifikation von Restprodukten nach der Ozonung und ausgewählter Transformationsprodukte angeschaut. Zudem werden Aspekte der ökotoxikologischen Wirkung der Abläufe der verschiedenen Behandlungsstufen untersucht (Biotests). Mikrobiologische Zusatzuntersuchungen ergänzen die Untersuchungen zu Auswirkungen der Ozonung auf die mikrobielle Dynamik und zum Verhalten von Antibiotika resistenten Keimen.

Auf der ARA Neugut wurden daher diverse Pilotanlagen installiert und betrieben, welche mit unterschiedlichen Abläufe der ARA beschickt wurden. Im Fokus war die Behandlung von zuvor biologisch gereinigtem und ozontem kommunalem Abwasser. Vor Inbetriebnahme der Pilotanlagen wurde im Rahmen anderer Projekte eine für die ARA Neugut optimierte Ozondosis evaluiert (vgl. Fleiner et. al. 2015, McArdell et al. 2015) und während der Pilotierung und insbesondere während der Projektphase mit Biotests in 2015 konstant gehalten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden dazu beitragen, eine optimale Umsetzung der biologischen Nachbehandlung des ozonten Abwassers zu ermöglichen.

4 Allgemeine Grundlagen

4.1 Testverfahren zur Eignung einer ARA zur Ozonung

Wie in Abschnitt 4.2 aufgezeigt werden bei der Anwendung von Ozon teilweise die Abwasserinhaltsstoffe oxidiert bzw. transformiert, d.h. chemisch umgewandelt. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass bei kommunalem Abwasser in der Ozonung mit nachfolgender biologischer Behandlung keine problematischen Stoffe in relevanten Konzentrationen entstehen. Bei Abwässern mit spezieller Belastung, z.B. aufgrund bedeutender Industrie- und Gewerbebetriebe, können jedoch Einzelstoffe in hohen Konzentrationen auftreten, aus denen in der Ozonung potentiell problematische Stoffe in relevanten Mengen entstehen.

Daher ist es bereits im Vorfeld der Planungen zur Erweiterung einer Kläranlage zur Spurenstoffelimination sinnvoll eine einfache Analyse des Einzugsgebietes durchzuführen. Zeigt sich hier bereits ein stark industriell/gewerblich geprägtes Abwasser sind weitere Abklärung notwendig, ob sich ein Abwasser (z.B. bei hohem spezifischen Industrieanteil) mit seiner spezifischen Matrix für eine Ozonung eignet.

Ausserdem sollten aus einer Sammelprobe vom Ablauf der Nachklärung klassische Abwasserparameter bestimmt werden. Erhöhte Nitrit oder DOC-Werte bedeuten, dass der Ozonverbrauch für die Spurenstoffelimination höher ausfallen wird. Durch eine Optimierung der biologischen Stufe oder durch Massnahmen im Einzugsgebiet können diese Stoffe jedoch vorgängig minimiert werden.

Ein systematisches Testverfahren wurde an der Eawag entwickelt (Schindler Wildhaber et al. 2015). Das Verfahren ist modular aufgebaut und geht stufenweise vor. Es besteht aus chemischen Messungen wie auch ökotoxikologischen Tests. Abbildung 1 zeigt das modulare Konzept des Ozontestverfahrens.

Im Modul 1 wird die Exposition von Ozon und OH-Radikalen mit unproblematischen Referenzabwässern verglichen. Treten hier erhöhte oder reduzierte Ozonzehrungen auf, deutet dies auf allfällig ungünstige Inhaltsstoffe im Abwasser hin und weitere Tests sind notwendig. So werden im zweiten Modul die Abbaueffizienz der Spurenstoffe mit Ozon untersucht. Auch werden Bromid- und Bromat-Messungen (Modul 3) durchgeführt sowie die Bildung von NDMA untersucht. Modul 4 beinhaltet vergleichende ökotoxikologische Untersuchungen, welche ggf. zusätzliche toxische Effekte des ozonten Abwasser aufzeigen können.

Modul 5 beinhaltet die Pilotierung der Ozonung auf der ARA mit einem mobilen System im kontinuierlichen Betrieb und untersucht das Verhalten des Abwassers bei der Ozonung über einen längeren Zeitraum.

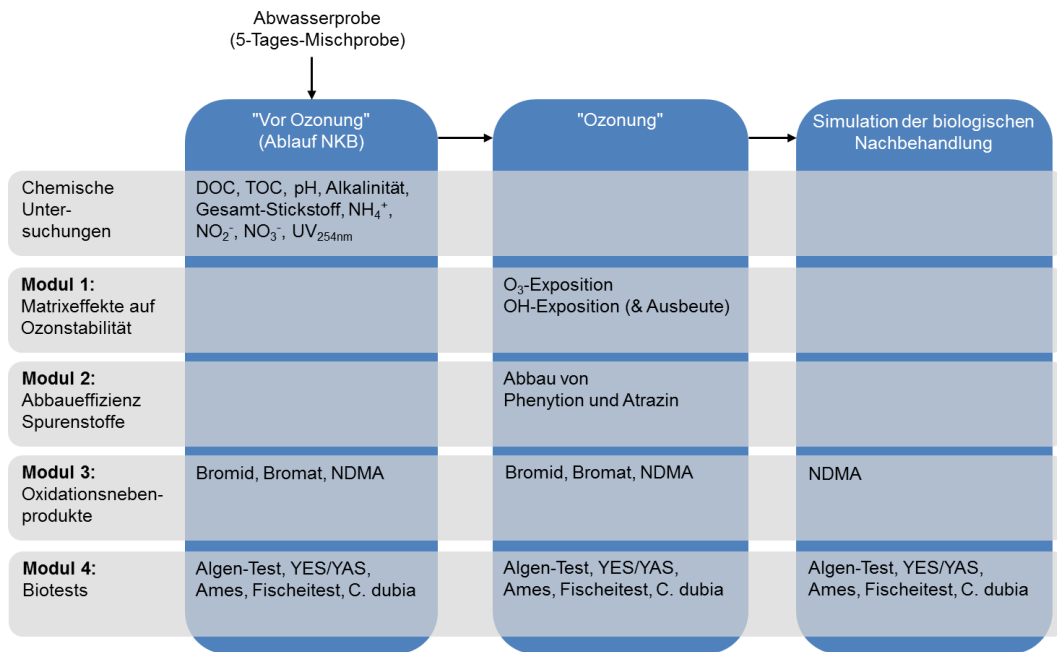


Abbildung 1 Detaillierte Übersicht über das Vorgehen sowie die Aufteilung der Module auf die verschiedenen Abwasserproben. Die Module 1 bis 4 werden im Labor durch Einzelmessungen und Versuche durchgeführt, Modul 5 ist nicht dargestellt, dieses wird bei Bedarf direkt auf der jeweiligen ARA im Pilotmassstab durchgeführt und betrachtet die Ozonung über einen längeren Zeitraum (Wunderlin et al. 2015).

In ersten Anwendungen hat sich das Test-Verfahren bisher bewährt und steht nun auch kommerziell bei privaten Laboren zur Verfügung. Diese einzelnen Tests wurden auch für die ARA Neugut durchgeführt und waren positiv, so dass die Ozonungsanlage auf der ARA realisiert wurde.

Grundsätzlich ist es dringend zu empfehlen dieses Test-Verfahren stufenweise durchzuführen im Rahmen der Vorabklärungen zur Umsetzung der Spurenstoff-elimination auf den einzelnen Kläranlagen. Dies auch insbesondere vor dem Hintergrund, dass doch hohe Investitionskosten durch die ARA getätigt werden.

Detailliertere Informationen und Arbeitsanweisungen zum Testverfahren finden sich unter WWW.micropol.ch bzw. in Wunderlin et al. (2015) sowie in Schindler Wildhaber et al. (2015). Eine VSA-Empfehlung „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung“ wurde erarbeitet (VSA 2017).

4.2 Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte bei der Ozonung von kommunalem Abwasser

Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel, welches Mikroverunreinigungen und natürliche organische Stoffe im Abwasser angreift. Nur ein geringer Anteil wird in der Ozonung völlig mineralisiert. Es entstehen dabei aus den Mikroverunreinigungen Transformationsprodukte. Gleichzeitig reagieren auch die Bestandteile der Abwassermatrix mit Ozon, wobei Oxidationsnebenprodukte entstehen (Abbildung 2). So entstehen teiloxidierte, hauptsächlich unbekannte Reaktionsprodukte.

Diese sind meist besser biologisch abbaubar als ihre Vorläufersubstanzen. Labile, zum Teil auch toxische Reaktionsprodukte werden in der Nachbehandlung wieder abgebaut. Entstehen stabile, toxische Oxidationsnebenprodukte (z.B. Bromat in hohen Mengen) ist das Abwasser nicht für eine Ozonung geeignet. Hierzu müssen frühzeitige Abklärungen zur Verfahrenseignung Ozonung gemäss der VSA-Empfehlung (VSA 2017) durchgeführt werden. Nachfolgend wird etwas genauer auf die Reaktionsprodukte der Ozonung eingegangen.

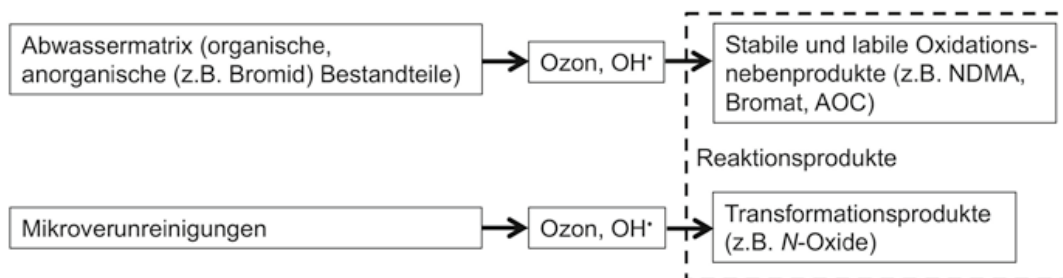


Abbildung 2 Aus der Abwassermatrix entstehen durch die Behandlung mit Ozon stabile und labile Oxidationsnebenprodukte und aus den Mikroverunreinigungen Transformationsprodukte (z.B. N-Oxide). Die Darstellung ist in Anlehnung an Lee und von Gunten (2016).

Bromat

Bromat, das durch Reaktion von Ozon mit Bromid gebildet wird, gilt als potentiell krebserregend. Die Bromatbildung steigt zunehmend ab einer Ozondosis von 0.4 gO₃/gDOC (siehe Abbildung 3). Bei geringer Bromidkonzentration im Abwasser wie dies z.B. bei den Versuchen in der ARA Regensdorf (Abegglen et al 2009) und Duisburg-Vierlinden (ARGE 2014) der Fall war (ca. 30 µg/l), wurde der zulässige Trinkwassertoleranzwert von Bromat (10 µg/l) nie überschritten. Dieser Toleranzwert kann aber bei hoher Bromidkonzentration im Abwasser und bei gleichzeitig hoher Ozondosis überschritten werden (z.B. Versuche in der ARA Lausanne (Kienle et al 2015) und Bad Sassendorf (ARGE 2015). In ganz seltenen Fällen kann Bromat auch schon im Zulauf der ARA vorhanden sein. Der chronische Umweltqualitätsstandard für Bromat, wie er vom Oekotoxzentrum Eawag-EPFL vorgeschlagen wird, um die Wasserlebewesen vor einer Langzeitbelastung zu schützen, liegt bei 50 µg/L Bromat (www.oekotoxzentrum.ch).

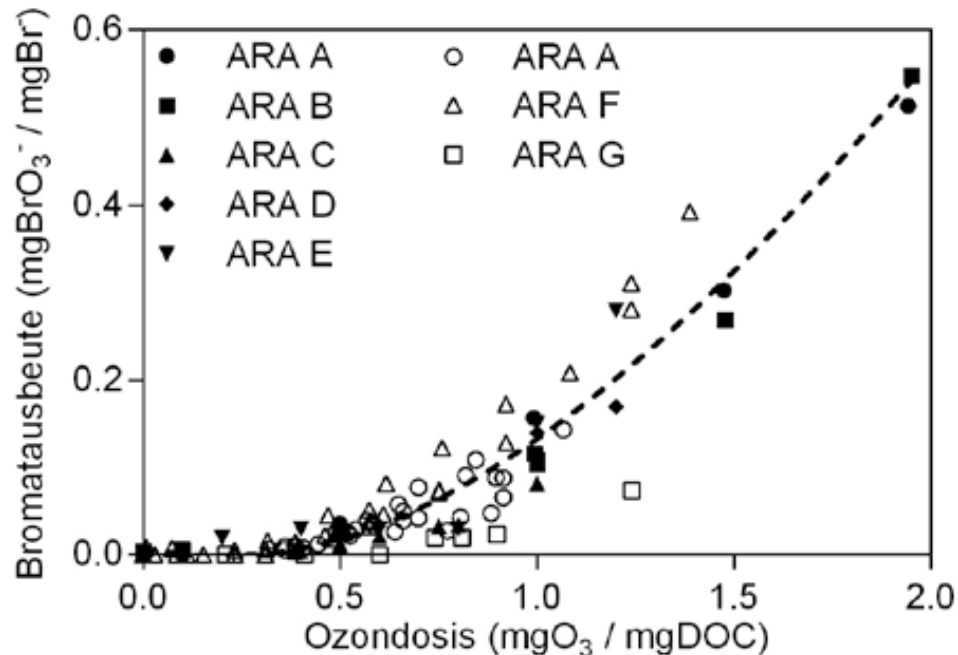


Abbildung 3 Bromatausbeute bei der Ozonung von Abwässern aus verschiedenen ARA. Die Bromatausbeute steigt erst für eine spezifische Ozondosis > 0,4–0,6 mg O₃/mg DOC nahezu linear mit der spezifischen Ozondosis an. Die Bromatausbeute war unabhängig von der Bromidkonzentration (40–700 µg/L, je nach Abwasser) Soltermann et al. (2017).

Nitrosamine

Nitrosamine sind organische Verbindungen und gelten als krebserregend. Sie können während der Ozonung aus organischen Aminen gebildet werden. Bei den Versuchen in der ARA Regensdorf stieg durch die Ozonung einzig die Konzentration von Nitrosodimethylamin (NDMA). Dieses wurde aber im abschliessenden biologisch aktiven Sandfilter wieder abgebaut. In der Kläranlage Bad Sassendorf wurden keine Nitrosamine oberhalb der analytischen Bestimmungsgrenze von 5 ng/l festgestellt. Ein Toleranzwert für NDMA ist in der Schweiz bisher nicht festgelegt. In Deutschland liegt der (provisorische) Trinkwassergrenzwert bei 10 ng/l.

DOC (gelöster, organischer Kohlenstoff) und AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff)

Der DOC (gelöster organischer Kohlenstoff) ist ein Summenparameter und umschreibt den gesamten Gehalt an gelösten organischen Verbindungen eines Abwassers. Nach der biologischer Behandlung bzw. im Ablauf einer Nachklärung beträgt der DOC in der Regel bei einem kommunal geprägten Abwasser in der Schweiz zwischen 5 und 10 mg/l. Der DOC umfasst auch die Mikroverunreinigungen, welche jedoch nur einen sehr geringen Anteil ausmachen. Die einzelnen Mikroverunreinigungen liegen im Konzentrationsbereich weniger Mikrogramm oder Nanogramm pro Liter. Der

überwiegende Teil der organischen Verbindungen entstammt aus biologischen Prozessen in der biologischen Stufe.

Durch die Ozonung werden nicht nur bekannte, spezifisch analysierbare organische Verbindungen transformiert. Es entstehen vielmehr eine Vielzahl transformierter organischer Verbindungen, welche nicht bekannt oder analysierbar sind. Einzelne können aber alleine oder in Wechselwirkung mit anderen Reaktionsprodukten einen negativen Effekt im Gewässer verursachen. Viele von ihnen sind in einer biologischen Nachbehandlung abbaubar bzw. werden unter Sauerstoffverbrauch abgebaut (Abnahme des DOC-Gehaltes bzw. des BDOC (biodegradable dissolved organic carbon) in der Nachbehandlung).

Die in der Ozonung gebildeten biologisch abbaubaren organischen Verbindungen können als AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) gemessen werden. Bei der AOC-Bestimmung wird jedoch aufgrund des Verfahrens nur ein Teil der biologisch abbaubaren Verbindungen erfasst, so dass der AOC-Abbau quantitativ ($\mu\text{g/L}$) geringer ist als der Verlust an DOC in der Nachbehandlung (mg/L).

Ein kleiner Teil des DOC kann bereits in der Ozonung verringert bzw. mineralisiert werden. Dies hängt jedoch stark von der Ozondosis und der spezifischen Abwassermatrix ab. In einigen Untersuchungen zeigte sich keine DOC-Verringerung, in manchen jedoch eine deutliche.

Transformation von Mikroverunreinigungen

In der Ozonung werden die Mikroverunreinigungen (MVs) nicht zu CO_2 und Wasser mineralisiert, sondern es entstehen Transformationsprodukte (OTPs). Ozon ist sehr selektiv und greift bevorzugt elektronenreiche Gruppen in einem Molekül an, wie Doppelbindungen, Phenole, Amine, oder Schwefel-haltige Verbindungen (von Sonntag und von Gunten 2012). Aufgrund der Molekülstruktur kann ein Experte deshalb abschätzen, ob eine Substanz mit Ozon reagiert oder eher stabil ist. Im Abwasser entstehen jedoch auch OH-Radikale, die ebenfalls mit den MV reagieren können. Diese Reaktionen sind nicht selektiv, wodurch fast alle Stoffe oxidiert werden können. Oft reagieren die entstandenen Transformationsprodukte wieder mit Ozon oder OH Radikalen, sodass viele Transformationsprodukte entstehen. Wenn Mechanismus und die Geschwindigkeit der Ozonreaktion eines Stoffes bzw. einer Gruppe bekannt ist, kann prinzipiell vorausgesagt werden, wie schnell eine Substanz reagiert und welche Produkte entstehen können. Solche Ansätze werden heute z.B. an der Eawag in der Gruppe von Urs von Gunten verfolgt (siehe Reviews Sonntag und v. Gunten 2012), Lee und v. Gunten 2016, Hübner et al. 2014). Diese Information ist jedoch heute nicht hinreichend verfügbar. Gewisse prinzipielle Reaktionsmechanismen von Ozon sind zwar bekannt, ein vollständiges Bild ist jedoch noch nicht vorhanden. Dafür sind Studien notwendig, um Reaktionsgeschwindigkeiten und die Transformationsprodukte von ausgewählten Stoffen zu eruieren, um damit generelle Mechanismen herzuleiten. In der Literatur sind immer mehr Informationen zu gefundenen TP von MVs vorhanden. Im EU Projekt DEMEAU wurde an der Eawag zum Beispiel die Reaktion von drei Arzneimitteln mit Ozon und die Bildung von TP genauer evaluiert, was eine aufwändige Arbeit ist

(Borowska et al. 2016). Die eindeutige Bestimmung und die Quantifizierung eines TP ist nur möglich, wenn auch ein Standard käuflich vorhanden ist. Dies ist jedoch nur für sehr wenige Stoffe der Fall.

4.3 Stand des Wissens zur biologischen Nachbehandlung

Hauptaufgabe der biologischen Nachbehandlung ist die Reduktion der labilen, d.h. biologisch abbaubaren und zum Teil toxischen Reaktionsprodukten.

Zur Abbaubarkeit von Reaktionsprodukten der Ozonung in der biologischen Nachbehandlung ist wenig Literatur vorhanden. Generell wird davon ausgegangen, dass durch die Einführung von Sauerstoff-Atomen in ein Molekül, wie es bei der Ozonung geschieht, potentiell besser abbaubare Stoffe entstehen (Hübner et al. 2014). Dies bestätigt sich in Untersuchungen zur Entstehung und Reduktion von AOC (Böhler et al. 2017). Ökotoxikologische Biotests haben gezeigt, dass eine biologische Nachbehandlung nach Ozonung sinnvoll ist, da, wie bereits erwähnt, einige Oxidationsprodukte eine Erhöhung der Toxizität des ozonten Abwassers verursachen. Welche Stoffe für eine Erhöhung der Toxizität nach einer Ozonung verantwortlich sind, ist bisher unbekannt. Es wird vermutet, dass es sich dabei um Aldehyde, Ketone oder organische Säuren handelt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass bei kommunalem Abwasser die Oxidationsnebenprodukte aus der Abwassermatrix toxisch relevanter sind als Transformationsprodukte (Lee und von Gunten 2016, vgl. Abbildung 2).

Neben der Verwendung einer Sandfiltration als biologische Nachbehandlung, welche zusätzlich den Effekt der Reduktion von Feststoffen und der darin gebundenen Nährstoffen sowie sorbierten Schwermetalle und organische Spurenstoffen mit sich bringt, sind auch andere Verfahren zur biologischen Nachbehandlung von ozontem Abwasser möglich.

Das Wirbelbettverfahren, welches mit fixierter Biomasse auf Aufwuchsträgern arbeitet, wird auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden als biologische Nachbehandlung eingesetzt (ARGE 2014). In den Untersuchungen zur Spurenstoffelimination durch Ozonung auf der ARA ProReno (Basel) wurde ebenfalls ein Wirbelbett eingesetzt (Fux et al. 2015). Nach dem gleichen Prinzip funktioniert das Festbettverfahren. Hier sind die Aufwuchsträger, im Gegensatz zum Wirbelbett, fixiert.

Ein weiteres einfaches Verfahren zur biologischen Nachbehandlung stellt der Rezirkulationsbetrieb bei Ozonung dar, wobei das ozonte Abwasser in die biologische Stufe der Kläranlage zurückgeführt wird. Diese Vorgehensweise wurde auf der Kläranlage Schwerte (NRW, D) getestet (ARGE 2014). In diesem Verfahren werden die abbaubaren Oxidationsprodukte durch die Belebtschlammbiologie abgebaut bzw. weiter biologisch transformiert. Das Verfahren ist jedoch hydraulisch anspruchsvoll und ist bei Regenwetterzulauf zur Kläranlage nur bedingt anwendbar.

Vorhandene Sandfiltrationen können auch zu granulierten Aktivkohle (GAK)-Filtrationen umgerüstet werden. Auch dieser Filter weist durch Biofilmwachstum eine biologische Aktivität auf, zusätzlich werden organische Stoffe durch Adsorption an die Kohle eliminiert. Dadurch geht die Kombination der GAK Filter mit Vollozonung, d.h. bei

Ozondosen, die alleine ausreichen, um die Qualitätsziele der Spurenstoffelimination zu erreichen, über die gesetzlichen Anforderungen der biologischen Nachbehandlung hinaus. In diversen Projekten wurde die Filtrationen mit granulierter Aktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen genutzt bzw. getestet (Benstöm et al. 2016a und Benstöm 2016b). In der Trinkwasseraufbereitung ist die Nachschaltung von GAK-Filtern nach der Ozonung schon lange üblich und seit mehr als 50 Jahren erfolgreich eingesetzt. In der Abwasserbehandlung wurden erste positive Erfahrungen zur Kombination von Ozonung und GAK-Filtration in Australien gemacht (Reungoat et al. 2010 und Reungoat et al. 2011). Weitere Untersuchungen erfolgten hierzu auch auf der Kläranlage Leverkusen (D) (Klaer et al. 2015) und durch die TU Wien (Kreuzinger et al. 2015), jedoch bei Vollozonung. Der direkte Vergleich zweier GAK-Filtrationen mit und ohne ozontes Abwasser hat gezeigt, dass die durch Ozonung veränderte Abwassermatrix eine verlängerte Standzeit der kostenintensiven GAK-Füllung ermöglichte. Die Kombination einer Teilozonung mit geringen Ozondosen und GAK-Filtration ist derzeit Fokus im Verbundprojekt auf der ARA Furt, Bülach (CH). Dabei zeigte sich, dass eine Vorbehandlung bei tiefen spezifischen Ozondosen und Parallelschaltung mehrerer GAK-Filtrationen mit verlängerter Kontaktzeit (≥ 25 min) sehr vielversprechend ist. Tiefe Ozondosen verringern einerseits die potentielle Bromatbildung in der Ozonung. Andererseits scheint sich die Standzeit (erreichte Bettvolumina bis zum Durchbruch der Mikroverunreinigungen) der GAK-Filter bei verlängerter Kontaktzeit wegen besserer Sorptionsleistung zu verlängern, sodass der GAK-Filter erst später ausgetauscht werden muss. Weitere Projekte werden auf der ARA Glarnerland (Bilten) sowie den Kläranlagen Detmold, Paderborn, Bad Oeynhausen und Harsewinkel (alle Nordrheinwestfalen, D) mit gleichem Fokus durchgeführt (schriftl. Mitteilung Klaus Alt, Hydroingenieure, Düsseldorf).

Berichte und Erfahrungen zur Reduktion negativer ökotoxikologischer Wirkungen der eingesetzten Nachbehandlungen bzw. Informationen zur Erfolgskontrolle der Verfahren mittels Biotests sind – ausser den breiten Erfahrungen mit Sandfiltern – bis heute wenig vorhanden. Quantitative Qualitätsziele der biologischen Nachbehandlung von ozontem und zuvor biologisch behandeltem kommunalem Abwasser sind bisher nicht definiert.

4.4 Abwasserreinigungsanlage ARA Neugut

Die Abwasserreinigungsanlage (ARA) Neugut in Dübendorf reinigt seit 1964 das Abwasser von 105'000 Einwohnerwerten (EW) der angeschlossenen Gemeinden Dübendorf, Dietlikon, Wangen-Brüttisellen sowie Teilgebiete aus der Gemeinde Wallisellen. Davon stammen rund 55'000 EW von industriellen Einleitern (hauptsächlich Lebensmittelindustrie) und etwa 50'000 natürlichen, angeschlossenen Einwohnern mit häuslichem Abwasser. Die maximal mögliche Ausbaukapazität liegt momentan bei 150'000 EW. Es ergibt sich ein mittlerer Trockenwetterzufluss von 220 l/s (Regenwetterzufluss auf max. 660 l/s begrenzt). Es wird täglich eine Abwassermenge von rund 13'000 bis zu maximal 57'000 m³/d (bei Regenwetter) behandelt. Zur Veranschaulichung zeigt nachfolgende Grafik das Verfahrensfließbild der ARA Neugut:

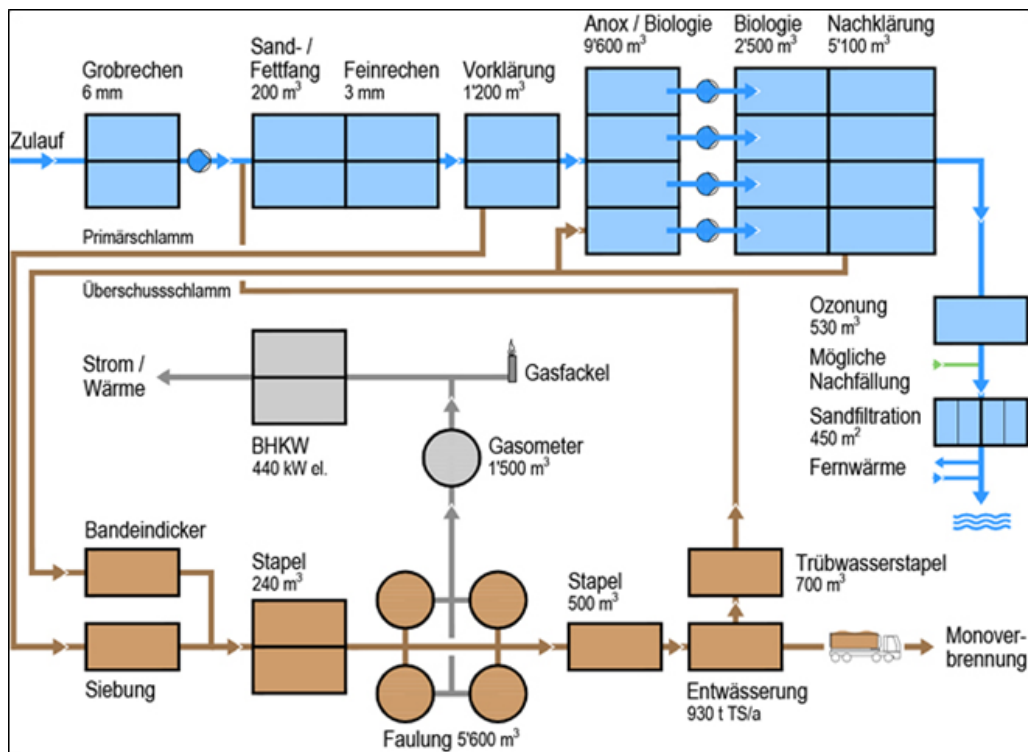


Abbildung 4 Verfahrensschema der ARA Neugut (www.neugut.ch). Neben der Reinigung des Abwasser werden zudem erhebliche Aufwendungen für die Behandlung und Entsorgung der anfallenden Klärschlämme vollzogen (Quelle: ARA Neugut).

Neben der mechanischen Reinigung, bestehend aus Grob- und Fein-Rechenanlage (6 mm / 3 mm), Sand- und Fettfang und einer Vorklärung, wird das Abwasser weiter einer biologischen Reinigungsstufe mit Nitrifikation, Denitrifikation und biologischer Phosphorelimination zugeführt. Im Ablauf der Nachklärung wird das Wasser einstrassig im freien Gefälle über den 2014 in Betrieb genommenen Ozonungsreaktor geleitet, in welchem die Mikroverunreinigungen durch Oxidation mit Ozon weiter eliminiert werden. Als letzte Behandlungsstufe folgt eine biologisch aktive Sandfiltration, bevor das gereinigte Abwasser in das Oberflächengewässer Glatt eingeleitet wird. Bezüglich der Reinigungsleistungen ist die ARA Neugut auf dem neuesten Stand der Technik. Nachfolgend ist die Eliminationsleistung der ARA Neugut in Tabelle 1 dargestellt.

Tabelle 1 Eliminationsleistung der ARA Neugut (Quelle: www.neugut.ch, Stand 2016)

BSB5-Elimination	CSB-Elimination	Phosphor-Elimination	Stickstoff-Elimination
99%	96%	90-96%	>70%

4.5 Aufbau, Betrieb und Reinigungsleistung Ozonung ARA Neugut

4.5.1 Aufbau der Ozonung

Auf der ARA Neugut wird seit Frühjahr 2014 erfolgreich eine Spurenstoffelimination vollzogen. Die ARA Neugut verfügt als erste Schweizer ARA über eine volltechnische Ozonung und eliminiert entsprechend den Vorgaben der Gewässerschutzverordnung die Leitsubstanzen. Behandelt werden 100% des Kläranlagenzulaufs. Somit hat diese Anlage eine First Mover Funktion und liefert wertvolle Erfahrungen zum Bau und Betrieb dieser neuen Verfahrenstechnik zur Elimination von Mikroverunreinigungen.

Umgesetzt ist das klassische Verfahrensbild einer Ozonung. Der Ablauf der Nachklärung wird einer einstrassigen Ozonungsanlage (1 Reaktor mit 530 m³) zugeführt. Der Reaktor ist in 6 Kompartimente aufgeteilt und es ergibt sich eine Plug-flow-Strömung (Röhrenströmung) durch den Reaktor. Neben der Flüssigsauerstoffaufbereitung und Flüssigsauerstofflagerung werden zwei Ozongeneratoren zu je maximaler Leistung von 5.5 kgO₃/h betrieben. Die Ozonung (Generatoren und Reaktor) sind in der Filtrationshalle der ARA untergebracht. Aufgrund der baulichen Verhältnisse kann das biologisch gereinigte Abwasser ohne weitere Hebung direkt im freien Gefälle dem Ozonreaktor zugeführt werden.

Durch die gewählte Grösse des Reaktors ergeben sich Aufenthaltszeiten bei Trockenwetter von 40 bis 50 Minuten und einer Mindestverweilzeit des Abwassers von rd. 13 min. bei maximalem Regenwetterzulauf. Tracer-Versuche seitens der Eawag zeigen, dass der in sechs gleichgrosse Kompartimente aufgeteilte Reaktor Plug-Flow ähnliche Verhältnisse ohne hydraulische Kurzschlüsse generiert (Fleiner et al. 2015).

Das Prozessgas kann in Kompartiment 1 und 3 eingetragen werden. Untersuchungen der ARA Neugut konnten aufzeigen, dass auch bei einem Eintrag des Prozessgases nur in Kompartiment 3 dennoch nicht zu einer Restmenge an gelöstem Ozon im Ablauf des Reaktors kommt.

Aufgrund seiner Bauhöhe bzw. Wasserspiegellage von 6 m und flächigem Diffusoreintragsystem des Prozessgases (8 bis 12 Gew.-% Ozon) kann ein sehr effizienter Ozontransfer mit hoher Ozonausbeute aus dem Prozessgas von 98 bis 99 % erreicht werden (Off-Gaskonzentration von rd. 0.1 bis 0.2 Gew.-% O₃). Die notwendige Sauerstoffversorgung ist außerhalb des Reaktorgebäudes, in einem stehenden Tank mit zwei Verdampfeinheiten, Druckreduzierungsstufe und Umschlagplatz, aufgestellt. Detailliertere Angaben zur ARA Neugut und zur Ozonung finden sich unter <http://www.neugut.ch/de/ozonung>.

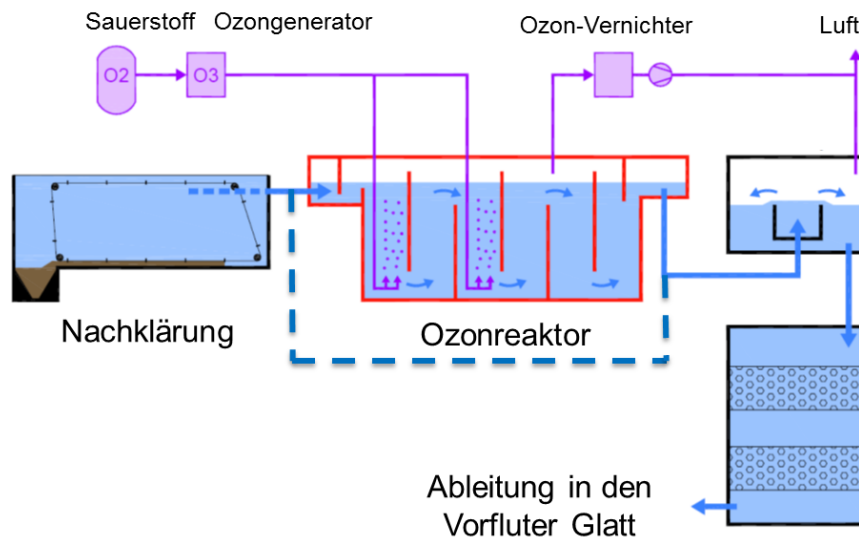


Abbildung 5 Grundschemata der Ozonungsanlage der ARA Neugut. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse und vorhandener Freifläche in der Filtrationshalle der ARA wurde der Ozonreaktor neben den vorhandenen Sandfiltern errichtet. Für Revisionsarbeiten kann die Ozonung mit dem Ablauf der Nachklärung umfahren werden, der Ablauf der Nachklärung befindet sich auf Dachniveau der zwei geschössigen Belebungsanlage der ARA Neugut, das Abwasser fließt im Freigefälle durch die Anlagenkomponenten Nachklärung, Ozonung und Sandfiltration.

Der Ozongenerator OZAT-CFV der Firma Ozonia AG ist mit einem AT (Advanced Technology) Dielektrika (kein Glasmaterial) bestückt, welches für die Herstellung von Ozon mit Konzentrationen im Bereich von 3 bis 12 Gew.-% optimiert ist. Diese sind unterhalb des Ozonreaktors in der Filtrationshalle installiert. Zudem befindet sich unterhalb des Reaktor ein Messtechnikraum (vgl. Abschnitt 4.5.2).

Das Gehäuse der Generatoren ist in einen mechanischen und elektrischen Teil unterteilt. Im mechanischen Teil ist der Ozongenerator-Kessel enthalten. Der CFV 5 verfügt über 72 Dielektrika zur Erzeugung des Ozons. Zudem sind die für den sicheren Betrieb notwendigen Rohrleitungen, Ventile und Instrumente in diesem Teil untergebracht. In einem Schaltschrank (elektrischer Teil) befinden sich die elektrische Versorgung und die Steuerungseinheit des Gerätes.

Der Ozongenerator wird mit Reinsauerstoff (98 – 99 %) betrieben. Das Ozon wird erzeugt, indem ein Teil der Sauerstoff Moleküle O₂, in einem von zwei Elektroden geformten Spalt in Ozon umgewandelt wird (siehe Abbildung 6). Wenn eine Wechselhochspannung an die Hochspannungselektrode angelegt wird, entstehen Mikroentladungen im Entladungsspalt, welche die Sauerstoffmoleküle (O₂) auftrennen. Einige der aufgetrennten Sauerstoffatome verbinden sich mit den verbliebenen Sauerstoffmolekülen O₂ und bilden so Ozon (O₃). Dieses Prinzip nennt sich "stille elektrische Entladung".

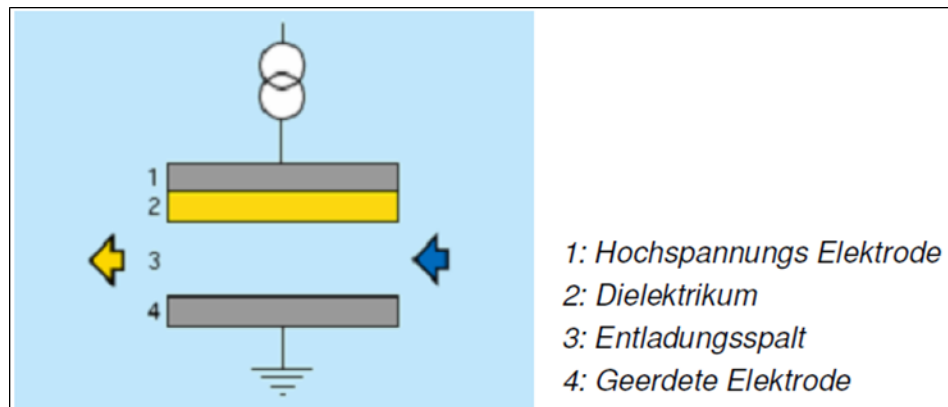


Abbildung 6 Schematische Darstellung der Ozonerzeugung mittels elektrischer Entladung, (Quelle: www.ozonia.com).

Die Ozonkonzentration am Gasaustritt des Ozongenerators wird im Verhältnis zum gesamten Massenfluss des Austrittsgasgemisches angegeben (Gew.-%).

Nur ein Teil der zugeführten Energie kann für die Ozonerzeugung genutzt werden. Um die anfallende Verlustwärme effizient abzuführen ist der Generator wassergekühlt. Die Effizienz des Ozonerzeugers ist stark von der Kühlwassertemperatur und der Gasqualität abhängig.

4.5.2 Messtechnik

Auf der ARA Neugut wurden verschiedene Online-Messeinrichtungen für die Steuerung, Regelung und Überwachung des Betriebs der Ozonungsanlage eingerichtet bzw. in das Prozessleitsystem (PLS) der ARA implementiert (vgl. 4.5.4. und 5.3.2).

Der DOC-Wert wird mittels Online-Analyzer der Firma Shimadzu im Zulauf des Ozonungsreaktors analysiert. Weiter befindet sich im Zu- bzw. Ablauf des Reaktors jeweils eine SAK₂₅₄nm-Messung ColorPlus der Firma Sigris Process Photometer. Parallel sind zudem zwei Sonden der Firma Endress + Hauser installiert, welche über automatisierte Reinigungen des Messspaltes mit Phosphorsäure verfügen.

Zusätzlich wird die Nitritkonzentration im Ablauf der Nachklärung (= Zulauf Ozonung) mit einem Online Analyzer von Endress+Hauser gemessen. Alle Online-Messungen sind im Messtechnikraum (unterhalb des Ozonungsreaktors) installiert und werden im Bypasssystem betrieben. Zulaufleitungen zu den Messungen konnten so möglichst kurz gehalten werden.

Der Reaktor verfügt zudem über eine Messung des Restozons im Offgas und eine Messung des im Wasser gelösten Restozons im sechsten Kompartiment. Der Reaktor hat eine hydraulische Aufenthaltszeit bei Trockenwetter von etwa 40 bis 50 Minuten. Wegen des hohen maximalen Regenwetterzuflusses musste er ausreichend gross dimensioniert werden, damit im Ablauf bei Regenwetter (Aufenthaltszeit ca. 13 min) kein gelöstes Ozon im Ablauf vorhanden ist. Wegen der Wassersäule von 5,5 m und dem effizienten Eintragssystem über keramische Diffusoren wird in der Abluft des Reaktors nur etwa 0,1 – 0,3 Gew.-% Ozon gemessen (98-99 % Ozoneintrag siehe auch

Abbildung 17). Diese Messung ist für eine direkte Regelung der Ozondosierung nur bedingt geeignet.

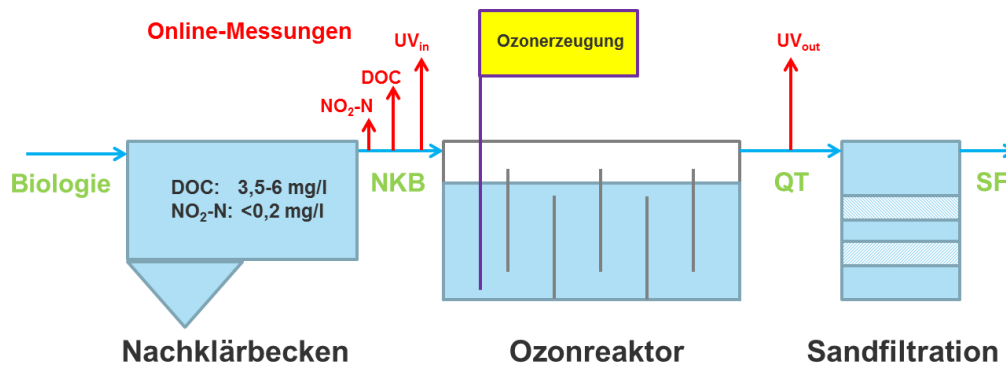


Abbildung 7 Installierte Messtechnik, auf der ARA Neugut. Im Zulauf zum Ozonreaktor werden die Betriebsparameter DOC, Nitrit und UV-Absorbanz online erfasst. Im Ablauf wird zusätzlich nur die UV-Absorbanz online gemessen.

Nachfolgend eine Beschreibung der installierten Onlinemesstechnik auf der ARA Neugut:

DOC-Analyzer

Für die Onlinemessung des gelösten organischen Kohlenstoffes (DOC) auf der ARA Neugut wurde ein TOC-Messgerät der Firma Shimadzu installiert, welches nach der NPOC-Messmethode (Non Purgeable Organic Carbon) analysiert.

Der gelöste organische Kohlenstoff (*dissolved organic carbon DOC*) ist ein Bestandteil des Gesamtkohlenstoffanteils (*total organic carbon TOC*) im Abwasser. Unter bestimmten Bedingungen kann der DOC mittels eines TOC-Analyzer gemessen werden. Hierzu wird das zu messende Abwasser mit einem Kerzenfilter (Unifil AG) der Porengröße 0,5 µm vorfiltriert, um den partikulären Anteil abzutrennen.

Die Probe wird in einem Trägergas (Reinluft oder Sauerstoff) mit einer Flussrate von 150 ml/min durch ein Verbrennungsrohr geleitet. Im Verbrennungsrohr wird der organische Kohlenstoff durch eine katalytische Verbrennung bei 680 °C zu CO₂ oxidiert. Anschließend strömt das Gas mit dem Verbrennungsprodukt durch eine Entfeuchtungseinheit in die Messzelle, in welcher der CO₂-Gehalt mit einem nicht dispersiven Infrarotdetektor (NDIR) analysiert wird. Die entstehenden Peakflächen werden automatisch berechnet und als DOC-Messwert ausgegeben. Der Durchlauf eines Messzyklus dauert etwa 10 min. Dies ist die kleinste einstellbare Messauflösung.

SAK₂₅₄-Messung (UV-Sonden)

Die photometrische Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄) wurde im Zu- und Ablauf der Ozonung der ARA Neugut installiert.

Bei einer Wellenlänge von 254 nm wird die UV-Absorption des Abwassers gemessen und als Absorbanz (Extinktion) pro Meter (E/m) ausgegeben. Laut Hersteller werden bei

der physikalischen Messung neben der Absorption auch die Reflektion, Streuung und Beugung mit berücksichtigt. Daher man kann von einer Absorbanzmessung sprechen.

Für fortlaufende, vergleichende Untersuchungen seitens der ARA Neugut sind zwei verschiedene Hersteller für die Absorbanzmessung installiert.

Im Einsatz auf der ARA Neugut stehen derzeit zwei Geräte der Firma Sigrist Photometer GmbH, Modell ColorPlus, welche identisch mit jeweils den Lichtquellen 254 nm und 366 nm ausgerüstet sind, zur Verfügung. Die Installation erfolgte in einem Bypass-System. Eine Besonderheit der verwendeten Messzelle ist die Funktion der Fensterverschmutzungskompensation. Dabei wird der Messstrahl einmal nur durch das Medium und einmal durch ein zusätzliches Glas geführt. Daraus errechnet sich geräteintern der Einfluss der Fensterverschmutzung der Messzelle und wird entsprechend kompensiert. Die Messzelle muss manuell gereinigt werden, was einen gewissen Wartungsaufwand mit sich bringt. Untersuchungen zur Steuerung und Regelung in 2014/15 wurden mit diesen Geräten durchgeführt (Fleiner et al. 2015). Weitergehende Optimierungen zum Praxisbetrieb wurden von Schachtler et al. (2016) durchgeführt.

Des Weiteren sind zudem zwei Geräte der Firma Endress+Hauser installiert. Sie messen jeweils nur bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄). Diese Sonden besitzen einen Messschlitz, durch den das Abwasser fließt. Die Installation erfolgte ebenfalls im Bypass-System. Eine Besonderheit ist die automatische, zeitgesteuerte Reinigung der Messzelle mit Phosphorsäure. Dadurch werden laut Hersteller die Reinigungsintervalle der Sonde stark verlängert und ein stabiler Betrieb gewährleistet. Laufende Untersuchungen mit diesen Sonden erfolgen derzeit durch die ARA Neugut.

Nitrit Analyzer

Der Nitrit-Analyzer der Firma Endress & Hauser Modell StamoLys CA 70 wurde auf den Bereich 0.1 –1.5 mg NO₂-N/l kalibriert. Die Probe wird mit einem 0.5 µm Filter vorfiltriert und alle 14 min photometrisch gemessen. Das Gerät verfügt über einen Referenzstrahl zur Trübungs- und Verschmutzungskompensation.

Ozon-Analytik

Zur Kontrolle eines möglichen Ozonaustritts aus dem Ozonreaktor wird das Off-Gas bezüglich Ozon mittels kontinuierlicher Messung überwacht. Auch wird das gelöste Ozon im Abwasser im letzten Kompartiment des Reaktors gemessen.

4.5.3 Leistungsfähigkeit der Spurenstoffelimination – Stufenversuche

Nach Inbetriebnahme der Ozonung auf der ARA Neugut wurden verschiedene Ozonkonzentrationen gefahren - sogenannte Stufenversuche - um die Abhängigkeit der Elimination der Spurenstoffe von der dosierten Ozonkonzentration zu evaluieren. Dies diene auch dazu, die optimale Ozondosierung festzulegen, um den Vorgaben des neuen Gewässerschutzgesetzes gerecht zu werden. Danach müssen zwölf Leitsubstanzen im Schnitt zu mindestens 80% über die ganze ARA entfernt werden. Diese Untersuchungen wurden mit finanzieller Unterstützung des EU Projekte DEMEAU

durchgeführt. In der Abbildung 8 sind die Eliminationsleistungen bei Ozondosierungen von 2 – 5 mg/l Ozon aufgezeichnet (Bourgin 2018). Da der DOC auf der Anlage mit 3.5 - 6 mg/l tief ist, sind relativ tiefe Mengen an Ozon ausreichend, um die Eliminationsleistung von 80 % zu erreichen.

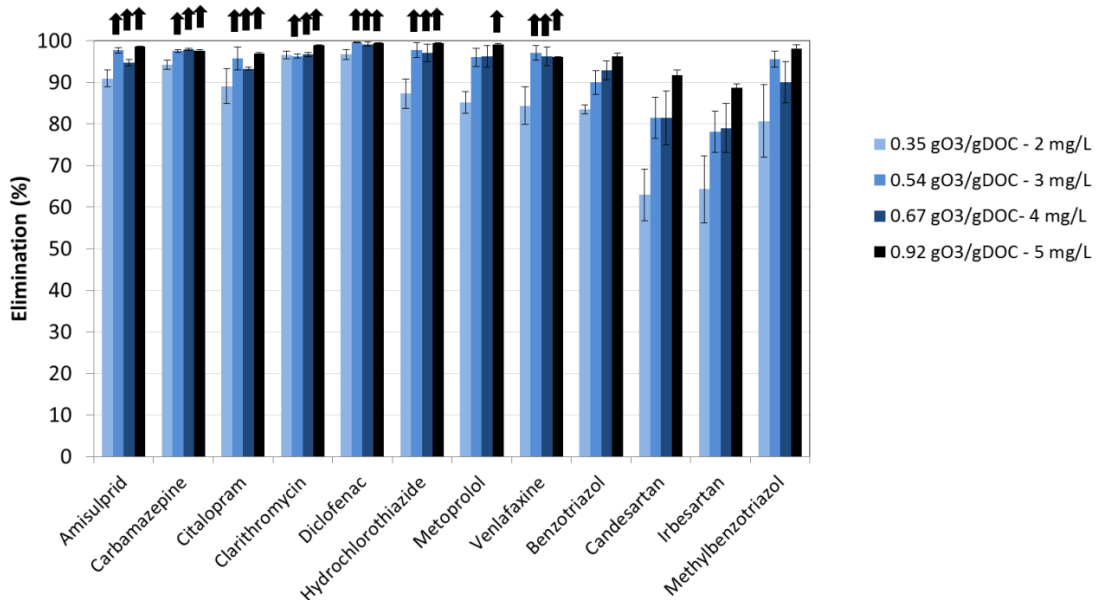


Abbildung 8 Elimination der zwölf Leitsubstanzen bei unterschiedlichen Ozondosierungen auf der ARA Neugut (von Vorklärbecken zu Ablauf Ozonung); aus Bourgin et al. 2018. Bedingungen: 2 - 5 mg/l O₃, 0.35 – 0.92 gO₃/gDOC; jeweils Mittelwerte von drei 24-h Sammelproben. Pfeile zeigen eine minimale Elimination, wenn die Konzentration im Ablauf der Ozonung unter der Bestimmungsgrenze lag. In diesem Fall wurde eine Elimination bezüglich der Bestimmungsgrenze berechnet.

Folgende Schlussfolgerungen wurden aus diesen Studien gezogen:

- Eine minimale Dosis 1.5 - 2.5 mg/l (**0.40 gOzon/gDOC**) ist nötig, um eine **Elimination von >80 % im Durchschnitt** für die zwölf Leitsubstanzen zu erreichen.
- Eine Ozondosis von 2.2 - 3.9 mg/l (**0.65 gOzon/gDOC**) wäre notwendig, um **jede einzelne Substanz zu >80 % zu eliminieren**.
- Eine Ozondosis von 2.0 - 3.3 mg/l (**0.55 gOzon/gDOC**) ist empfehlenswert für den **Routinebetrieb (berücksichtigt eine Nitritkompensation)**.

Die empfohlene Ozondosis reicht auch aus, um eventuell auftretende Nitritkonzentrationen von **< 0.2 mgNO₂⁻-N/l abzufangen**. Nitrit reagiert rasch in einem molaren Verhältnis von 1:1 mit Ozon zu Nitrat (entspricht 1 gO₃/gNO₂⁻ oder 3.4 gO₃/g NO₂⁻-N), sodass weniger Ozon zur Reaktion mit den Mikroverunreinigungen zur Verfügung steht. Auf der ARA Neugut treten normalerweise Nitrit Konzentration von nur 0.02 - 0.04 mgN/l auf. Für eine Nitritkonzentration von 0.2 mgN/l Nitrit wäre jedoch eine zusätzliche Ozondosis von 0.6 mgO₃/l notwendig.

Die Elimination der Mikroverunreinigungen wurde auch für Regenereignisse und unter verschiedenen Ozondosierungs-Regelungsstrategien getestet (siehe nachstehenden Abschnitt und Fleiner et al. 2016). Dabei wurden keine signifikant abweichenden Ergebnisse erhalten und die durchschnittliche Eliminationsleistung von 80 % konnte bei der empfohlenen spezifischen Ozondosis eingehalten werden. **Es ist jedoch zu beachten, dass bei einer Regelung nach relativer Absorbanzabnahme wohl eine tiefere spezifische Ozondosierung (0.40 gOzon/gDOC) ausreicht, um die 80 % Elimination zu garantieren, da unter diesen Bedingungen keine zusätzliche Nitritkompensation notwendig ist.**

4.5.4 Steuerung und Regelung der Ozondosierung

Um energieeffizient und wirtschaftlich die vom Bafu angestrebte 80 %-tige Elimination der Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser zu realisieren, ist die zu dosierende Ozonmenge bedarfsgerecht und optimal einzutragen. Zudem gewährleistet eine kontrollierte, adäquate und bedarfsgerechte Ozon-Dosierung die Minimierung der Bildung von Oxidationsnebenprodukten bei gleichzeitiger Erreichung der Qualitätsziele der Spurenstoffelimination.

Vor dem Hintergrund dieser Ziele benötigt es Strategien für die Mess- und Regelungstechnik einer Ozonungsanlage. Auf der ARA Neugut wurde volltechnisch die Ozondosierung nach der UV-Absorbanz im Zulauf der Ozonung (UV_{in}) und im weiteren eine Regelung nach der UV-Absorbanz-Differenz zwischen Zulauf und Ablauf des Ozonreaktors (UV_{delta}) durchgeführt (Fleiner et al. 2015, Böhler et al. 2015, Siegrist et al. 2015). Erste Grundlagen für diesen Ansatz wurden u.a. in Untersuchungen von Gerrity et al. (2012), Keyzers et al. (2013) sowie von Wittmer et al. (2013) erarbeitet und zeigten, dass die Absorbanz eines biologisch gereinigten Abwassers bei der Wellenlänge von 254 nm zur Beobachtung des Verhaltens, der Quantifizierung sowie Bewertung der Elimination des DOC bzw. der Spurenstoffe im Ozonreaktor geeignet ist.

Es kann grundsätzlich zwischen zwei Steuerungs- und einem Regelkonzept unterschieden werden.

Volumenproportionale Steuerung der Ozondosierung

Die einfachste Art der Ozondosierung ist die volumenproportionale Steuerung (Q-Steuerung). Die Menge an Ozon wird proportional zum Zufluss der ARA dosiert und wird mit einem fixen Sollwert (gO_3/m^3) unter Berücksichtigung einer mittleren DOC-Konzentration des Abwassers (Labor-Messungen, 24h-Sammelprobe). Die Berechnung der Solldosis bzw. massgeblich einzutragenden Ozonfracht erfolgt über die aktuelle zufließende Wassermenge.

Diese Steuerung erfordert den geringsten messtechnischen Aufwand, bedingt aber dadurch auch die größten Unsicherheiten bezüglich der DOC-bedarfsgerechten Ozondosierung, da mit zeitlich schwankenden Zulauf-DOC-Konzentrationen zu rechnen ist. Etwaiges Auftreten von Nitrit wird nicht berücksichtigt. Die Ozonproduktion bei der Q-Steuerung kann mit folgender Formel nach Stapf (2013) berechnet werden.

Gleichung 1 $M_{\text{Ozon}} = d_{\text{soll}} \times Q_{\text{Abwasser}}$

mit:

M_{Ozon} = Masse Ozon pro Zeit bzw. Ozonproduktion [kg O₃/h]

d_{soll} = Soll-Ozondosis [gO₃/m³], gewünschte spezifische Ozondosis pro m³ Abwasser zur Erreichung eines gewählten Qualitätsziels der Spurenstoffelimination

Q_{Abwasser} = Abwassermenge [m³/h]

Die Implementierung dieser Steuerstrategie ist sehr leicht zu realisieren. Da in der Regel eine Zuflussmessung auf einer ARA vorhanden ist, wird keine zusätzliche Messtechnik benötigt und erfordert keine weiteren Aufwendungen, wie Wartungs- und Instandhaltungsarbeiten der zusätzlichen Messtechnik. Sie ist die geeignete Steuerstrategie für die Inbetriebnahme und zur Sammlung erster Betriebserfahrungen einer Ozonungsanlage. Diese Art der Steuerung eignet sich daher nur für Anlagen, welche grundsätzlich eine sehr konstante Abwasserzusammensetzung (wenig Schwankungen) im Ablauf der Nachklärung aufweisen.

Weitere Anpassungen in dieser Steuerstrategie sollten erfolgen wie zum Beispiel die Anpassung der Ozonfracht bei Regenereignissen, damit durch die Verdünnung der Abwasserinhaltsstoffe eine deutliche Überdosierung des Ozons verhindert wird (Regenwetterdämpfung). Ebenso ist eine Anpassung an Tages- und Wochengänge möglich, um dadurch entsprechend Ozon einzusparen bzw. die Bildung von Nebenprodukten möglichst zu minimieren.

Frachtproportionale Steuerung mit UV-Sonde (SAK_{254nm})

Gelöste organische Substanzen im Abwasser (DOC) erzeugen bei der Messung des spektralen Absorptionskoeffizienten bei einer Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄) eine Absorbanz. Mit diesem Summenparameter kann im Zusammenhang mit der spezifisch vorgegebenen Ozondosis (z_{soll}) ebenfalls die Sollozondosis (d_{soll}) ermittelt werden.

In vorhergehenden Untersuchungen durch Wittmer et al. (2013) wurde bereits gezeigt, dass ein Zusammenhang des SAK_{254nm}-Wertes und des DOC Wertes des Abwassers einer ARA empirisch besteht. Somit besteht die Möglichkeit, ähnlich zur frachtproportionalen DOC-Steuerung (diese wurde auf der ARA nur ganz kurz angewendet), die Eintragsmenge des Ozons mit dem Zulaufsignal einer UV-Messung zu steuern. Der SAK-Wert dient als Ersatzwert für die aufwendigere, fehleranfälligere DOC-Online-Messung. Während bei der DOC-Steuerung das Messsignal direkt verarbeitet werden kann, muss bei der UV-Steuerung im Vorfeld erst ein abwasserspezifischer Korrelationsfaktor („Spezifische UV-Absorbanz“ SUVA) bestimmt werden. Diese wird mittels Laborvergleichsmessungen (DOC, SAK_{254nm}) bestimmt. Der Ozonbedarf lässt sich mit nachstehender Formel ermitteln.

Gleichung 2 $M_{\text{Ozon}} = d_{\text{soll}} \times Q_{\text{Abwasser}}$

$d_{\text{soll,UV}} = z_{\text{soll}} \times \text{SAK}_{254}$

mit

M_{Ozon} = Masse Ozon pro Zeit bzw. Ozonproduktion [kg O₃/h]

d_{soll} = Soll-Ozondosis [gO₃/m³], gewünschte spezifische Ozondosis pro m³ Abwasser zur Erreichung eines gewählten Qualitätsziels der Spurenstoffelimination

Z_{soll} = Spezifische Ozondosis (gO₃/m³)/(E/m), gewünschte UV spezifische Ozondosis zur Erreichung einer gewählten Spurenstoffelimination

SAK_{254} = Online SAK_{254} -Wert im Zulauf [E/m]

Q_{Abwasser} = Abwassermenge [m³/h]

Die UV-Messung erfordert analog zu der DOC-Messung einen gewissen Wartungsaufwand. Dieser fällt jedoch nicht so umfangreich wie bei der DOC-Messung aus, da es sich um eine rein physikalische Messung handelt. Somit ergibt sich ein Vorteil der UV-Messung. Ebenfalls besteht bei DOC- und bei UV-Steuerung die Möglichkeit die frachtbezogene Dosierung mit zusätzlichen Anpassungen bzw. Dämpfungen bei anfallenden Regenereignissen auszustatten (analog zur Mengen-proportionalen Dosierung), um eine nicht bedarfsgerechte Dosierung zu vermeiden.

Regelung nach relativer Absorbanzabnahme (ΔUV -Regelung)

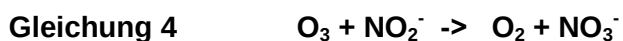
Durch die Zugabe von Ozon wird eine Abnahme der UV-Absorbanz generiert. Aus der Messung des SAK_{254} -Wertes im Zu- bzw. Ablauf des Ozonungsreaktors kann die relative Absorbanzabnahme berechnet werden. Untersuchungen hierzu konnten zeigen, dass eine direkte (empirische) Korrelation der eingebrachten Ozonmenge bzw. der Absorbanzabnahme mit der Elimination von Mikroverunreinigungen besteht.

Die relative Absorbanzabnahme berechnet sich aus Zu- und Ablaufsignal der SAK_{254} -Messungen wie folgt:

Gleichung 3 $\Delta SAK_{254} = (1 - (SAK_{254,OUT} / SAK_{(254,IN)})) * 100 \text{ [%]}$

Die Einstellung der Sollozondosis erfolgt indirekt durch Vorgabe der angestrebten relativen Absorbanzabnahme, welche sich in einem vorgegebenen Korridor bewegt (z.B. ARA Neugut zwischen 40 und 50 %).

In Stapf et al. (2013) konnte gezeigt werden, dass im Zulauf vorhandenes Nitrit die Abnahme der Absorbanz beeinflusst. Gelöstes Nitrit reagiert sehr rasch mit Ozon und verbraucht 1 Mol Ozon pro Mol Nitrit, ohne dass damit eine Veränderung der Absorbanz entsteht.



Somit muss Nitrit bei dieser Art der Regelung nicht separat erfasst werden und wird zeitgleich berücksichtigt bzw. kompensiert.

Der Eintrag des Ozons erfolgt somit sehr bedarfsgerecht. Durch den Zusammenhang der Elimination der Spurenstoffe und der Absorbanzabnahme kann gleichzeitig ein Hinweis auf die Reinigungsleistung der Ozonung erfolgen (vgl. Abbildung 9). Dadurch

scheint die Delta-UV Regelung eine vielversprechende Möglichkeit zu sein, eine optimale Dosierung von Ozon zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus kommunalen Abwasser vorzunehmen und zugleich die Eliminationsleistung zu überwachen falls die Länge der Regelstrecke eine stabile Regelung erlaubt. Ansonsten muss eine Kombination mit der Steuerung nach dem UV_{in} -Signal angestrebt werden.

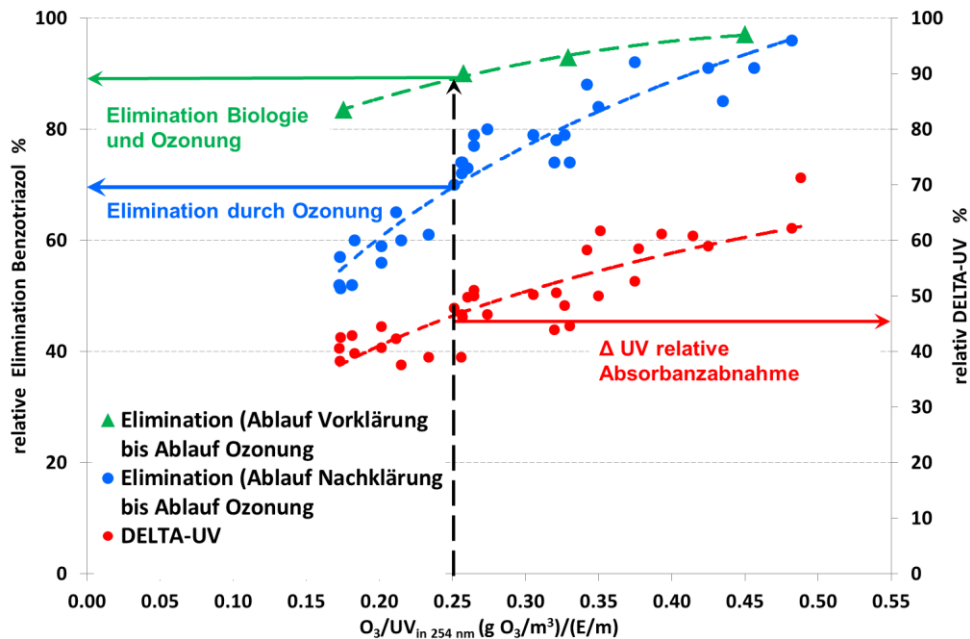


Abbildung 9 Korrelation der Absorbanzabnahme ($UV_{\Delta,254nm}$) sowie der Elimination der Leitsubstanz Benzotriazol relativ zur applizierten Ozondosis in $(gO_3/m^3)/(E/m)$ bezogen auf das $UV_{in,254nm}$ -Signal ohne und mit der biologischen Stufe (ohne Sandfiltration).

Weiterführende Untersuchungen und Optimierungen auf Grundlage der gemachten Ergebnisse und Erfahrungen zur Steuerung und Regelung via Absorbanzmessung erfolgten seitens der ARA Neugut in 2015/16 (Schachtler et al. 2016).

4.5.5 Quantifizierte Transformationsprodukte

Durch Ozonung werden viele Mikroverunreinigungen oxidiert und werden zu sogenannten Transformationsprodukten. In Abbildung 10 sind einige Messungen von Transformationsprodukten (TP) aufgezeigt, welche in der Ozonung bei einer spezifischen Ozondosis von $0.54\ gO_3/gDOC$ auf der ARA Neugut entstehen und im DEMAU Projekt quantifiziert werden konnten. Während nach der Ozonung fast keine Mikroverunreinigungen (MV) mehr vorhanden sind, kann die Entstehung von einigen TPs in grossen Mengen nachgewiesen werden. Aus tertiären Aminen entstehen häufig sogenannte N-Oxide durch Anlagerung eines Sauerstoff-Atoms an das Amin (Borowska et al. 2016, Zimmermann et al. 2012). Erhöht man die spezifische Ozondosis, werden die quantifizierbaren Transformationsprodukte weiter oxidiert und es entstehen andere Stoffe. Von diesen Stoffen sind jedoch keine Referenzsubstanzen erhältlich, sodass sie nicht quantifiziert werden können. Sie sind aber in Laborversuchen mit Einzelsubstanzen

mit hochauflösender Massenspektrometrie anhand der Massen qualitativ nachweisbar und zum Teil auch in der Kläranlage detektierbar.

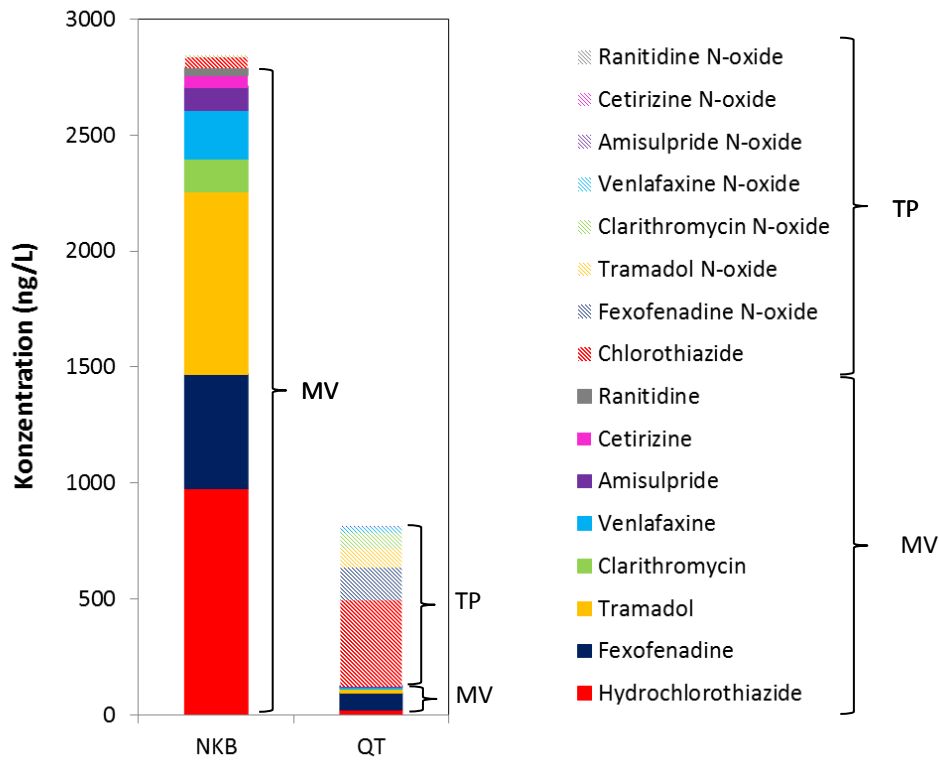


Abbildung 10 Abbau von ausgewählten Mikroverunreinigungen (MV) und Bildung der quantifizierbaren Transformationsprodukte (TP) durch Ozonung des biologisch behandelten Abwassers der ARA Neugut bei einer spezifischen Ozondosis von 0.54 gO₃/gDOC (Bourgin et al. 2018).

5 Projekt ReTREAT – Aufbau und Struktur

5.1 Projektstruktur und Arbeitspakete

Das vorgestellte Projekt wurde im Rahmen der Umwelttechnologieförderung (UTF) des Bundesamtes für Umwelt (Bafu) durchgeführt. Das Projekt gliedert sich im Wesentlichen in 4 Arbeitspakete (AP).

Im AP1 wurden die im Projekt betrachteten Nachbehandlungsverfahren auf Ihre grundlegende Eignung und Effizienz mittels halbtechnischer Pilotanlagen und im Vergleich zur volltechnischen Sandfiltration der ARA Neugut getestet. Es beinhaltete den Aufbau und Betrieb der Anlagen sowie das gesamte Probenmanagement. Diese Arbeiten erfolgten in Arbeitsteilung zwischen der ARA Neugut, den Industriepartnern sowie der Eawag, Abteilung Verfahrenstechnik.

AP 2 beinhaltete die Analytik zur Bestimmung und Beurteilung spezifischer Spurenstoffe und Transformationsprodukte sowie anderer Oxidationsnebenprodukte. Diese Arbeiten wurden durch die Abteilung Umweltchemie der Eawag durchgeführt.

Im AP 3 wurden Aspekte der ökotoxikologischen Wirkung (Biotests) der Abläufe der Nachklärung, der Ozonung und der verschiedener Nach-Behandlungsstufen untersucht (Erfolgskontrolle der Spurenstoffelimination). Dieses Arbeitspaket wurde im Wesentlichen durch das Oekotoxzentrum durchgeführt bzw. organisiert. Ein Teil der Biotests wurde durch externe Unternehmen durchgeführt.

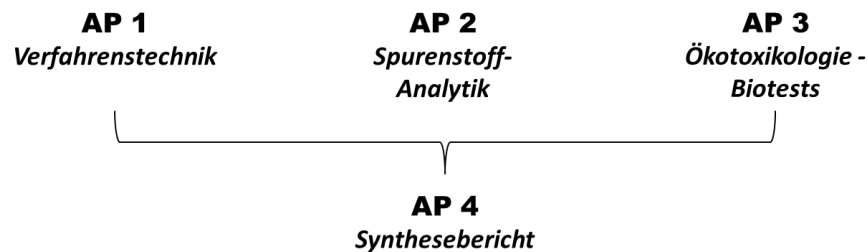


Abbildung 11 Aufbau des Projektes ReTREAT mit den einzelnen Arbeitspaketen, neben den Arbeitspaketen erfolgten zusätzliche Untersuchungen.

AP 4 beschäftigte sich mit der Koordination und der Erstellung des Synthese-Schlussberichtes. Zusätzlich erfolgten hier Arbeiten zum Wissenstransfer bzw. die Öffentlichkeitsarbeit. Diese Arbeiten wurden durch alle Projektpartner durchgeführt.

Aufgrund der Aktualität und Bedeutung der ersten volltechnischen Ozonung fanden parallel auf der ARA Neugut weitere Projekte zum Thema der Spurenstoffelimination statt. Hier ergaben sich Synergien für das Projekt. Neben dem EU-Projekt „Demeau“ wurden auch Praxisuntersuchungen zur Anwendung der Absorbanzmessung zur Steuerung und Regelung der Ozondosierung durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.5.3 und 4.5.4).

5.2 Zusatzuntersuchungen

Durch die Ozonung des zuvor biologisch gereinigten Abwassers erfolgt eine Hygienisierung des Wassers. Keime bzw. Bakterien werden abgetötet oder geschädigt. Zur Betrachtung dieses Aspektes wurden zusätzlich im Projekt mikrobiologische Untersuchungen zur Hygiene und zum Verhalten der Antibiotikaresistenz durch die Abteilungen „Mikrobiologie“ und „Abteilung Wasserressource und Trinkwasser“ durchgeführt (vgl. Abschnitt 9.1 sowie Abschnitt 9.2.)

5.3 Verfahrensführung und Aufbau der ReTREAT-Anlagen

5.3.1 Verfahrensfliessbild

Zur Durchführung des Projektes ReTREAT wurde auf der Kläranlage Neugut eine Versuchshalle eingerichtet. Für die Untersuchungen wurden Teilströme der volltechnischen Behandlungsstufen der ARA mit Pumpwerken über einen etwa 200 m langen Werkkanal zur Versuchshalle gefördert. Die verschiedenen Wasserqualitäten wurden auf die diversen Versuchsanlagen und biologischen Tests mittels frequenzgesteuerten Pumpen verteilt. Die einzelnen Pumpen wurden vom zentralen Leitsystem der ARA angesteuert und förderten mengenproportional zum Kläranlagenzulauf entsprechend den hydraulischen Auslegungen der Pilotanlagen das Abwasser. Folgende Wasserqualitäten wurden der Halle bzw. den Untersuchungen zugeführt:

- biologisch gereinigtes Abwasser bzw. Ablauf der Nachklärung
- ozontes biologisch gereinigtes Abwasser bzw. Ablauf des Ozonreaktors (Quelltopf)
- Ablauf der volltechnischen Sandfiltration, zuvor biologisch gereinigt und ozont

Die ARA Neugut betreibt seit Frühjahr 2014 kontinuierlich die volltechnische Ozonung und eliminiert die Leitsubstanzen gemäss den gesetzlichen Qualitätszielen der Spurenstoffelimination (McArdell et. al. 2015). Zur biologischen Nachbehandlung dienen auf der ARA Neugut zwei Sandfilter mit je zwei Kammern, welche über einen Quelltopf (QT) mit ozonten Abwasser versorgt werden.

Im Projekt ReTREAT wurden vier weitere halbtechnische Nachbehandlungsverfahren betrachtet (Festbett (FB), Wirbelbett (WB), zwei GAK-Filter (GAK-Filtration 2 und GAK-Filtration 3), sowie einen volltechnischen Sandfilter (SF), welcher als Referenzanlage zu den anderen betrachteten Nachbehandlungsverfahren diente. Zudem wurde ein weiterer GAK-Filter (GAK-Filtration 1) mit Ablauf der Nachklärung beschickt. Dieser beinhaltete den gleichen GAK-Typ, wie die identisch aufgebaute zweite GAK-Filtration 2, welcher jedoch als Nachbehandlung nach der Ozonung eingesetzt wurde.

Das Verfahrensfliessbild mit Probenahmestellen siehe Abbildung 12. Die Anlagen wurden über etwa 1 Jahr betrieben.

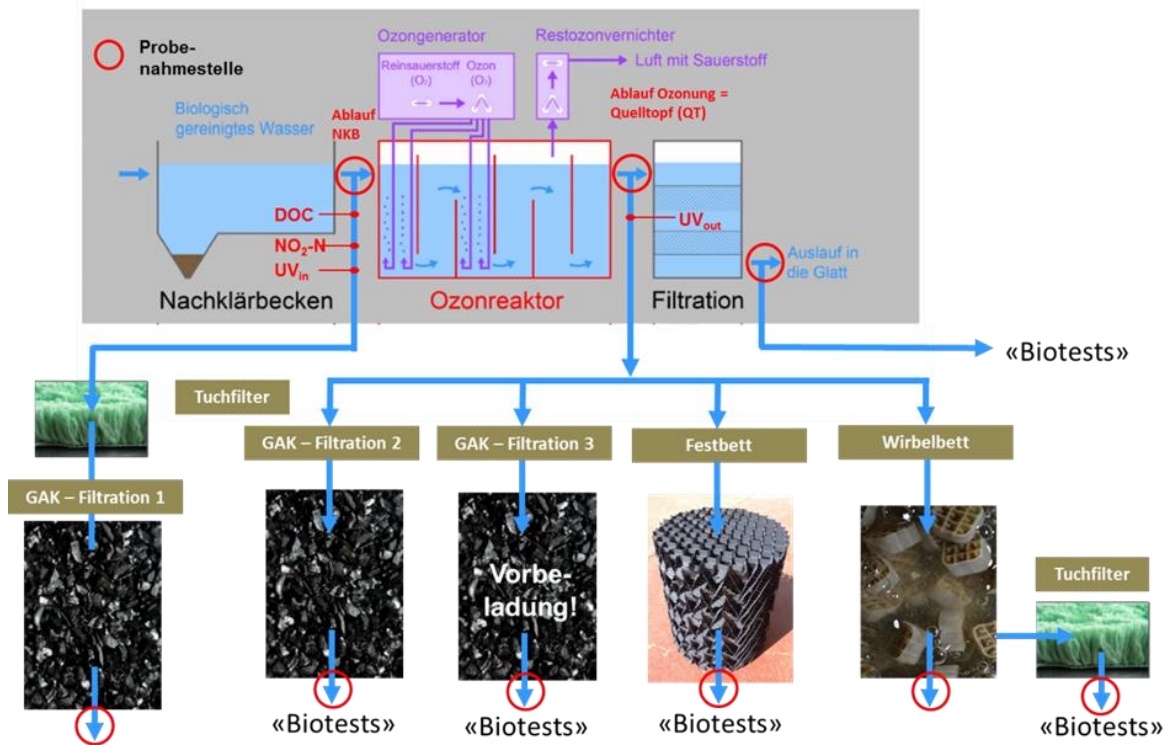


Abbildung 12 Fließschema der Ozonung ARA Neugut und der biologischen Nachbehandlungen. Rote Kreise zeigen die Probenahmestellen an. GAK-Filtration 1 behandelt Ablauf der Nachklärung. Die GAK-Filtration 3 ist bereits vorbeladen mit DOC sowie Spurenstoffen und wurde bereits zwischen 2012 und 2013 betrieben.

5.3.2 Einbindung der Anlagen ins Leitsystem – Datenerfassung, Datenmanagement und Auswertung

Die Struktur und Vorgehensweise bei der Verarbeitung und Auswertung der erhobenen Daten ist in Abbildung 13 dargestellt. Die ARA Neugut generierte Datenfiles, welche die allgemeinen Betriebsdaten beinhalten und führte in Zusammenarbeit mit der Eawag die jeweilige Probenahmekampagne durch. Die Analyse der Betriebsparameter (DOC-Labormessung) und die Messung der Mikroverunreinigungen wurden in den Einrichtungen der Eawag durchgeführt.

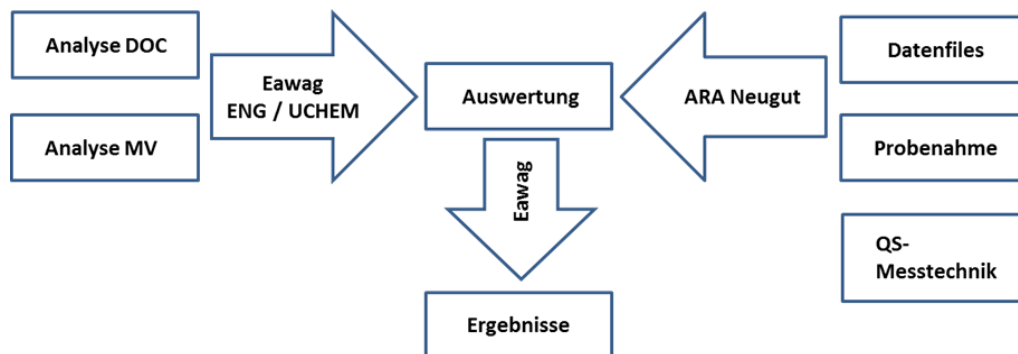


Abbildung 13 Strukturplan des Datenmanagement und der Datenerhebung. Zusammenarbeit zwischen ARA Neugut und Eawag.

Die Berechnung der Ozondosis erfolgte hierbei durch die Ozonproduktion (kgO_3/h), welche mittels Sauerstoffflux und Ozongehalt im Prozessgas berechnet werden kann. Mit der jeweiligen Zuflusswassermenge (Zuflussmessung ARA) konnte somit die tatsächlich applizierte Ozondosis (gO_3/m^3) bestimmt werden. Um die spezifische Ozondosis (gO_3/gDOC) zu berechnen, wurde im Labor der Eawag der DOC-Wert der jeweiligen 24h-Sammelprobe gemessen und auf die gemittelte Tagesozondosis bezogen.

Die einzelnen Pilotanlagen waren in das zentrale Leitsystem (PLS) der ARA eingebunden und konnten über dieses kontrolliert werden. Insbesondere die Zulaufpumpen zum Transport der drei verschiedenen Abwasserqualitäten von den grosstechnischen Behandlungsstufen zur Versuchshalle im Werkkanal als auch die einzelnen Pumpen zur Versorgung der Pilotanlagen mit Abwasser konnten über das zentrale Leitsystem angesteuert bzw. definiert werden.

Sensoren und Ventile der Pilotanlagen wurden mit ihrem aktuellen Betriebszustand im PLS erfasst, so dass fortlaufend der Betriebszustand der Anlagen überwacht werden konnte. Automatisierte Rückspülungen der verschiedenen Filter konnten druck- oder zeit abhängig im PLS definiert werden oder konnten manuell über das PLS ausgelöst werden.

Mit Ausnahme der GAK-Filtration 1 wurden die Pilotanlagen zulauf-proportional zum Zulauf zur Kläranlage mit Abwasser bedient (bis zum maximalen Trockenwetterzulauf) und die einzelnen frequenzgesteuerten Zulaufpumpen konnten individuell angesteuert werden. So konnte die gesamte Trockenwetterdynamik des Zulaufes zur ARA im Zulauf zu den Pilotanlagen abgebildet werden.

Neben den Wassermengen zu den Anlagen wurden auch der Zustand der Pilotanlagen in einem 10 Minuten-Intervall abgespeichert und liess so jederzeit eine Aussage über die behandelte Abwassermenge oder Rückspülhäufigkeiten zu.

Neben der Datenerfassung der Pilotanlagen wurden auf der ARA Neugut auch alle Betriebsdaten der Ozonung und anderer Anlagenteile im PLS abgelegt. Die Auflösung der Roh-Datenfiles wurde in 10 min-Schritten realisiert und anhand der gelieferten Rohdaten wurden seitens der Eawag Auswertungen (Wochendynamik des Betriebs) angestellt (Abbildung 14 bis Abbildung 16).

Um Aussagen über die applizierten spezifischen Ozondosen machen zu können, wurden Sauerstoffflux, Ozongehalt des Prozessgases, Online-DOC und weitere Prozessdaten der Ozonung kontinuierlich abgelegt (Abbildung 17).

Für die Interpretation und Dokumentation des Betriebes der Anlagen und Pilotierungen wurden seitens der ARA wöchentliche Betriebsdatenfiles erstellt und der Eawag übergeben. Anhand dieser Datensätze erfolgte zeitnah eine erste Beurteilung und Beobachtung der Betriebsverläufe und Betriebszustände.

Beispielhaft die Darstellung der Zulaufwassermengen der ARA Neugut (Abbildung 14) und zu den Pilotanlagen (Abbildung 15) über eine Woche sowie exemplarisch für eine Nachbehandlung (GAK-Filtration 2, Abbildung 16) für die Kalenderwoche 7 im 2015.

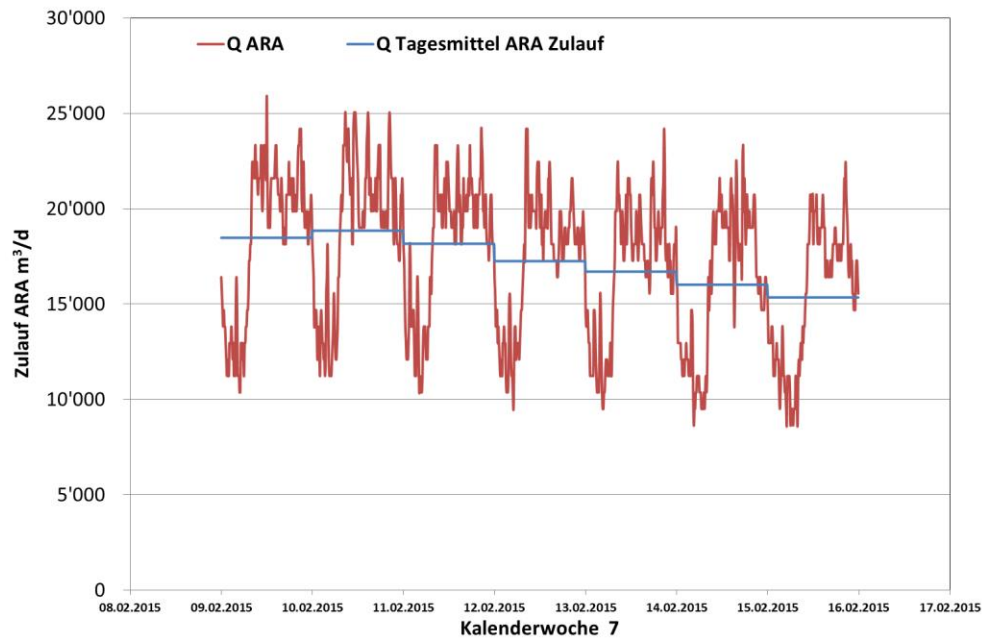


Abbildung 14 Zulaufwassermenge zur ARA Neugut mit ausgeprägter Tagesdynamik bei Trockenwetter.

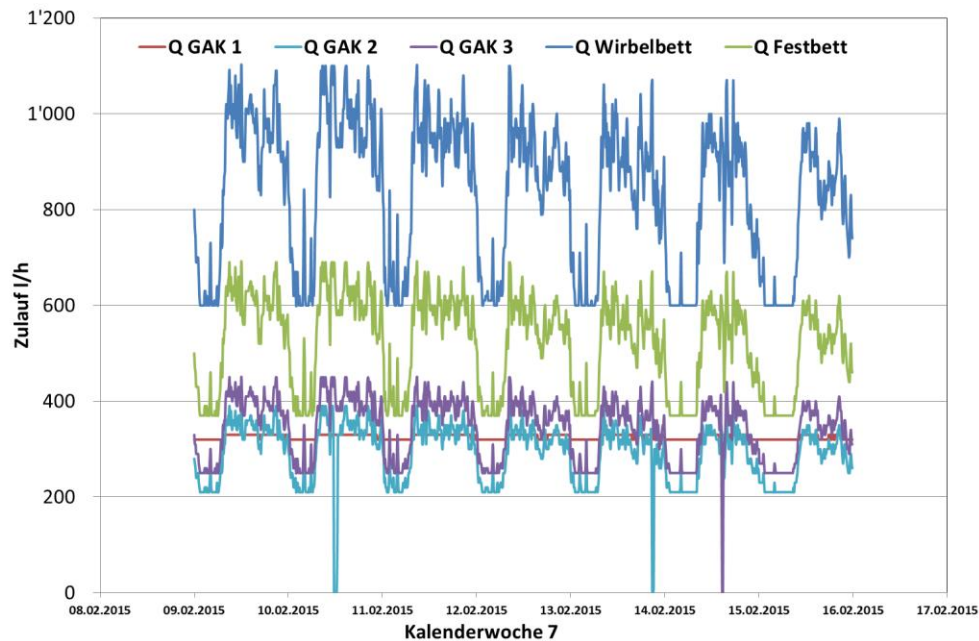


Abbildung 15 Zulaufwassermenge zu den verschiedenen Behandlungen im Projekt ReTREAT korrespondierend zu der Tagesdynamik des Zulaufes zur ARA Neugut. GAK-Filtration 1 erhält eine konstante Zulaufwassermenge.

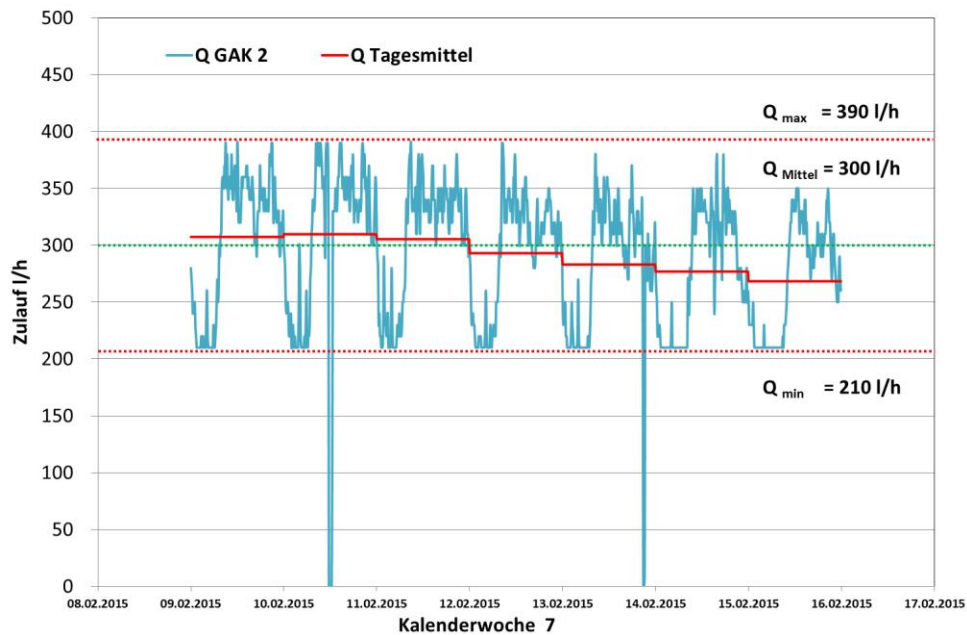


Abbildung 16 Zulaufdynamik und Tagesmittelwert des Abwasserzulaufes zur GAK-Filtration 2. GAK-Filtration 2 wurde in Kalenderwoche 7 zweimal rückgespült.

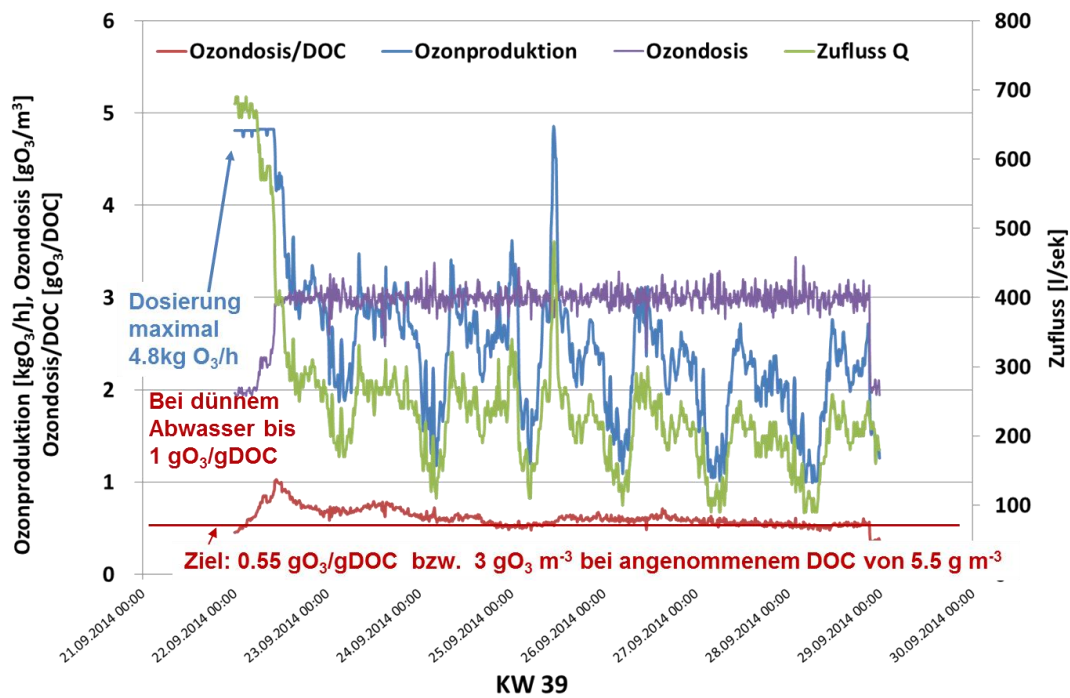


Abbildung 17 Auswertung verschiedener Prozessdaten über eine Woche. Hier exemplarisch die Kalenderwoche 39 mit Zulauf-proportionaler Steuerung der Ozondosierung (Zielwert: $0.55 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ bzw. $3 \text{ gO}_3 \text{ m}^{-3}$, Annahme $5.5 \text{ gDOC}/\text{m}^3$).

5.3.3 Sandfiltration ARA Neugut

Auf einer Vielzahl von Kläranlagen der Schweiz gibt es Abwasserfilter, welche eine Verringerung von Feststoffen und Phosphor im vorher biologisch gereinigten Abwasser bewirken. In der Regel werden Sandfiltrationen eingesetzt, welche das Abwasser mittels Raumfiltration absieben. Auf den einzelnen Sandkörnern wächst zudem ein Biofilm, so dass diese Filter in der Regel auch eine biologische Aktivität aufweisen und daher auch gelöste Stoffe eliminieren. Die durch die Ozonung entstandenen biologisch abbaubaren Stoffe (Oxidationsnebenprodukte und Transformationsprodukte) können teilweise im Sandfilter eliminiert werden, so dass die klassische Sandfiltration als eine biologische Nachbehandlung gilt.

Zwei volltechnische Sandfilter werden auf der Kläranlage Neugut als biologische Nachbehandlungen genutzt und dienen im Projekt als Referenz bzw. Vergleich zu den alternativ untersuchten Nachbehandlungen im Pilotmassstab. Das ozonte Abwasser wird über einen Quelltopf (QT) auf vier Filterkammern verteilt (jeder Filter besitzt zwei Kammern, die allesamt durchströmt werden (ausser während der Rückspülung der Kammern, Abbildung 18). Die Sandfilter sind mit Quarzsand zweier Körnungen gefüllt (0.7 – 1.2 mm und 1.0 – 2.0 mm). Die Sandfilterschicht weist eine Stärke von 0.6 m auf.

Jede Kammer weist eine Oberfläche von rund 50 m² auf. Das Sandvolumen zweier Kammer beträgt nach Angaben der ARA Neugut 63.4 m³. Bei mittlerem Trockenwetterzulauf der ARA Neugut (rund 17'000 bis 18'000 m³/d) ist die Aufenthaltszeit im Sandfilter daher 10.5 min bzw. die spezifische Filtergeschwindigkeit rund 3.7 m/h.

Ab einem Regenwetterzulauf von etwa > 57'000 m³/d wird der Zulauf zur ARA auf diesen Wert begrenzt. Bei diesem Zulauf ergeben sich dann Filtergeschwindigkeiten von bis 12 m/h bzw. Aufenthaltszeiten von 3.2 min.



Abbildung 18 Sandfilter der ARA Neugut in der Filtrationshalle. Die Sandfilteranlage der ARA Neugut besteht aus zwei Filtern mit je zwei Kammern, welche über einen Quelltopf beschickt werden. Bei Rückspülungen kann der Zulauf nur über einen Filter geleitet werden. Über Schieber kann der Ablauf der Nachklärung auch direkt auf die Filter geleitet werden bzw. können für Revisionen auch die Filter umfahren werden.

5.3.4 Abwasser-Raumfiltration mittels granulierter Aktivkohle

Zur Erreichung weitergehender Eliminationen von Feststoffen und Phosphor im biologisch gereinigten kommunalen Abwasser werden diskontinuierlich oder kontinuierlich gespülte Raumfilter auf vielen Kläranlagen verwendet, die zum Teil eine vorhergehende Flockung/Fällung des Abwassers einschließen. In der Schweiz sind derzeit rund 60 Filteranlagen auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen in Betrieb. In Deutschland sind rd. 180 Filtrationsanlagen auf Kläranlagen in Betrieb.

Diese Infrastrukturen können prinzipiell für eine Adsorption von Spurenstoffen an GAK genutzt werden, indem das bestehende Filtermaterial (Sand und/oder Anthrazit /Blähschiefer) gegen GAK ausgetauscht wird oder das quasi-feststofffreie Wasser aus dem Ablauf der Filtrationen zur Beschickung von nachgeschalteten GAK-Adsorbern verwendet wird. Die neue Aufgabe bedingt allerdings eine Anpassung der bestehenden Infrastruktur und Betriebsregime. Werden bestehende Filter zur GAK-Filtration umgerüstet, ist die Aufgabe der sicheren Feststoffabtrennung weiterhin zu berücksichtigen. Es gibt bisher wenig Langzeiterfahrung und sichere Grundlagen für die stabile Auslegung eines für die Entfernung von Mikroverunreinigungen konzipierten GAK-Filtersystems. Einen Überblick über durchgeführte halbtechnische und volltechnische Untersuchungen zum Betrieb und deren Leistungsfähigkeit der GAK-Filtration zur Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser geben die Übersichtsartikel von Benstöm et al. (2016a und 2016b).

Eine sehr interessante Verfahrenskombination könnte die Ozonung mit Nachbehandlung des ozonten Abwassers mittels einem biologisch aktiven Aktivkohlefilter sein.

Diese Vorgehensweise hätte möglicherweise einen geringeren energieintensiven Gebrauch von Ozon zur Folge. Bei tiefen spezifischen Ozondosen im Bereich von 0.1 bis 0.4 mgO₃/mgDOC ist eine deutlich verringerte Bildung von Bromat zu beobachten (Böhler et. al., 2012a, Soltermann et al. 2017).

Im GAK Filter werden die Mikroverunreinigungen nicht nur sorbiert, es entsteht auf den Kornoberflächen auch ein Biofilm, durch welchen Stoffe biologisch abgebaut bzw. transformiert werden können. Erste Hinweise und Erfahrungen mit der Kombination Ozonung/GAK wurden in Australien (Reungoat, J. et al. 2012, Gerrity et al. 2011) und in Deutschland 2013 auf der Kläranlage Leverkusen (Klaer et al. 2013) gemacht. Im Projekt ReTREAT wurde zum ersten Mal in der Schweiz diese Verfahrenskombination betrachtet. Nahezu parallel wurden mit sehr ähnlichem Versuchsaufbau und Resultaten die Kombination GAK-Filtration mit vorgeschalteter Ozonung in einem Projekt der TU Wien auf der Kläranlage Wien (Kreuzinger et al. 2015) untersucht.

GAK wird in der Regel in einen Wasser durchströmten Raumfilter gefüllt. Feststoffe werden im Filterbett ebenfalls zu einem grossen Teil zurückgehalten. Es gibt eine Vielzahl von verschiedenen verfahrenstechnischen Varianten für GAK-Filter. Sie unterscheiden sich beispielsweise bezüglich des Betriebsdrucks (Druck- und Schwerkraftfilter), der Strömungsrichtung (aufwärts- oder abwärtsdurchströmt), oder der Anzahl Filterzellen (ein- oder mehrstufig, in Parallelschaltung). Bei Parallelschaltung

mehrerer Filterzellen kann der einzelne Absorber über das Qualitätsziel hinaus betrieben werden, da in der Summe der Eliminationsleistungen der einzelnen Filter das Qualitätsziel im Mittel erreicht werden kann.

Je nach Feststoffbelastung des Rohwassers und der Entwicklung des Druckverlusts ist eine Vorfiltration oder eine Rückspülung ggf. angebracht.

Beim Einsatz von GAK-Filtern in der Abwasserreinigung ist eine regelmässige Rückspülung erforderlich. Üblicherweise werden GAK-Filter als Schwerkraft-Festbettfilter gestaltet, seltener auch als Wirbelbettfilter, die von unten nach oben durchströmt werden. Dabei werden die Aktivkohlekörner durch die Aufwärtsströmung in Schwebelage gehalten, was die Packungsdichte verkleinert und grössere Bauwerke erfordert und zudem energieintensiv ist.

In den hier vorgestellten Anwendungen sind die Schwerkraftfilter rückspülbar und werden von oben nach unten durchströmt. Das Filtermaterial bzw. granuliert Kohle ist im Betrieb statisch im Filterbett eingelagert bzw. der Grösse nach geschichtet. Diese Betriebsweise entspricht im Wesentlichen der Vorgehensweise bzw. auch Bauweise der in der Schweiz am häufigsten eingesetzten Abwasserfilter. Nachfolgende Abbildung veranschaulicht den prinzipiellen Aufbau eines rückspülbaren Abwasserfilters.

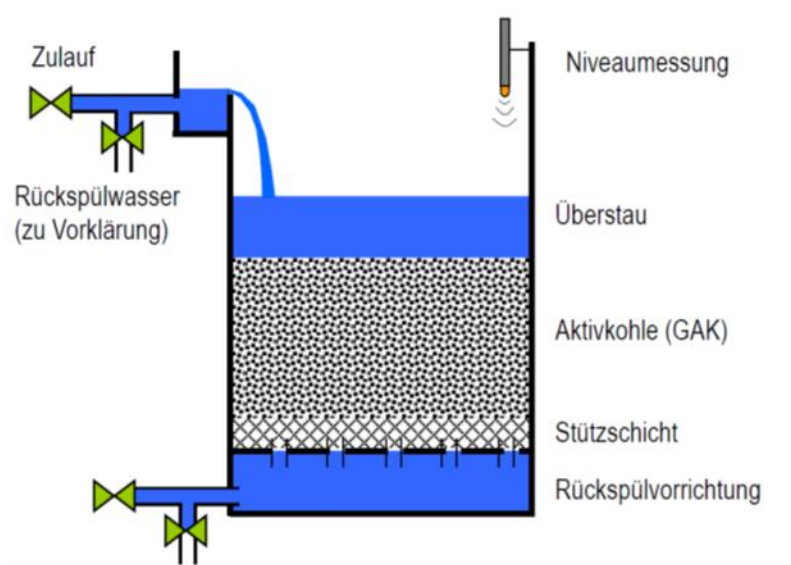


Abbildung 19 Fließschema eines von oben nach unten durchströmten Abwasserfilters. Das Filtermedium ist ausgetauscht mit einer Kornkohle bzw. GAK (aus Abegglen und Siegrist, 2012).

In einem vertikal von oben nach unten durchflossenen GAK-Abwasserfilter nimmt die Konzentration von gelösten Stoffen von oben nach unten in Fließrichtung ab.

Im in Fließrichtung zuerst durchströmten Bereich stellt sich ein Gleichgewicht ein. Die Adsorptionskapazität des Filters ist an dieser Stelle erschöpft. Der Filter wird in Fließrichtung beladen, d.h. die gelösten Stoffe werden im ersten Teil komplett entfernt. Die unbeladene Zone ist somit noch nicht in Kontakt mit dem Adsorptiv.

Der Bereich zwischen der gesättigten Zone und der unbeladenen Kohle wird als Arbeitsfront bezeichnet. In diesem Bereich ist die Kohle noch nicht im Gleichgewicht mit dem Zulauf, die Adsorption findet hier statt. Die Arbeitsfront wandert in Fliessrichtung durch den Filter. Sobald sie das Ende des Filters erreicht, beginnt der Durchbruch, d.h. die Konzentration des betrachteten gelösten Stoffes beginnt anzusteigen. Die Form der Arbeitsfront sowie die Geschwindigkeit, mit der sie durch den Filter wandert, sind für jede Substanz individuell.

Aufgrund der zunehmenden Beladung in Fliessrichtung und der verschiedenen Adsorptionsgeschwindigkeit sieht die Arbeitsfront für jeden Stoff individuell anders aus. Da nicht nur die Spurenstoffe sorbieren, werden die Sorptionsplätze jedoch auch von anderen gelösten organischen Kohlenstoffen (DOC) besetzt (DOC-Vorbeladung). Hierdurch vermindert sich die Kapazität durch Sorption von Spurenstoffen.

Abbildung 20 zeigt schematisch, wie sich die Arbeitsfront während der Filterlaufzeit ohne Rückspülung verschiebt und wie sich die Ablaufkonzentration entwickelt. Für die Spurenstoffelimination ist von Bedeutung, dass die Konzentrationsprofile im Ablauf für jeden Einzelstoff anders aussehen, d.h. je nach gewünschter Eliminationsleistung und gewählter Zielsubstanz ergeben sich unterschiedliche Filterlaufzeiten.

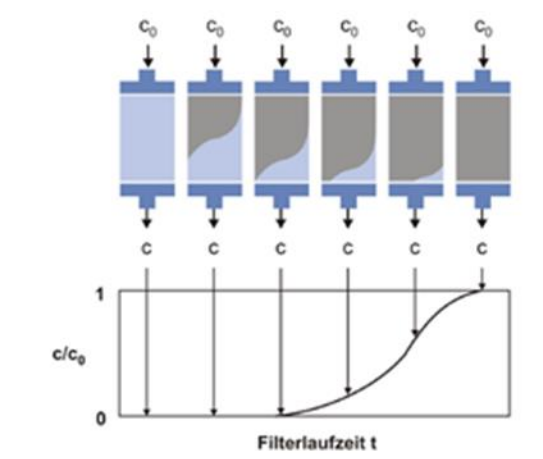


Abbildung 20 Verlauf der Beladung (oben) bzw. Konzentrationsprofil eines gelösten Stoffes (unten) im Ablauf von Filtern mit mehreren Filterzellen in Parallelschaltung mit granulierter Aktivkohle (aus Beier 2010, nach Sontheimer et al. 1995).

Da ein Abwasserfilter regelmässig rückgespült und dadurch das GAK Material vermischt wird, ergibt sich nicht so eine klare Arbeitsfront wie in Abbildung 20 beschrieben und der Filter kann gegebenenfalls rascher erschöpfen. In der Regel schichtet sich der Filter jedoch gemäss der Korngrösse wieder ein (feine Kohle oben, grobe Kohle unten).

Da die absolute Filterlaufzeit eine Grösse ist, die stark von den lokalen Verhältnissen abhängt (Filtervolumen, Abwasserdurchfluss), wird häufig die Grösse „durchgesetztes Bettvolumen“ BVT (bed volume treated) oder EBV (empty bed volumes) verwendet, die beschreiben, wie viel Abwasser pro Filtervolumen behandelt wird:

Gleichung 5
$$\text{BVT oder EBV} = \text{BV} = V_{\text{behandelt}} / V_{\text{Filter}}$$

In diesem Bericht wird der Begriff Bettvolumen (BV) verwendet. Je grösser das BV für eine gewünschte Reinigungsleistung, desto länger die Filterstandzeit und tiefer die Kosten. Die Beladungskapazität der GAK ist begrenzt, so dass die GAK ausgetauscht werden muss, allerdings kann diese reaktiviert werden. Anhand des BV kann die notwendige Kohlemenge berechnet werden.

Bei der Standzeit der GAK in Raumfiltern als alleiniger Einsatz oder in Kombination mit einer Ozonung zur Spurenstoffelimination bzw. deren Wirtschaftlichkeit ist man sich heute noch unsicher. Um dieses zu evaluieren wird ein GAK-Filter im ReTREAT mit frischer Kohle betrieben, daher etwaige der Adsorption abträgliche Feststoffe im Abwassers werden vor der GAK-Filtration durch eine einfache Tuchfiltration abgeschieden.

Ein weiterer GAK-Filter wird mit ozontem Abwasser betrieben, die durch die Ozonung biologisch verfügbar gemachten Stoffe bzw. Transformationsprodukte werden auf der GAK teilweise adsorbiert und im Biofilm - der sich auf der GAK bildet - biologisch abgebaut bzw. weiter biologisch transformiert. In diesem Zusammenhang spricht man von biologisch aktivierter GAK (BAC).

Durch die Kombination von Adsorption und Ozonung erhofft man sich eine deutlich höhere Standzeit der GAK und eine Einsparung an Ozon bei gleichem Eliminationsergebnis.

Im vorgestellten Projekt wurden drei GAK-Filtrationen betrieben und untersucht:

5.3.5 GAK-Filtration 1 und GAK-Filtration 2

GAK-Filtration 1 und 2 sowie deren GAK-Füllung wurden von der Firma ChemVironCarbon im Projekt zur Verfügung gestellt. Beide Filtrationen sind als Druckkolonne ausgeführt und baugleich (Typ CycleSorb MF 100, vgl. Abbildung 21). Diese wurden mit einem sehr niedrigen Betriebsdruck von maximal 0.02 bar betrieben.

Die Füllung bestand aus einem Reaktivat vom Typ CYCLECARB 401 (auf Steinkohle-Basis) mit einer Korngrößenverteilung zwischen 0.425 bis 2.36 mm (8 x 40 mesh). CYCLECARB Reaktivaktivkohleprodukte werden durch Recycling von verbrauchter Aktivkohle und Aufbereitung durch Reaktivierung hergestellt. Bei der verwendeten Kohle handelt es sich um eine agglomerierte Kornkohleprodukt. Nachstehend wird das Agglomerisierungsverfahren kurz beschrieben.

Dazu wird der Rohstoff Steinkohle zuerst pulverisiert, mit Steinkohleteer vermischt und dann erneut zu Kornaktivkohlegranulat verpresst. Nach vorangehender Voraktivierung zur Austreibung von flüchtigen Bestandteilen aus der Steinkohle und dem Steinkohleteer erfolgt dann die eigentliche Wasserdampfaktivierung und Herstellung der Kornaktivkohle. Dabei besteht das Kornaktivkohlegranulat aus einem Verbund von einzelnen Pulveraktivkohlepartikeln. Hierdurch wird eine bessere Benetzbarkeit während der Inbetriebnahme der Aktivkohlefilter und auch eine Verbesserung der Adsorptionskinetik nach Angaben des Herstellers erreicht. Eine spezifische Oberfläche wird vom Hersteller nicht angegeben. Das Ausgangsmaterial des Reaktivats CYCLECARB 401 besteht aus

Kornaktivkohle, welche nach dem Agglomerisierungsverfahren hergestellt wurde. Die Schüttvolumina betragen pro Kolonne rd. 77 Liter Aktivkohle bzw. 32.4 kg Kohle.

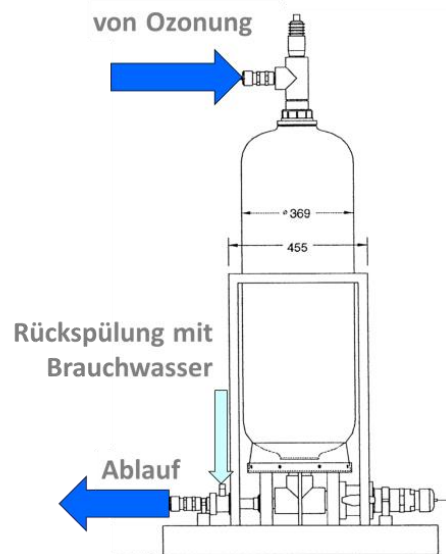


Abbildung 21 Schematischer Aufbau der GAK-Filtration 1 und 2. Beide Kolonnen sind baugleich und als Druckfilter aufgebaut. Diese sind abwärtsdurchströmt und wurden beide mit frischer Kohle (Reaktivat) aufgestartet. Die Kolonnen und das GAK-Material wurden durch die Firma ChemVironCarbon zur Verfügung gestellt.

Die Beschickung der GAK-Filtration 1 erfolgt konstant mit 300 l/h mit Ablauf der Nachklärung. GAK-Filtration 2 wurde hingegen zum Zulauf der ARA volumenproportional bis zum maximalen Trockenwetterzulauf von 400 l/h mit Ablauf der Ozonung beschickt, wobei im Tagesmittel ebenfalls 300 l/h erreicht wurden. Hieraus ergeben sich im Mittel für beide Kolonnen Kontaktzeiten von rund 14 min (GAK-Filtration 1) respektive 14.5 min $\pm$ 3 min) für GAK-Filtration 2. Die Filter sind abwärtsdurchströmt. Die Filtergeschwindigkeiten betragen im Mittel 2.8 sowie 2.7 m/h (vgl. auch Tabelle 2). Beide Filtrationen wurden zeitgesteuert rückgespült gemäss den Angaben von ChemVironCarbon. Als Rückspülwasser diente Ablauf der volltechnischen Sandfiltration.



Abbildung 22 Standort der beiden GAK-Filtrationen 1 und 2. GAK-Filtration 1 erhält den Ablauf der Nachklärung, welcher vor der GAK-Kolonne in 2014 mittels eines Tuchfilters filtriert wurde. Der Tuchfilter steht oberhalb der Kolonnen auf dem Podest und wurde von der Firma Mecana zur Verfügung gestellt, Die Schmutzwasserkammer des Filters wurde belüftet.

5.3.6 GAK-Filtration 3

In der Versuchshalle der Eawag wurde in 2012 eine Pilotsandfiltration aufgebaut (Kolonnendurchmesser 30 cm), welche mit ihrem Aufbau und ihrer Funktionsweise im Wesentlichen einer Flockungssandfiltration entspricht (Abbildung 23). Diese Art der Sandfiltration ist in der Schweiz weit verbreitet und entspricht einer klassischen „Sulzer“-Abwasserraumfiltration.

Das Wasser durchläuft den Schwerkraft-Filter von oben nach unten. Das Zwei-Schicht-Filtermedium besteht in der Regel aus Blähschiefer bzw. Hydroanthrazit und Quarzsand. Im vorliegenden Fall beträgt die Höhe des Filtermediums gesamthaft 160cm.

Um das Konzept der GAK-Filtration zu realisieren, wurde die Blähschieferschicht mit granulierter GAK ausgetauscht. Oberhalb des Quarzsandes wurde eine 120 cm hohe GAK-Schicht eingebaut. Das Füllvolumen beträgt 85 l. Verwendet wurde eine „CO₂ neutrale“ aktivierte Kokosnussschale der Firma Norit (Produktname Norit GCN 830). In der Diskussion war auch eine auf Steinkohle basierte GAK, wobei neben der besseren Nachhaltigkeit auch die höhere Abriebfestigkeit für die Wahl sprach. Diese wurde für den Einsatz im Filter in ihrer Korngrößenverteilung durch Absieben der Feinfraktion verändert. Der eingebaute Korndurchmesser war 1.4 bis 2.36 mm. Durch die Wahl der grösseren Kornfraktion kann der hydraulische Druckverlust verringert werden, das Rückspülintervall in einem wirtschaftlichen Rahmen gehalten und eine operativ funktionale Betriebsweise entsprechend einer konventionellen Sandfiltration erreicht

werden. Die Wahl der gröberen Kornkohle bedingt jedoch auch eine spezifisch geringere Oberfläche. Dieses Vorgehen bzw. die Wahl einer vergleichsweise groben GAK basierte auf dem Gedanken einer guten Durchlässigkeit, da zu diesem Zeitpunkt noch keine Erfahrungen zum Filtrationsverhalten von GAK in einem derartigen Raumfilter vorlagen. Heute weiss man, dass auch feine granulierten Aktivkohle eingesetzt werden kann, dies aber unter Berücksichtigung der Feststofffracht aus der Nachklärung und vorhandener Schlitzweiten der Filter.

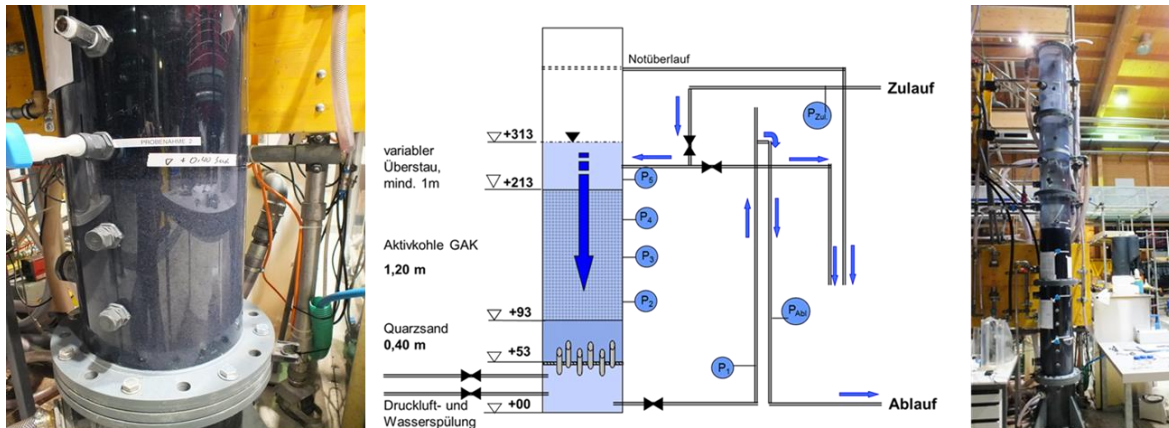


Abbildung 23 Bilder der GAK-Filtration 3 in der Versuchshalle der Eawag 2012 bis 2013 und schematischer Aufbau der Filtration. Zu dieser Zeit wurde die Kolonne mit DOC und Spurenstoffen des Ablaufs der Nachklärung der Versuchskläranlage der Eawag bis etwa 16'000 BV beladen. Nach Abbau und Wiederaufbau in der Versuchshalle der ARA Neugut (vgl. auch Abbildung 25) wird der Überstau über ein gesteuertes Ablaufventil auf 1 m Überstau eingeregelt und wird automatisiert rückgespült. Die GAK-Kolonne wurde von der Firma Wabag zur Verfügung gestellt.

Die Betriebsweise des Filters entspricht im Wesentlichen auch der einer konventionellen Sandfiltration. Es wurde im Mittel eine Filtergeschwindigkeit von rund 4 m/h betrieben. Hieraus ergaben sich mittlere Aufenthaltszeiten zwischen 15 und 21 min. Aufgrund tiefer TS-Gehalte im Ablauf der Nachklärung wurde der Filter in der Regel mit einer Lauflänge von 48 oder 72h betrieben, eine Rückspülung erfolgte daher nach rd. 200 bzw. 300 Bett-Volumina. Die Rückspülungen wurden zeitgesteuert ausgelöst. Als Rückspülwasser diente Ablauf der volltechnischen Sandfiltration. Aufgrund der geringeren Dichte und der geringeren Abriebfestigkeit der GAK als Blähschiefer oder Hydroanthrazit wurde das Rückspülprogramm angepasst, damit die beim Rückspülen ausgelöste Bettexpansion nicht zum Verlust der Kohle über den Notablauf führte.

Insgesamt wurde der Filter im Jahr 2012 112 Tage mit regelmässiger Beprobung betrieben bzw. mit rd. 700 m³ Abwasser beaufschlagt. Dies entspricht knapp 9'000 Bett-Volumina.

Da dieser Filter mit beladener GAK auch im ReTREAT eingesetzt werden sollte, wurde der Filter in 2013 mit Ablauf der ARA Eawag und Grundwasser (1:1) weiter betrieben (bis etwa 16'000 BV).

Nachstehende Tabelle 2 gibt die Betriebsdaten und Prozesskenngrößen zwischen 2012 und 2015 der GAK-Filtrationen 1, 2 und 3 wieder.

Tabelle 2 Übersicht der Betriebsgrößen der eingesetzten GAK-Filtrationen im Projekt.

	GAK-Filtration 1 2014 - 2015	GAK-Filtration 2 2014 - 2015	GAK-Filtration 3 2012 „Vorbeladung“	GAK-Filtration 3 2013 „Vorbeladung“	GAK-Filtration 3 2014 - 2015
Abwasserqualität	Abl. NKB	Abl. NKB, ozont	Abl. NKB	Abl. NKB, verdünnt mit Grundwasser	Abl. NKB, ozont
Hintergrund-DOC mg/l	5.4	rd. 5	6.9	rd. 3.5	rd. 5
Filtergeschwindigkeit m/h	2.8	2.7	4	1.4	5.1
Kontaktzeit min	rd. 14	rd. 14.5	rd. 18	rd. 60	rd. 15
Zulauf L/h min. / mittel / max.	konstant 330	210 / 300 / 390	350	konstant 120	250 / 350 / 450
Erreichte Bettvolumina	bis rd. 28'000	bis rd. 28'000	bis rd. 9'000	bis rd. 16'000	bis rd. 50'000

5.3.7 Festbett-Reaktor

Das Festbettverfahren ist ein einfaches Abwasserreinigungsverfahren und ist ein sogenanntes Biofilmverfahren, in dem die für die Reinigung verantwortlichen Mikroorganismen auf einer Oberfläche aufwachsen und somit fixiert sind. Das zu behandelnde Abwasser fließt dem Reaktor von oben in den Überstau zu, durchströmt zum Beispiel eine fixierte Wabenpackung und verlässt dieses über den Ablauf am Boden des Reaktors. Das Niveau des Überstaus wird gemäss dem variierenden Abwasserzulauf über das Ablaufventil eingeregelt.

Das Abwasser strömt über diesen 'belebten Rasen', so dass die Schmutzstoffe in den Biofilm eindringen können und dort von den Organismen unter Sauerstoffverbrauch abgebaut bzw. biologisch transformiert werden. Die Oberflächen zum Bewuchs werden auf Biofilmträgern (strukturierte Kunststoff-Einbauten) bereitgestellt (siehe Abbildung 24), diese haben eine sehr hohe spezifische Oberfläche. Im Fall der Pilotanlage im ReTREAT wurde eine Wabenpackung mit spezifisch 240 m² Oberfläche pro m³ Packungsvolumen (total 220 Liter) verwendet.

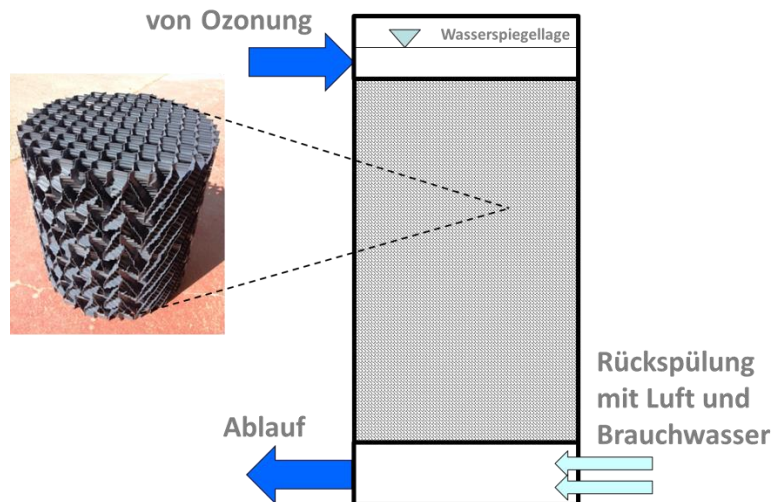


Abbildung 24 Abwärts durchströmter Festbettreaktor mit strukturierter Packung (Wabenpackung) mit $240\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{Packung}}$ als Aufwuchsträger. Das Foto links zeigt eine zylindrisch zugeschnittene Wabenpackung (neu), welche in der Reaktorsäule eingebaut ist. Insgesamt sind 14 derartiger Packungselemente im Reaktor. Das gesamte Packungsvolumen beträgt 220 Liter.



Abbildung 25 Festbettreaktor als Kolonne mit strukturierter Wabenpackung in der Versuchshalle der ARA Neugut. Die Packungshöhe beträgt 3.1 m. Gesamtbauhöhe der Kolonne ist rd. 6.20m. Rechts neben der Festbettkolonne die GAK-Filtration 3. Beide Systeme besitzen am Fuss der Kolonnen einen Polsterraum bzw. Fussstück, welches mit Ablaufregelventil und Anschlussstutzen für Druckluft und Brauchwasser zur Rückspülung ausgestattet sind. Die Festbett-Kolonne als auch der GAK-Filter wurden von der Firma Wabag zur Verfügung gestellt.

Die Aufwuchsträger sind im Reaktor fixiert und werden vom Abwasser umspült. Durch die laufende Versorgung des Biofilms mit Nährstoffen wächst der Biofilm stetig, um allerdings eine Verstopfung des Aufwuchsträgers zu verhindern, wird dieser in Intervallen rückgespült. Zudem werden durch die Wabenstruktur anteilig feine, nicht

sedimentierte Belebtschlammflocken aus der Nachklärung zurückgehalten. Im Vergleich jedoch zu einer Filtrationsanlage als Nachbehandlung werden in diesem Verfahren wenig Feststoffe zurückgehalten. Bei einer einzelnen Beprobung des Rückspülwassers fanden sich knapp 50 gTS (Trockensubstanz) im aufgefangenen rund 400 Litern umfassenden Rückspülwassers (Laufänge des Festbettes bis zur manuell ausgelösten Spülung 3 Wochen).

Da jedoch die Biomasse auf den Aufwuchsträgern fixiert ist, kann diese nicht vollständig verloren gehen und es bildet sich idealerweise ein dichter, fester Biofilm auf den Oberflächen aus. Als vollbiologisches Reinigungsverfahren ist das Festbett in der Abwassertechnik seit langem etabliert und im Einsatz.

Die durch die Ozonung biologisch verfügbar gemachten Stoffe bzw. Transformationsprodukte können im Biofilm unter Sauerstoffverbrauch abgebaut bzw. eliminiert werden. Eine gesonderte Sauerstoffversorgung mittels Belüftung ist im Fall der Nachbehandlung nicht notwendig, da das ozonte Abwasser mehr Sauerstoff enthält als bei Luftsättigung.

Das verwendete Festbett wurde zulaufproportional zum Kläranlagenzulauf mit Ablauf der Ozonung betrieben. Im Mittel flossen dem Reaktor 530 l/h zu (min 370 bzw. max. 690 l/h), woraus sich im Mittel eine Oberflächenbelastung von $10 \text{ l/m}^2\cdot\text{h}$ ergibt. Ergaben sich höhere Zuläufe zur Kläranlage aufgrund von Regenwetterereignisse wurde der Zulauf auf die maximale Abwassermenge von 690 l/h plafoniert. Die hydraulische Verweilzeit ist somit minimal 20 min bzw. maximal 35 min (im Mittel 25 min).

Das durch den Reaktor abfließende Abwasser hatte in der Regel eine Sauerstoffkonzentrationen von 8.5 bis 11.5 mgO_2/l .

5.3.8 Wirbelbett-Reaktor

Das Wirbelbettverfahren ist ein vergleichsweise einfaches Abwasserreinigungsverfahren, welches sowohl in der industriellen als auch kommunalen Abwasserreinigung eingesetzt wird. Als vollbiologisches Reinigungsverfahren ist das Wirbelbett in der Abwassertechnik seit langem etabliert. Auf kommunalen Kläranlagen wird es im Hauptstrom allein oder in Kombination mit anderen Verfahren als biologische Reinigungsstufe eingesetzt. Es wird auch im Nebenstrom eingesetzt, wie zum Beispiel zur Entstickung von Abwässern der Schlammbehandlung.

Das Wirbelbettverfahren ist ebenfalls wie das Festbett ein sogenanntes Biofilmverfahren, in dem die für die Reinigung verantwortlichen Mikroorganismen auf einer Oberfläche aufwachsen und somit fixiert sind. Das Abwasser strömt über diesen 'belebten Rasen', so dass die gelösten Abwasserinhaltsstoffe in den Biofilm dringen und dort von den Organismen abgebaut werden können. Die Oberflächen zum Bewuchs werden auf Biofilmträgern (Carrier) verschiedener Form und Grösse bereit gestellt. Die Aufwuchsträger haben eine sehr hohe spezifische Oberfläche und haben eine geringere spezifische Dichte als Wasser, so dass sie im Wasser aufschwimmen.

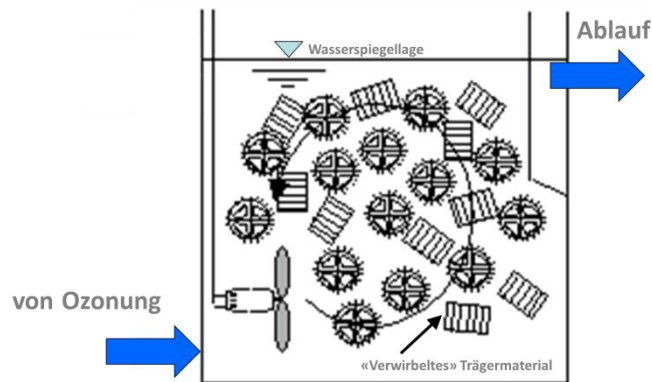


Abbildung 26 Schema des Wirbelbett-Reaktors.

Die Aufwuchsträger werden im Reaktor durch Rührwerke und der Belüftung in Schwebelage (Wirbelbett) gehalten, damit diese optimal mit Abwasser umflossen bzw. mit gelösten Schmutzstoffen (Nährstoffen) und Sauerstoff versorgt werden. Man spricht daher auch oft von einem Schwebelager-Verfahren. Das zu behandelnde Abwasser fließt dem Reaktor zu und verlässt diesen im Überlaufprinzip. Um die Aufwuchsträger bzw. die fixierte Biomasse nicht über den Ablauf zu verlieren, werden diese mit Sieben zurückgehalten.



Abbildung 27 Wirbelbett-Reaktor mit nachgeschalteter Tuchfiltration (Minifilter) der Firma Mecana Umweltechnik AG.

Das im ReTREAT eingesetzte Wirbelbett bestand aus einem zylindrischen Behälter mit einem Nutzvolumen von 300 Liter. Das ozonte, zuvor biologisch gereinigte Abwasser wurde dem Reaktor von unten zugeführt. Eine gesonderte Sauerstoffversorgung mittels Belüftung war im Fall der Nachbehandlung nicht notwendig, da das Abwasser durch die Ozonung hinreichend mit Sauerstoff versorgt war (Abbildung 27).

Als Aufwuchsträger kamen Carrier der Firma Biowater Technology AS, Norway vom Typ BWT15 zum Einsatz. Der Füllgrad des Reaktors betrug 1/3, daher 100 Liter Aufwuchsträger. Die Aufwuchsträger besitzen eine vergleichsweise hohe spezifische

Oberfläche von $828 \text{ m}^2/\text{m}^3$. Die spezifische Biofilmoberfläche bezogen auf das ganze Reaktorvolumen beträgt also rund $270 \text{ m}^2/\text{m}^3$.

Zur optimalen Verteilung der Carrier wurde der Reaktor mit einem Rührer gemischt, welcher zwei Rotoren auf zwei Ebenen aufwies, somit waren die Aufwuchskörper im gesamten Nutzvolumen des Reaktors gleichmässig verteilt.

Die Zulaufpumpe zum Reaktor wurde über das zentrale Leitsystem der ARA angesteuert. Die Zulaufwassermenge folgte proportional der Zulaufwassermenge zur Kläranlage und variierte zwischen minimal 600 l/h und maximal 1100 l/h (im Tagesmittel bei Trockenwetter 850 l/h). Dieser Arbeitsbereich deckt die typische Dynamik bei Trockenwetter ab. Ergaben sich höhere Zuläufe zur Kläranlage aufgrund von Regenwetterereignissen wurde der Zulauf auf die maximale Abwassermenge von 1'100 l/h plafoniert. Aus den genannten Abwassermengen resultieren Oberflächenbeschickungen der Biofilmträger zwischen 7.3 bis maximal $13,3 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$. Im Mittel betrug die Oberflächenbelastung $10,3 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$. Als hydraulische Kontaktzeit ergeben sich minimal 16 respektive 30 Minuten (im Mittel 21 min.).

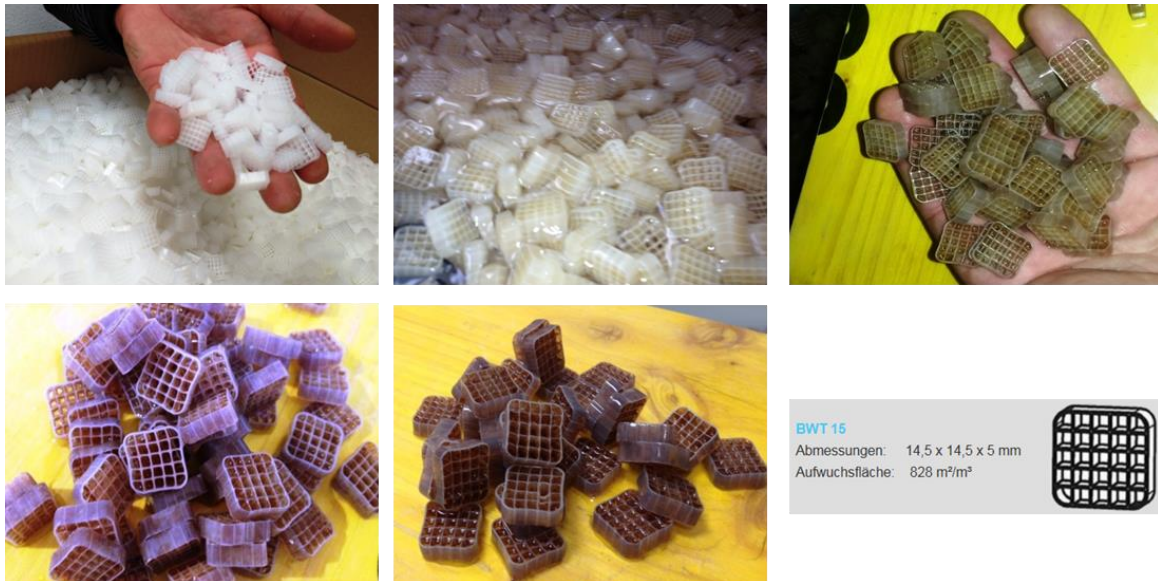


Abbildung 28 Biofilmträger BWT 15 ohne Biofilmbewuchs und zunehmender Bewuchs im Verlauf der Betriebszeit. Das zweite Bild oberste Reihe zeigt bereits eine feine Biofilmbildung (hellbraune Einfärbung) nach knapp 6 Wochen Betrieb. Die Carrier wurden freundlicher Weise durch die Firma JS Umwelttechnik AG (Hottwil, CH) kostenlos zur Verfügung gestellt.

Der Reaktor wurde Mitte Juli 2014 in Betrieb gesetzt und wurde über ein Jahr betrieben. Das Einwachsen von Biomasse konnte sehr gut verfolgt werden. Nach bereits 6 Wochen konnte ein Biofilm auf den Trägern beobachtet werden (siehe Abbildung 28). Gegen Ende der Betriebszeit fand sich dunkelbrauner Biofilm auf den Trägern.

Im Gegensatz zu einer Filtrationsanlage als Nachbehandlung werden in diesem Verfahren keine Feststoffe zurückgehalten. In einem Versuchsabschnitt gegen Ende der Teststellung wurde dem Wirbelbett eine Tuchfiltration nachgeschaltet (vgl. nachfolgenden Abschnitt).

5.3.9 Tuchfiltration

Der Tuchfilter bzw. Mecana-Mini-Filter besteht im Wesentlichen aus einem Stahlbehälter, der in zwei Kammern unterteilt ist, wovon die erste das zu filtrierende Abwasser (Rohwasserkammer) aufnimmt (Abbildung 30). Das Wasser fließt durch ein Filtertuch, das die Feststoffe in der Schmutzwasserkammer zurückhält (Abbildung 29), in die zweite Kammer (Reinwasserkammer) und von dort über eine Überlaufkante in den Ablauf. Triebkraft für den Filtrationsprozess ist die durch den Zulauf in die Rohwasserkammer entstehende hydraulische Druckdifferenz zwischen beiden Kammern. Das Filtertuch ist auf einer Gitterplatte aufgespannt und vollständig im Wasser eingetaucht. Das Abwasser durchströmt das Filtertuch, wobei die Feststoffe auf dem Tuch zurückgehalten werden. Je nach Charakteristik der Feststoffe und gewünschter Qualität des Filtrats können Filtertücher unterschiedlicher Materialien und Porenweite eingesetzt werden.

Der minimale Wasserspiegel im Filterbehälter wird durch die Überfallkante auf Höhe des Ablaufs bestimmt. Setzt sich das Filtertuch im Laufe der Betriebszeit zu, erhöht sich der Filtrationswiderstand und der Wasserspiegel in der Schmutzwasserkammer steigt langsam an. Steigt der Füllstand über ein bestimmtes Mass hinaus, wird durch einen Näherungsschalter ein Rückspülmechanismus ausgelöst. Hierbei wird der am Flies anhaftende Filterkuchen mittels einer Saugleiste abgesaugt, wodurch der Filtrationswiderstand sinkt und der Durchsatz erhöht wird. Der Filtrationsprozess wird bei der Rückspülung nicht unterbrochen. Das abgesaugte Wasser mit den abgelösten Feststoffen (Spülabwasser) wird verworfen bzw. abgeleitet.



Abbildung 29 Standard-Polstoff zur Tuchfiltration. Aufgrund seiner Struktur und Aufbau ermöglicht der Pol-Stoff die Verbindung von Oberflächenfiltration und Raumfiltration. Feststoffe lagern sich im Wesentlichen oberflächlich an, können aber auch in den Polstoff eindringen.

Im Projekt ReTREAT wurde der Mini-Filter an zwei verschiedenen Orten eingesetzt. In der ersten Projektphase wurde der Filter der GAK-Filtration 1 vorgeschaltet. Ziel war es hier Feststoffe vor der GAK-Filtration zurückzuhalten, um die Belegung der GAK mit Feststoffen gering zu halten. Dies vor dem Hintergrund, dass zu diesem Zeitpunkt angenommen wurde, dass ggf. eingelagerte Feststoffe im GAK-Filter den Zugang zu den Sorptionsplätzen limitieren bzw. die Adsorptionsprozesse behindert werden könnte. Einige Untersuchungen zeigen nun aber deutlich auf, dass ein von Feststoff befreites Abwasser nicht zu längeren Standzeiten bzw. höheren Bettvolumina bis zum Durchbruch führt (Benstöm et al., 2016b). Der Mini-Filter war in diesem Versuchsabschnitt mit einem Standard-Polstoff bestückt (vgl. Abbildung 29) und wurde

mit einer Oberflächenbeschickung bzw. Filterrate von 7.5 m/h betrieben (durchflossene Filterfläche von 0.04 m²). Die Effizienz des Filters zur Feststoffabscheidung wurde nicht separat betrachtet (vgl. Abschnitt 6.4).

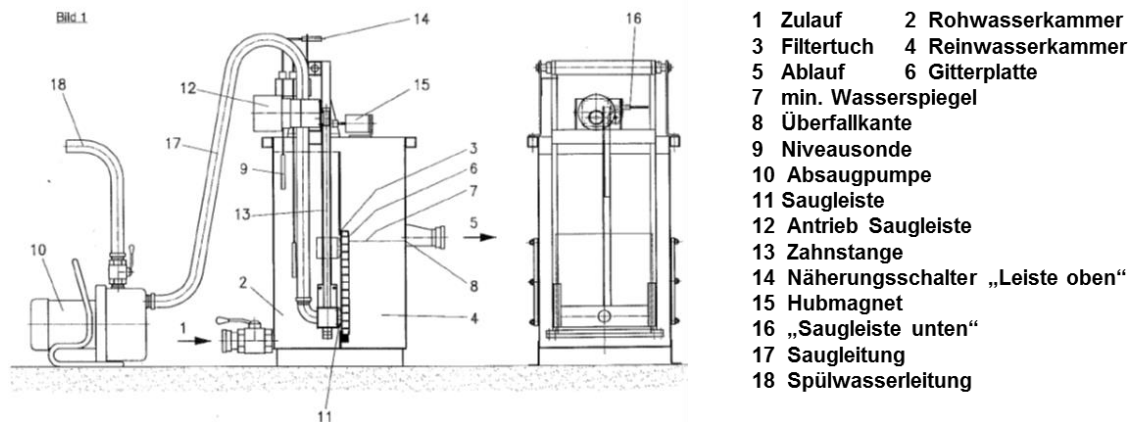


Abbildung 30 Schematischer Aufbau des Mecana-Mini-Filters. Der verwendete Filter ist ein Pilotfilter. In einer grosstechnischen Anwendung sind die Filtertücher auf Trommeln aufgespannt, welche bei der Rückspülung bzw. Reinigung drehen.

Die GAK-Filtration 1 wurde mit dem Ablauf der Nachklärung betrieben. Dieser hat in der Regel 4 bis 5 mgO₂/l. Um sicher genügend Sauerstoff im Zulauf zu GAK-Filtration 1 zu erhalten, wurde ein Diffusor mit Druckluft versorgt und in der Schmutzwasserkammer des Filters installiert. Somit war der Zulauf zur GAK-Filtration hinreichend kontinuierlich mit Sauerstoff versorgt.

In der zweiten Hälfte der Pilotierung wurde der Tuchfilter dem Wirbelbett nachgeschaltet (vgl. Abbildung 27). Hier wurde ein neu entwickelter Pol-Stoff eingesetzt und getestet, der eine sehr feine Fadenstruktur bzw. Dichte aufweist. Da das Wirbelbett eine deutlich höher hydraulische Belastung aufwies als die GAK-Filtration 1, waren sehr hohe und nicht geeignete Filtergeschwindigkeiten für den Tuchfilter gegeben (15 bis 27.5 m/h). Es kam zu sehr häufigen Reinigungen des Filterfließ aufgrund des Aufstaus in der Schmutzwasserkammer.

5.4 Beprobungsprogramm

Es wurden während der Versuche auf der ARA Neugut in Zusammenhang mit den betrachteten Nachbehandlungen im Wesentlichen 24h-Mischproben zulauf-proportional genommen. Zusätzlich wurde der Zu- bzw. Ablauf des Ozonreaktors (Quelltopf) mit Stichproben und einem zeitlichen Versatz für Zulauf und Ablauf des Ozonreaktors (HRT rund 50 min) beprobt.

Zur Evaluation der Leistungsfähigkeit der Ozonung bzw. Bilanzierung von Spurenstofffrachten wurden zudem Sammelproben über drei Tage zulaufproportional erstellt (72 h-Sammelproben) und beinhalten auch Sammelproben vom Ablauf der Vorklärung. Proben vom Ablauf der Vorklärungen weisen einen zeitlichen Versatz von einem Tag auf, um der Verweilzeit des Abwassers in der biologischen Behandlung gerecht zu werden.

Alle Probennehmer der ARA und der Nachbehandlungen sind gekühlt. Die Bedienung der Probennehmer und die Probenentnahme erfolgten durch das Betriebspersonal der ARA Neugut (vgl. auch Abbildung 13).

Die Proben wurden in Glasflaschen (SCHOTT) abgefüllt, welche für die Analyse der Mikroverunreinigungen speziell mit Methanol vorgereinigt wurden. Die Probenflaschen wurden vor der eigentlichen Abfüllung jeweils zweimal mit dem Probenwasser vorgespült und anschliessend befüllt. Die Lagerung der Proben erfolgte bei 4°C und unter Lichtabschluss (Kühlschrank). Die Probenahme wurde durch das Betriebspersonal der ARA Neugut in enger Absprache mit der Eawag durchgeführt. Die Analytik erfolgte in den Laboren der Eawag. Die Analyse der Mikroverunreinigungen erfolgte durch die Eawag-Abteilung Umweltchemie (Uchem) und die DOC-Messungen wurde in der Eawag-Abteilung Verfahrenstechnik (ENG) ermittelt.

Für Invitro-Untersuchungen wurden drei Messkampagnen durchgeführt und Wassermengen der Sammelproben dem Ökotox-Zentrum übergeben und weiter verarbeitet (vgl. Arbeitspaket 3).

Diese Messkampagnen wurden im Abstand von jeweils 3-4 Wochen an den folgenden Daten durchgeführt:

- o Messkampagne 1: 02.-03.02.2015
- o Messkampagne 2: 09.-10.03.2015
- o Messkampagne 3: 14.-15.04.2015

6 Arbeitspaket 1 - Verfahrenstechnik und Betrieb

6.1 Methoden und Betriebsanalytik

DOC-Bestimmung

Die DOC-Messungen der Proben wurde vom Labor der Abteilung Verfahrenstechnik der Eawag mit einem Gerät der Firma Shimadzu durchgeführt. Die Proben wurden vor der Messung filtriert (GF Whatman® Ø:100mm). Nach Ansäuern der Probe mit Kaliumperoxodisulfat und anschliessendem Ausblasen des anorganischen Kohlenstoffs, wurde die organische Fraktion verbrannt und als CO₂ mittels Infrarotspektroskopie quantitativ erfasst.

AOC-Bestimmung

Der AOC umfasst den leicht assimilierbaren organischen Kohlenstoff. Dies sind mikrobiell leicht verwertbare organische Substanzen. Zur Quantifizierung des AOC-Gehaltes eines Wassers wird das Zellwachstum verwendet.

Zur Bestimmung des assimilierbaren organischen Kohlenstoffs wurden von jeder Wasserprobe 3 x 20 ml in AOC-freie Glasfläschchen filtriert (0,2 µm) und anschliessend mit jeweils 20 µl Probe aus dem Nachklärbecken inokuliert. Die Proben wurden verschlossen und für 3 Tage bei 30°C inkubiert. Die totale Zellkonzentration wurde danach mittels Durchflusszytometrie bestimmt. Die totale Zellkonzentration wurde auf eine AOC Konzentration umgerechnet mit der theoretischen Annahme, dass 10⁷ Zellen 1 µg AOC entsprechen.

Feststoffe bzw. TS (Trockensubstanz) -Bestimmung

Hier wurde gemäss der Standardarbeitsanweisung der Eawag vorgegangen. Für die Bestimmung der ungelösten Stoffe im Zu- und Ablauf der Behandlungsstufen wurden Glasfaserfilter mit 0.45 µm Porengrösse (GF Whatman® Ø:100mm) verwendet und während min. 1h bei 103-106°C vor Verwendung im Trockenschrank getrocknet und für 20-30 min im Exsikkator ausgekühlt und danach ihre Masse bestimmt.

Da es sich um Ablaufproben Nachklärung bzw. Filtration handelt, wurden 1000 ml Abwasserprobe filtriert (Zulauf und Ablauf der Nachbehandlungen). Die Glasfaserfilter mit den Rückständen wurden während min. 2 h bei 103-106°C Trockenschrank getrocknet. Später wurden während 30 min die Rückstandsfilter im Exsikkator ausgekühlt und anschliessend ausgewogen.

6.2 Elimination von gelösten, organischen Material (gemessen als DOC)

Im Zuge der biologischen Reinigung wird die CSB-Fracht des ARA-Zulaufes unter aeroben und anaeroben Bedingungen in der biologischen Stufe der Kläranlage mineralisiert bzw. abgebaut. Partikuläre CSB-Verbindungen des Zulaufes werden anteilig durch Hydrolyse biologisch zugänglich gemacht.

Die gelöste organische Kohlenstoff-Fracht im Ablauf der biologischen Stufe besteht hauptsächlich aus Abbauprodukten der Biologie und nicht abbaubaren Verbindungen des Zulaufes. Diese Verbindungen werden als gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) gemessen. Nach voll nitrifizierenden Bedingungen in einer biologischen Stufe sind diese organischen Verbindungen im Ablauf zum überwiegenden Teil nicht mehr weiter biologisch abbaubar bzw. reduzieren sich nur sehr gering in einer Filtration bzw. im Gewässer. Dessen Höhe ist teilweise abhängig vom Schlammalter der Belebungsstufe.

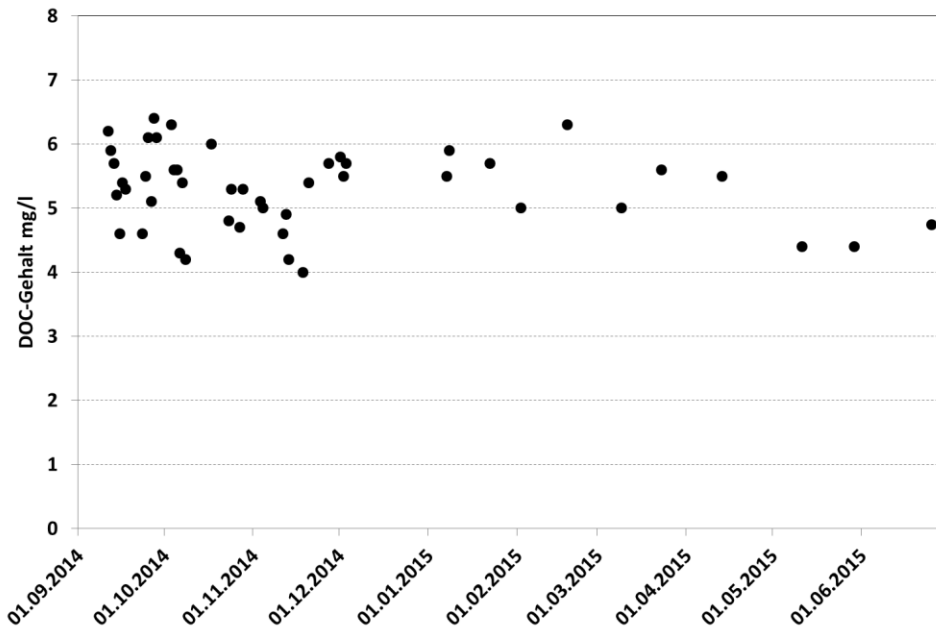


Abbildung 31 DOC-Konzentrationen im Zulauf zum Ozonreaktor ARA Neugut.

Unter den Bedingungen einer Ozonung wird ein Teil des gelösten organischen Materials oxidiert bzw. weiter transformiert aufgrund der hohen Oxidationskraft des Ozons und der produzierten OH-Radikale. Ein Teil des gelösten organischen Materials wird durch das Oxidationsmittel mineralisiert bzw. tatsächlich eliminiert. Ein anderer Teil wird derart oxidiert, dass diese organischen Kohlenstoffverbindungen biologischen Prozessen zugänglich bzw. biologisch abbaubar werden. Dieses biologisch abbaubare gelöste organische Material können als AOC (assimilierbarer organischer Kohlenstoff) bestimmt werden (vgl. Abschnitt 6.3). Der grösste Teil des gelösten organischen Materials nach der Ozonung ist aber biologisch nicht abbaubar und verbleibt im Ablauf der Kläranlage.

Im Fall der ARA Neugut beträgt die DOC-Konzentration im Ablauf der Nachklärung zwischen 3.5 bis 6 mgDOC/l. Bei Trockenwetterverhältnissen schwankt der DOC in der Regel zwischen 5 und 6 mgDOC/l (vgl. Abbildung 31).

Im Fall der ARA Neugut wird bereits ein Teil des gelösten, organischen Materials in der Ozonung durch Oxidation bzw. Mineralisierung abgebaut.

Nachfolgende Abbildung 32 zeigt den Abbau des DOC durch die Ozonung bei verschiedenen Ozondosen. Es wurden im Projektzeitraum Ozondosen zwischen 2 bis 5

mgO₃/l bzw. 0.35 bis maximal 1.1 mgO₃/mgDOC gefahren (vgl. Stufenversuche Abschnitt 4.5.3).

Bei 2.5 – 3 gO₃/m³ oder 0.5 – 0.7 gO₃/gDOC werden rund 5 bis 15% des DOC bezogen auf den Ablauf der Nachklärung allein durch die Ozonung abgebaut. Eine direkte Korrelation zwischen spezifischer Ozondosis und DOC-Abbau wurde jedoch nicht beobachtet, da in der Regel über 2 gO₃/m³ dosiert wurde und somit dieser Zusammenhang nicht mehr gegeben ist. Bis 2 gO₃/m³ werden die meisten leicht oxidierbaren Verbindungen oxidiert. Die rasch reagierenden Stoffe können auch Zwischenprodukte bilden, welche dann bei höheren Ozonkonzentrationen weiter oxidiert werden. Im Mittel aller Messungen werden bei unterschiedlichen Ozondosen absolut rund 0.4 mgDOC/l in der Ozonung eliminiert.

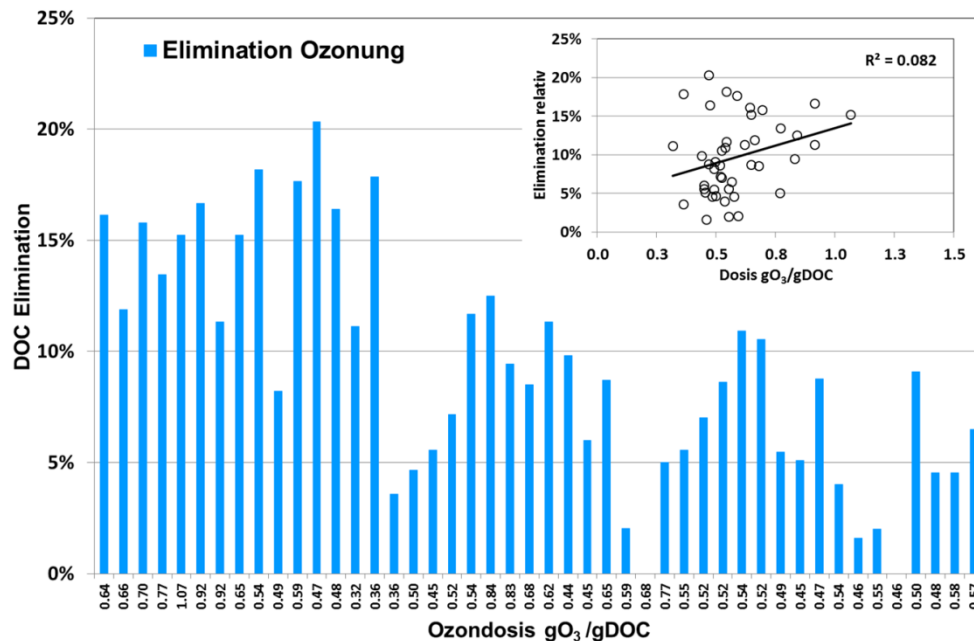


Abbildung 32 Relativer Abbau des DOC durch Ozonung mit unterschiedlichen spezifischen Ozondosen. Eine Abhängigkeit des relativen DOC-Abbaus von der spezifischen Ozondosis besteht nicht.

Insgesamt ist der Abbau durch die Einwirkung des Ozons und gebildeter OH-Radikale auf der ARA Neugut als relativ hoch einzuschätzen. In den volltechnischen Untersuchungen zur Ozonung von kommunalem Abwasser auf der ARA Wüeri, Regensdorf wurde keine Elimination des DOC durch die Ozonung beobachtet (Abegglen et al. 2009). Gleiches gilt für die Pilotierungen im Rahmen des Projektes „KOMAZAK“ unter der Leitung der TU-Wien und diverser Industriepartner (Kreuzinger et al. 2015). In diesen Untersuchungen wurde wie auf der ARA Wüeri keine Elimination des DOC durch Ozonung bei spezifischen Ozondosen zwischen 0.2 bis 1.2 mgO₃/mgDOC beobachtet. Auch in den Pilotversuchen auf der Kläranlage Bad Sassendorf in Nordrheinwestfalen (D) wurde durch die Ozonung kein DOC abgebaut (ARGE, 2014). Ebenso konnte nur eine sehr geringe DOC-Elimination bei begrenzter Datenlage auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden nachgewiesen werden (ARGE, 2014). Eine etwa 5%-tige

Elimination durch die Einwirkung durch Ozon wurde jedoch auf der Kläranlage Schwerte beobachtet (ARGE 2014).

Ein ähnliches Bild wie in der vorliegenden Studie zeigte sich in den Untersuchungen der TU Berlin im Rahmen des IST4R-Projektes (Jekel et al. 2016). Hier wurde der $CSB_{gelöst}$ in der Ozonung um 5 bis 15% eliminiert. Eine Abnahme des $CSB_{gelöst}$ bedeutet nicht zwangsweise auch eine Abnahme des DOC, dennoch weist dies auf einen adäquat hohen Abbaus organischen Materials hin. Auch auf der ARA Rosenbergsau, St. Gallen zeigten sich in der Pilotierung einer Ozonung rund 14 % DOC-Elimination (Leikam und Huber 2015) durch die Oxidation. Eine vergleichbar hohe Elimination zeigte sich auch in den Untersuchungen auf der ARA ProRhene (Basel). Hier ergab sich durch die Ozonung eine DOC-Elimination von 7 bis 15% (Fux et al. 2015, Fux schriftl. Mitteilung).

In der Sandfiltration der ARA Neugut wurde etwa 5 bis 20 % des DOC im Ablauf der Ozonung durch Filtration und biologischen Abbau eliminiert. Der Abbau des DOC resultiert einerseits biologisch durch den Abbau von assimilierbaren Kohlenstoffverbindungen (AOC), welche mehrheitlich in der Ozonung gebildet werden (vgl. Abschnitt 6.3), durch die Biofilm-Biomasse auf dem Filtermaterial (Quarzsand) und vermutlich andererseits durch Anlagerung kolloidaler Verbindungen an diesen Biofilmen.

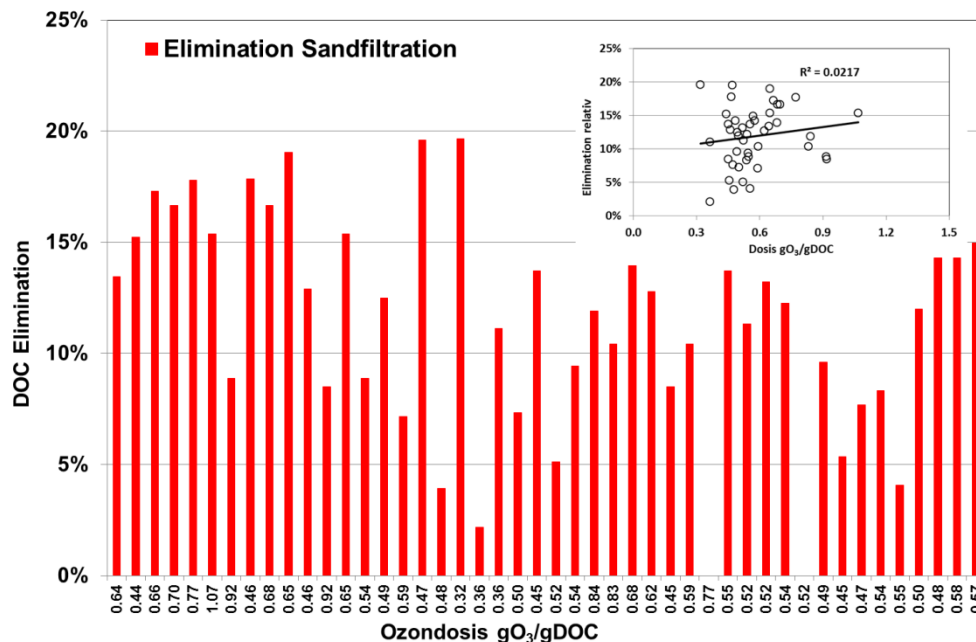


Abbildung 33 Relative Elimination des DOC im Sandfilter der ARA Neugut nach der Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen. Eine Abhängigkeit des relativen DOC-Abbaus von der spezifischen Ozondosis besteht nicht.

Ähnliche Eliminationen in einem einer Ozonung nachgeschalteten Sandfilter zeigten sich in den Untersuchungen auf der ARA Wueri, Regensburg („Dyna“-Sandfilter) mit rund 15 %. In den Untersuchungen im Rahmen des bereits erwähnten „KOMOZAK“ – Projektes zeigten sich nach einer Einfahrphase des Sandfilters (gefüllt mit Anthrazit) Eliminationen des DOC zwischen zwischen 10 und 25 % (Kreuzinger et al. 2015).

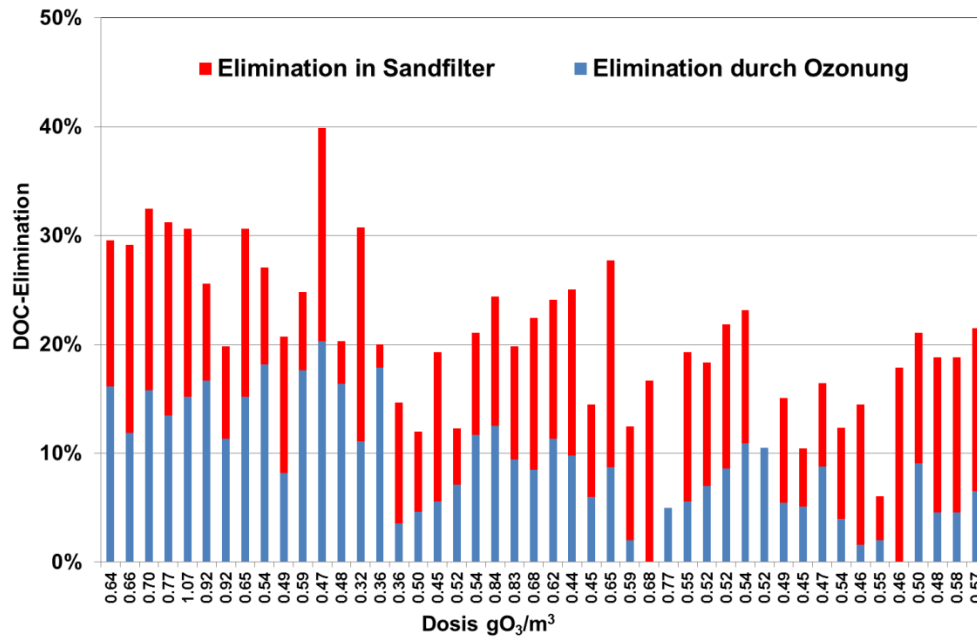


Abbildung 34 Relativer DOC-Abbau durch Ozonung und anschliessender Sandfiltration der ARA Neugut bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen zwischen 0.45 und 1.1 mgO₃/gDOC.

Gesamthaft werden rund 10 bis 25 % des DOC durch Ozonung und Sandfiltration abgebaut bei spezifischen Ozondosen von 0.5 bis 0.7 gO₃/gDOC. Im Untersuchungszeitraum wurden DOC-Abnahmen durch die Ozonung und Sandfiltration von bis zu rund 30 % beobachtet.

Ein gleiches Bild zeigte sich in den Untersuchungen des IST4R-Projektes. Hier betrug die Elimination der Ozonung in Kombination mit einem Flockungssandfilter zusammen ebenfalls zwischen 10 und 25% in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis (Jekel et al. 2016).

Insgesamt kann festgehalten werden, dass durch die Einwirkung von Ozon bereits ein Teil des DOC im Ozonreaktor mineralisiert bzw. eliminiert wird. Der Umfang des Abbaus ist jedoch von ARA zu ARA sehr unterschiedlich und scheint messtechnisch nicht immer eindeutig bestimmbar zu sein. Die Reduktion durch Ozonung ist nicht bei allen Untersuchungen feststellbar und hängt ggf. neben der spezifischen, örtlichen Abwassermatrix auch von der Aufenthaltszeit und anderen Randbedingungen ab. Als gesichert gilt, dass in der Kombination der Ozonung mit biologischer Nachbehandlung mittels Sandfiltration ein deutlicher Abbau des DOC erreicht werden kann. Die Filtration und biologische Prozesse im Filtermedium reduzieren den DOC-Gehalt.

Bei üblichen spezifischen Ozondosen zur Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser zwischen 0.4 bis 0.8 mgO₃/mgDOC werden daher generell sicher durchschnittlich 10 bis 20% durch Ozonung und Sandfiltration eliminiert.

Ein sehr ähnliches Verhalten wie eine klassische Sandfiltration zeigt die GAK-Filtration 3, welche vor Einsatz als biologische Nachbehandlung bereits stark mit DOC und Spurenstoffen beladen war (Böhler et al. 2012b). Die DOC-Elimination lag nach

Erlöschen der Sorptionskapazität in derselben Größenordnung wie für die Sandfiltration der ARA Neugut und lag bei rund 15 bis 25 % (im Mittel 18 %) bezogen auf den DOC-Gehalt des Ablaufes der Ozonung (vgl. Abbildung 35). Gesamthaft wurden durch GAK-Filtration und Ozonung in dieser Verfahrenskombination rund 25 % des DOC abgebaut, wobei die eingesetzte Körnung der GAK-Filtration im Vergleich zur Sandfiltration leicht gröber ist (1.4 – 2.34 mm) und somit potentiell weniger Oberfläche aufweist. Da jedoch die GAK-Korn-Oberfläche nicht glatt ist wie bei einem Quarzsandkorn, sondern mit vielen Vertiefungen und Poren versehen ist, ist anzunehmen, dass die gesamte von Bakterien besiedlungsfähige äussere Oberfläche deutlich grösser ist als beim Quarzsand der Sandfiltration. Eine Betrachtung der Oberflächenverhältnisse der Filtermedien wurde jedoch nicht vorgenommen.

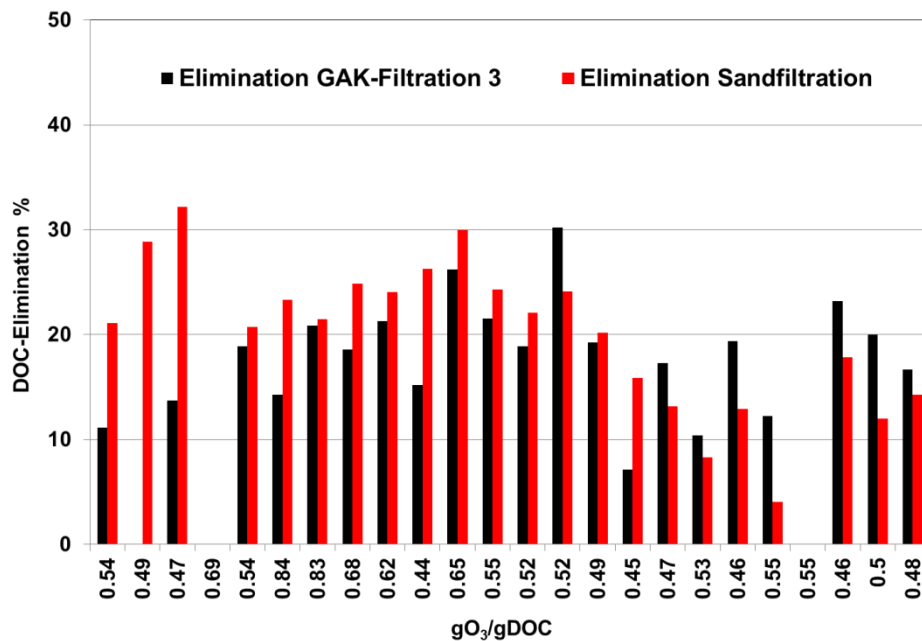


Abbildung 35 Relativer Abbau des DOC in der grosstechnischen Sandfiltration und der GAK-Filtration 3 nach Ozonung mit unterschiedlichen spezifischen Ozondosen.

Abbildung 36 zeigt den Abbau des DOC im Verlauf des gesamten Betriebes zwischen 2012 und 2015. Nach einem schnellen Erreichen des Sorptionsgleichgewicht (bereits nach etwa 5'000 BV) mit Ablauf der Nachklärung in 2012 mit einer vergleichsweise höheren DOC-Hintergrundbelastung als in den Untersuchungen im ReTREAT verbleibt eine Restelimination durch biologische Aktivität und Anlagerung von kolloidalen CSB-Verbindungen. Die Elimination nimmt jedoch nicht zu bei veränderten Zulaufbedingungen. Die DOC-Matrix ist durch die Ozonung verändert bzw. der DOC im vorliegenden Fall durch die Ozonung auch erniedrigt. Es verbleibt aber im Wesentlichen die Eliminationsleistung von rund 15 bis 20 % nach Erschöpfung der Sorptionskapazität der granulierten Aktivkohle.

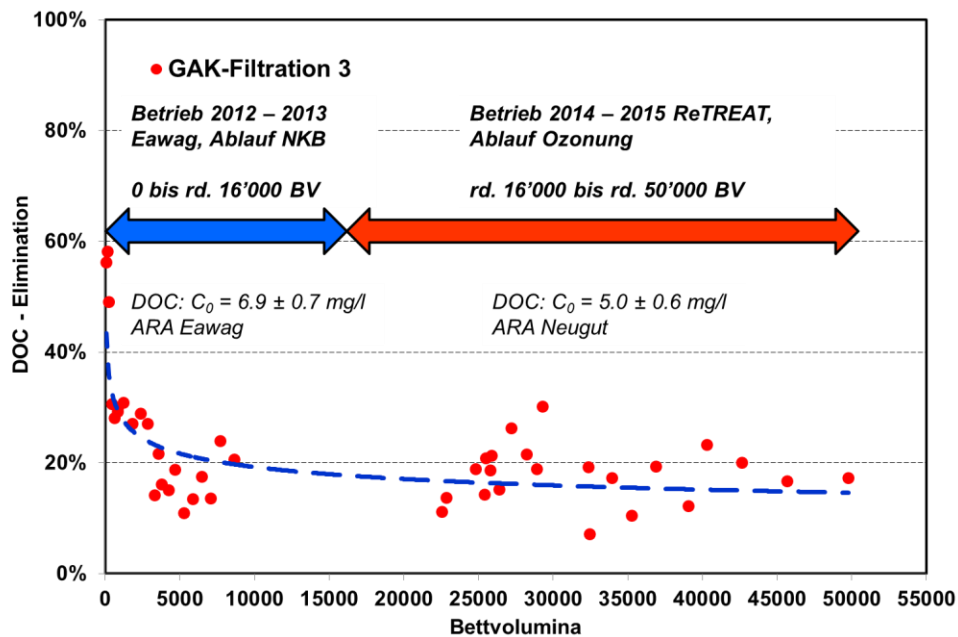


Abbildung 36 Relative DOC-Elimination in der GAK-Filtration 3. Vor Einsatz der GAK-Filtration im ReTREAT wurde diese bereits 2012 bis 2013 mit Ablauf der Nachklärung der ARA Eawag betrieben (bis rund 16'000 Bettvolumen (BV)). Der Hintergrund DOC war um rund 2 mg/l höher als beim Zulauf nach Ozonung. Die Elimination bezieht sich auf den DOC-Gehalt im Zulauf zur Filtration.

Die DOC-Elimination in der GAK-Filtration 1 (mit Ablauf NKB) und der nachgeschalteten GAK-Filtration 2 (beide mit frischer, reaktiver unbeladener Aktivkohle) zeigt einen abnehmenden Verlauf mit zunehmender Beladung bzw. behandeltem Abwasser (Bettvolumina, Abbildung 37). Hier erlischt die Sorptionskapazität der Kohle jedoch deutlich weniger schnell (nach etwa rund 20'000 BV) als im Vergleich zur GAK-Filtration 3, trotz etwa gleicher Aufenthaltszeit, Filtergeschwindigkeit und Kontaktzeit des Abwassers.

Es verbleibt eine Restelimination des DOC durch biologische Aktivität und Anlagerung von kolloidaler Kohlenstoffverbindungen um rund 15 – 20 %. Grund für die geringere Abnahme könnte die niedrigere Hintergrundkonzentration des DOC, die veränderte Abwassermatrix des Abwassers durch die Ozonung und die vergleichsweise sehr feine Körnung (mehr Biofilfläche) im Gegensatz zur GAK-Filtration 3 sein.

Einen Einfluss kann aber auch die Art der granulierten Aktivkohle der GAK-Filtration 3 haben. Ausgangsrohstoff der GAK-Filtration 3 bei der Produktion waren Kokosnussschalen. Kokosnuss basierte Aktivkohlen zeigen im Gegensatz zu zum Beispiel Steinkohle basierte Aktivkohlen oft eine geringere DOC-Adsorptionskapazität.

GAK-Filtration 1 zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf der Beladung mit DOC bzw. Verlust der Eliminationsleistung wie GAK-Filtration 2 (Abbildung 37). Die Beladung erfolgt leicht schneller als die der GAK-Filtration 2. Hier ist die Abwassermatrix jedoch durch die Ozonung verändert worden. Der DOC im Zulauf zur GAK-Filtration 1 ist leicht höher als bei GAK-Filtration 2. Die Eliminationsleistung beträgt nach Erlöschen der

Sorptionskapazität (ebenfalls nach rund 20'000 BV) ebenfalls noch etwa zwischen 15 und 20 %.

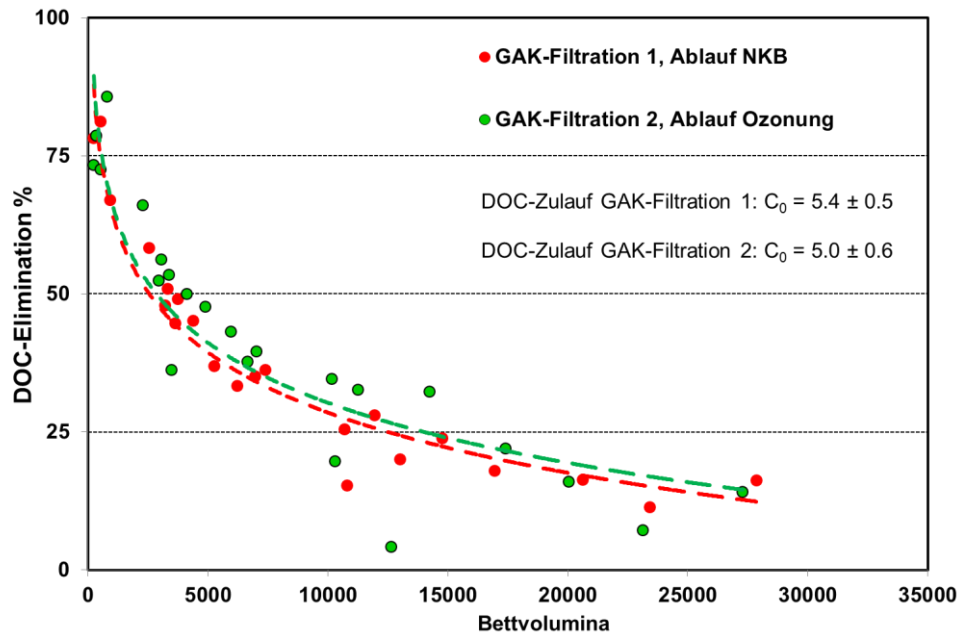


Abbildung 37 Die DOC-Reduktion in GAK-Filtration 1 und 2 verringert sich mit zunehmender behandelter Abwassermenge bzw. Bettvolumina. C_0 ist die DOC-Zulaufkonzentration zum Filter, welche durch die Ozonung für GAK-Filtration 2 geringer ist.

Abbildung 38 zeigt einen direkten Vergleich der DOC-Eliminationsleistungen der betriebenen GAK-Filtrationen. Allen drei untersuchten GAK-Filtern verbleibt nach Erlöschen der Sorptionsfähigkeit eine Restelimination von rund 15 bis 20% bei Kontaktzeiten des Abwassers um rund 15 Minuten. GAK-Filtration 2 und 3 eliminieren in Kombination mit der Ozonung gesamthaft jeweils rd. 20 bis 25% bei spezifischen Ozondosen um 0.55 gO₃/gDOC bzw. rund 2.7 mgO₃/l.

Ein sehr ähnliches Verhalten zweier gleicher GAK-Filtrationen mit identischer GAK-Füllung im Parallel-Betrieb mit ozontem und nicht ozontem Ablauf der Nachklärung zeigten die Untersuchungen der TU Wien (Kreuzinger et al. 2015). Nach Erschöpfung der Adsorptionskapazität zeigten beide Filter eine Restelimination von rund 20 bis 25 %. Die Beladung der Ozonung nachgeschaltete GAK-Filtration war ebenfalls leicht verzögert.

Aus der vorliegenden Untersuchung und derjenigen Kollegen aus Wien kann man schliessen, dass wenn einmal die Sorptionskapazität der eingesetzten Kohlen erloschen ist, die DOC-Elimination im Wesentlichen auf biologischen Abbau und Anlagerung kolloidaler Verbindungen beruht und in derselben Grössenordnung ist wie bei einer klassischen Sandfiltration.

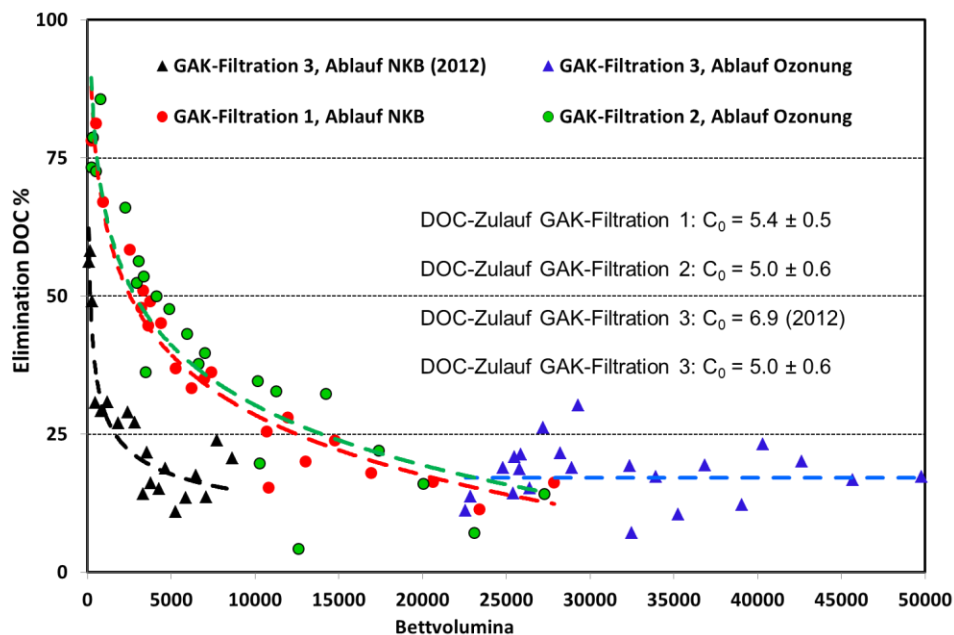


Abbildung 38 Vergleich des Verlaufes der DOC-Beladung respektive der DOC-Eliminationsleistung der GAK-Filtrationen 1, 2 sowie 3. Diese nimmt bei allen GAK-Filtrationen mit zunehmender behandelter Abwassermenge bzw. durchgesetzten Bettvolumina ab. Nach Erlöschen der Sorptionskapazität verbleibt bei allen drei GAK-Filtern eine Restelimination von zwischen 15 und 20%.

Die Eliminationen des DOC im Wirbelbett- und Festbett-System waren im Vergleich zur Sandfiltration und GAK-Filtration 3 deutlich geringer. Diese betrugen im Mittel nur rund 6 % für das Wirbelbett bzw. 4.5 % für den Festbett-Reaktor (Abbildung 39). Die geringe Elimination im Festbett lässt sich durch einen massiven Befall mit Schnecken der Familie Physidae (Blasenschnecken) erklären. Diese können sich unter günstigen Bedingungen äusserst stark vermehren und „grasen“ den Biofilm auf den Oberflächen der Wabenpackung ab. Somit fehlt die benötigte Biomasse zum Abbau des DOC. Nach Ausbau des Packungsmaterials war visuell nach knapp einem Jahr Betrieb kein Biofilm feststellbar (vgl. auch Abschnitt 6.5), es konnten jedoch sehr viele Schnecken und massenhaft Schneckenhäuser in der Festbettkolonne bzw. Packung gefunden werden.

Die unerwartet geringe DOC-Abbau im Wirbelbett-Reaktor lässt sich jedoch nicht erklären. Trotz gut entwickelter Biofilmen (siehe Abbildung 28) auf den Aufwuchsträgern war die Elimination ebenfalls gering bzw. leicht höher als beim Festbett-Reaktor. Gegebenenfalls ist die hydraulische Belastung des Biofilms mit rd. 10 l/m²*h zu hoch gewählt.

Eine ebenfalls geringe bzw. keine eindeutig belegbare Elimination des DOC wurde beim Wirbelbett, welches als biologische Nachbehandlung nach der Ozonung auf der ARA Duisburg-Vierlinden eingesetzt wurde, beobachtet (Antakyali, schriftl. Mitteilung 2015). Andere positivere Ergebnisse lieferten die Untersuchungen auf der ARA ProRheno beim Einsatz eines Wirbelbettes nach Ozonung. Hier betrug die DOC-Elimination in zwei unabhängigen Versuchsabschnitten 17 % (Fux, schriftl. Mitteilung 2016). Hierbei war

jedoch die Aufenthaltszeit des Abwassers bis zu einem Tag, so dass die hydraulische Oberflächenbelastung deutlich tiefer war.

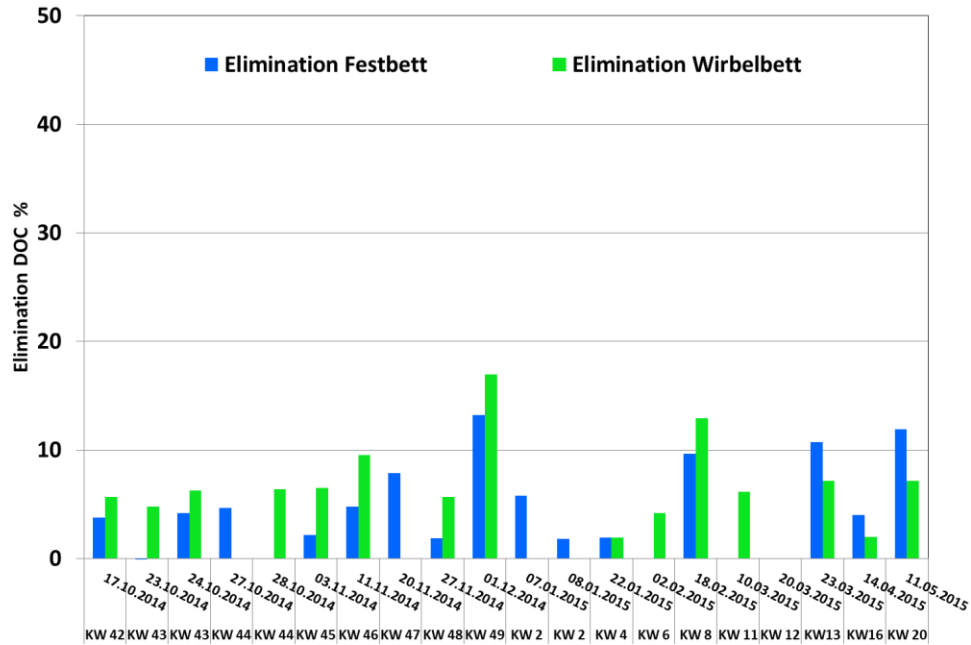


Abbildung 39 DOC-Eliminationen im Festbett und Wirbelbett im Vergleich.

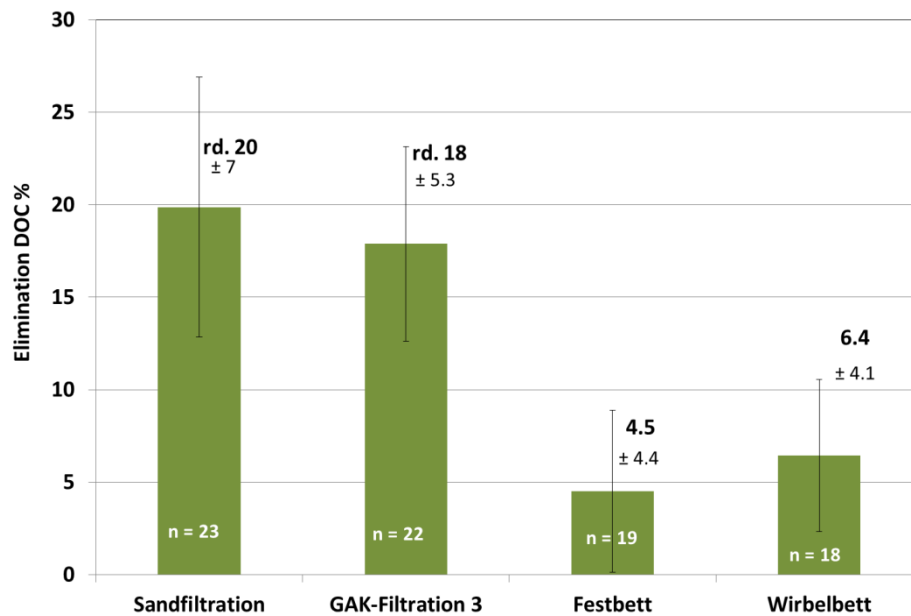


Abbildung 40 Übersicht über die mittleren DOC-Eliminationen im Sandfilter, GAK-Filtration 3 sowie Festbett-Reaktor und Wirbelbett (n = Anzahl der Messungen).

6.3 Bildung und Elimination von assimilierbarem organischem Kohlenstoff (AOC)

Durch die Behandlung mit Ozon entstehen biologisch verfügbare organische Stoffe, sogenannter assimilierbarer organischer Kohlenstoff (AOC). Die Untersuchungen auf der ARA Neugut haben gezeigt, dass der AOC durch die Ozonung (bei einer spezifischen Ozondosis von 0,55 g O₃/g DOC) deutlich zunimmt (von 90 auf 281 µg/l, vgl. Abbildung 41).

Im Weiteren hat sich gezeigt, dass der gebildete AOC auf den untersuchten Nachbehandlungsstufen insgesamt sehr unterschiedlich abgebaut wurden: Die Sandfiltration eliminierte den AOC um durchschnittlich 40%, während beim Wirbelbett- und Festbettsystem die Elimination deutlich geringer ausfiel (Wirbelbett: 17%; Festbett: 13%, Abbildung 42). Somit konnte zwar eine biologische Aktivität auf dem Fest- und Wirbelbett bestätigt werden, diese biologische Aktivität war aber insgesamt tief (u. a. bedingt durch den Schneckenbefall beim Festbett). Erwartungsgemäss lag die AOC-Elimination bei den GAK-Filtern am höchsten, wobei der Filter mit der frischen GAK (GAK-Filtration 2, rund 15'000 BV) tendenziell effektiver war (72%-ige Elimination) als der vorbeladene GAK-Filter (GAK-Filtration 3, rund 35'000 BV; 57%-ige Elimination). Dieses bessere Abschneiden der GAK-Filter verglichen mit den anderen Nachbehandlungsverfahren kann damit erklärt werden, dass sie zusätzlich zur biologischen Elimination den AOC durch Sorption effizient aus dem Abwasser entfernt haben.

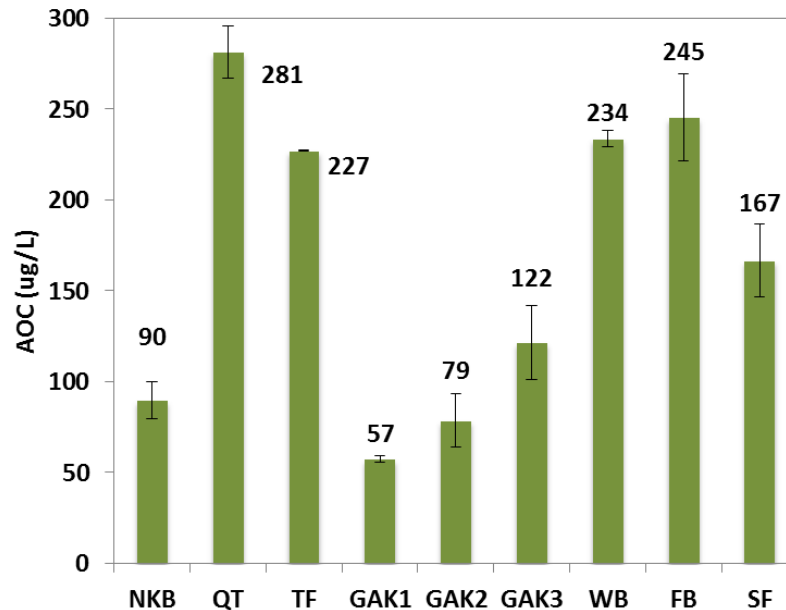


Abbildung 41 Bildung und Abbau von assimilierbarem, organischem Kohlenstoff (AOC) in der biologischen Stufe (Ablauf NKB), Ozonung (QT) und den Nachbehandlungen (GAK-Filtrationen 2 und 3 (GAK 2 und 3), Wirbelbett (WB) sowie Sandfiltration (SF), Tuchfilter (TF). GAK-Filtration 1 (GAK1) erhält den Ablauf der Nachklärung. Die Resultate basieren auf drei unabhängigen Messungen durch die Abteilung Mikrobiologie (Frederik Hammes und Jürg Sigrist).

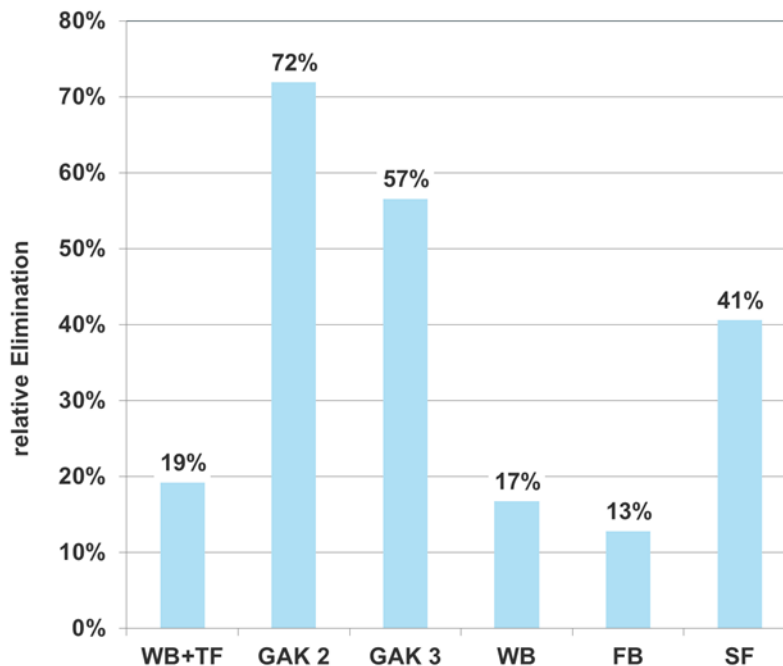


Abbildung 42 Relative Elimination des AOC bezogen auf den Ablauf der Ozonung.

6.4 Feststoffrückhalt

Eine weitere zusätzliche Leistung der Nachbehandlung ist die Abtrennung der Feststoffe (GUS). Hier ist es grundsätzlich so, dass offene Systeme (Fest- und Wirbelbettsysteme) weniger effizient sind als Filtersysteme (Sand-, GAK-Filter).

Zur Reduktion des Feststoffgehaltes des gereinigten Abwassers vor Einleitung in das Gewässer Glatt wird auf der ARA Neugut eine Sandfiltration betrieben, welche gleichzeitig die Aufgabe der biologischen Nachbehandlung nach Inbetriebnahme der Ozonung übernommen hat. Die ARA Neugut weist bereits sehr geringe Trockensubstanzgehalte (TS) im Ablauf der Nachklärung auf. Im Mittel finden sich gerade etwa $2 \text{ mgTS/l} \pm 0.5 \text{ mgTS/l}$ im Ablauf der Nachklärung. Der Feststoffgehalt im Ablauf der Nachklärung bzw. die Belebtschlammflocken werden in der neuen Ozonung nur sehr gering beeinflusst bzw. reduziert (vgl. TS-Gehalte Quelltopf, Abbildung 43).

Im Ablauf der Sandfiltration finden sich in der Regel TS-Gehalte deutlich unter 1 mgTS/l , so dass im Mittel rd. 3/4 der Feststofffracht zurück gehalten wird. Nach Inbetriebnahme der Ozonung hat sich das Filterregime und die Häufigkeit sowie die Spülintervalle der Sandfiltration nicht verändert. Die Filtration arbeitet sehr robust und ohne Unterbrüche. Die Sandfilter wurden im Zuge der Arbeiten zur Realisierung der Ozonungsanlage im 2013 revidiert.

Sehr ähnlich verhalten sich die drei GAK-Filtrationen (Rückhalt zwischen 70 und 80 %), so dass auch hier TS-Gehalte deutlich unter 1 mgTS/l resultieren.

Die Körnung der GAK-Filtration 3 ($1.4 - 2.36 \text{ mm}$) ist vergleichsweise grob im Gegensatz zur sehr feinen Körnung der GAK-Filtrationen 1 und 2 mit $0.44 - 2.36 \text{ mm}$. Im

Untersuchungszeitraum wurden die automatisierten Rückspülungen durchgehend zeitgesteuert ausgelöst bzw. vorgenommen. Die GAK-Filtration 3 wurde in der Regel 2 bis 3 mal je Woche rückgespült, daher alle 72 Stunden. Dieses Zeitintervall wurde vorgegeben und resultierte in einem störungsfreien Betrieb. Bei Trockenwetter beträgt die mittlere Filtergeschwindigkeit 4.9 m/h (Tagesmaximum 6.3 m/h, Nachtminimum 3.5 m/h). Regenwetterereignisse ergaben keine höheren Filtergeschwindigkeiten, da die hydraulische Belastung der Anlagen auf Trockenwetter-Tagesmaximum plafoniert war. Insgesamt verhielt sich die GAK-Filtration im Betrieb sehr robust und unterscheidet sich nicht von herkömmlichen Sandfiltrationen vom Typ Sulzer (vgl. hierzu auch Untersuchungen mit diesem Filter an der Eawag (Böhler et al. 2012b).

Für die GAK-Filtrationen 1 und 2 ergaben sich andere Rückspülintervalle. Die GAK-Filtration 2 (mit Ablauf Ozonung) wurde zeitweise nur einmal pro Woche rückgespült ohne merklichen Druckanstieg. Die Filtergeschwindigkeiten betrugen im Mittel 2.8 m/h (Tagesmaximum 3.6 m/h, Nachtminimum 1.9 m/h). Es zeigte sich jedoch in einem Betriebsabschnitt eine massive Ansammlung an Tubifex-Würmern im Überlaufgefäß für die Probenahme. Die Bestimmung der Tiere wurde anhand einer Probe durch die Abteilung Limnologie der Eawag vorgenommen.

Die Arten der Gattung Tubifex leben in aus Schleim und Sediment selbst gemachten und mehr oder weniger senkrechten Röhren im Weichsediment fließender oder stehender Gewässer. Sie können bei hohem organischem Gehalt im Sediment massenhaft auftreten; in unbelasteten Gewässern treten sie eher nur vereinzelt auf. Sie sind ein Indikator in der Gewässergütebestimmung.

Der genannte Befall lässt sich gegebenenfalls dadurch erklären, dass es zu Feststoffeinlagerungen in der GAK-Füllung kam. Es ist anzunehmen, dass die Rückspülungen (nur eine Rückspüldüse im Pilotfilter, Durchmesser 37 cm) nicht effizient über den gesamten Querschnitt Feststoffe ausgetragen hat und sich örtlich begrenzt Feststoffe akkumuliert haben. Auf diesen Feststoffanreicherungen konnten die Tubifex-Würmer vermutlich leben bzw. sich vermehren. Nach intensiven Rückspülungen wurden nach einigen Tagen keine Tubifex mehr beobachtet.

GAK-Filtration 1 mit Ablauf Nachklärung war mit einer vorgeschalteten Tuchfiltration ausgestattet. Somit war die Feststofffracht auf den GAK-Filter deutlich reduziert. Nur gegen Ende der Pilotierung wurde die Tuchfiltration entfernt. Die GAK-Filtration 1 wurde konstant mit 300 l/h (2.8 m/h) betrieben. Hier zeigten sich keine Probleme mit Feststoffeinlagerungen. Dieser wurde in der Regel einmal pro Woche rückgespült. In einem Versuchsabschnitt wurde der Filter über 3 Wochen ohne Probleme nicht rückgespült. Die Effizienz der vorgeschalteter Tuchfiltration mit Standard-Pol-Stoff kann nicht beurteilt werden, da nur der Ablauf der GAK-Filtration beprobt wurde.

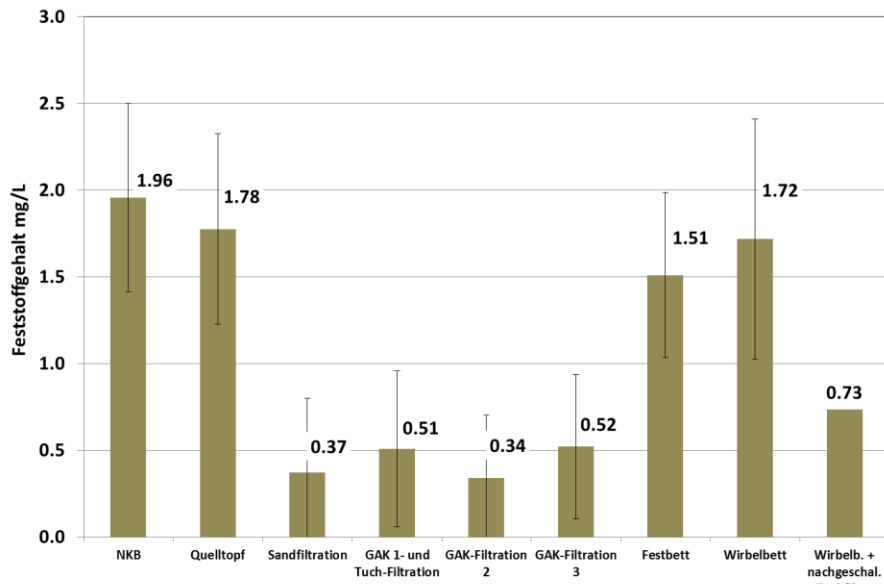


Abbildung 43 Feststoffgehalte der verschiedenen Abläufe der Behandlungsstufen. Die Tuchfiltration war im Fall der GAK-Filtration 1 vorgeschaltet respektive beim Wirbelbett nachgeschaltet.

Bei den "offenen" Systemen Festbett-Reaktor und Wirbelbett-Reaktor ist erwartungsgemäss ein vergleichsweise schlechterer Rückhalt von Feststoffen festzustellen.

Die Wabenpackung des Festbett-Reaktors weist eine gerichtete Struktur auf und lässt das Wasser mit geringerem hydraulischem Widerstand die Packung passieren. In der Wabenpackung des Festbettes wurde jedoch ein gewisser Teil der Fein-Suspensa bzw. Abtrieb der Nachklärung (Belebtschlammflocken) eingelagert bzw. zurückgehalten. Im Mittel werden etwa nur rund 20 % der Feststoffe des Ablaufes der Ozonung (Quelltopf) zurückgehalten. Bei einer einzelnen Beprobung des Rückspülwassers fanden sich knapp 50 gTS im Rückspülwasser (Laufänge des Festbettes bis zur manuell ausgelösten Spülung 3 Wochen, Spülwassermenge rund 400 Litern), was einer TSS-Konzentration von rd. 0.3 mgTS/l entspricht.

Noch weniger hält das Wirbelbett Feststoffe zurück. Hier werden rechnerisch nur rd. 5% zurückgehalten, somit passieren also nahezu alle eingetragenen Feststoffe dieses System. In Kombination mit einem Tuchfilter konnten 50% der Feststoffe zurückgehalten werden (nur wenige Messungen). Der eingesetzte Mini-Filter war vor Einsatz mit dem Wirbelbett vor dem GAK-Filter 1 platziert und entsprechend bezüglich der Filtergeschwindigkeit ausgelegt. Aufgrund der deutlich höheren hydraulischen Belastung des Wirbelbettes (bis 1100 l/h) im Gegensatz zum Einsatz beim GAK-Filter 1 (300 l/h) war der Tuchfilter jedoch hydraulisch stark überlastet und nicht adäquat betrieben. Es kam zu permanenten Rückspülungen bzw. Absaugen des Polstoffes. Es ist jedoch davon auszugehen, dass bei einem optimierten Betrieb eines Polstofffilters dieser in der gleichen Grössenordnung wie eine Sand- oder GAK-Filtration die Feststoffe zurückhalten kann.

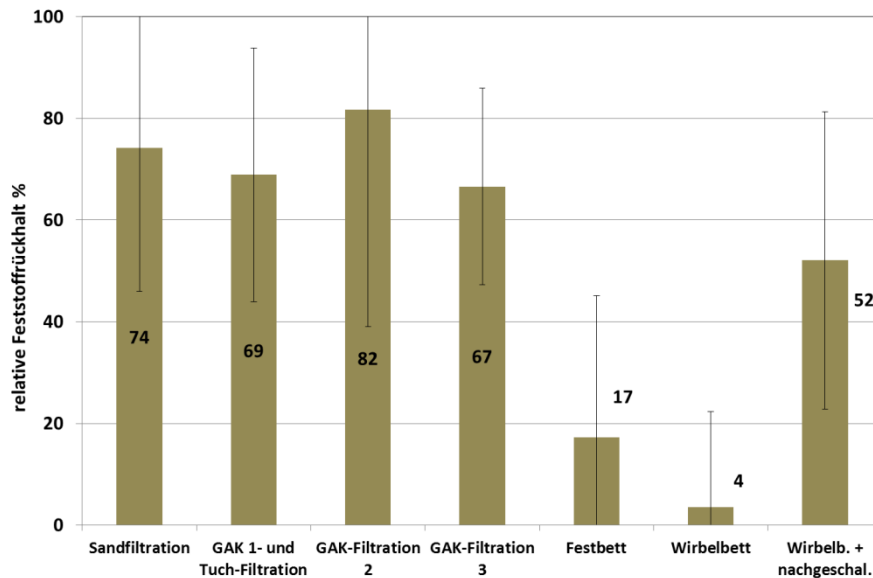


Abbildung 44 Relativer Rückhalt von Feststoffen in den betrachteten Nachbehandlungen.

Insgesamt muss bei der vorgenommenen Betrachtung festgehalten werden, dass sich die Feststoffgehalte auf einem sehr tiefen Niveau bereits im Ablauf der Nachklärung befinden und nahe der Bestimmungsgrenze der Methode befinden (Filtration mittels Glasfasserfilter, $\phi = 0.45 \mu\text{m}$). Dies macht die Aussagen zur Effizienz der Verfahren bezüglich Feststoffrückhalt weniger belastbar bzw. differenzierbar.

Die Verwendung einer Filtration in Zusammenhang mit der biologischen Nachbehandlung generiert allgemein eine verbesserte Ablaufqualität als bei offenen Systemen (Wirbelbett oder Festbett mit strukturiertem Kunststoff, Ablaufwerte der Filtrationen $< 0.5 \text{ mgTS/l}$). Werden zusätzlich Feststoffe zurückgehalten, verbessert sich die Abwasserqualität hinsichtlich der in den Feststoffen inkorporierten sowie sorbierten Substanzen (Phosphor, Stickstoff, sorbierte Schwermetalle und Spurenstoffe) sowie bezüglich der Feststofffracht selbst in das Gewässer (Kolmation der Gewässersohle).

Ein verbesserter Feststoffrückhalt ist jedoch nicht Bestandteil der Umsetzung der Spurenstoffelimination aus kommunalem Abwasser bzw. der empfohlenen biologischen Nachbehandlung nach der Ozonung.

6.5 Erfahrungen zum Betrieb der Nachbehandlungen

Die vorgestellten Verfahren zeigten sich im Zeitraum der Untersuchungen auf der ARA Neugut im Betrieb als robust. Dies begründet sich zum einen in der Einfachheit der Verfahrensführung der verschiedenen Technologien und zum anderen in der guten Installation und Überwachung der Aggregate. Kleinere Unterbrüche konnten sehr schnell detektiert werden und etwaige kleinere technische Probleme zeitnah behoben werden.

Nach Inbetriebnahme der Ozonung im Frühjahr 2014 arbeitet die volltechnische Sandfiltration bis heute störungsfrei und es sind keine Unterschiede im Betrieb im Vergleich zu vor der Inbetriebnahme der Ozonung ersichtlich. Die Rückspülintervalle

veränderten sich nicht und die Abtrennleistung bezüglich Feststoffe ist unverändert auf einem hohem Niveau. Die Sandfiltration wurde parallel zum Bau der Ozonung revidiert.

Die GAK-Filtration 3 arbeitete wie bereits zwischen 2012 – 2013 in der Versuchshalle der Eawag störungsfrei. Im Gegensatz zum Betrieb an der Eawag war die Rückspülung der Filtereinheit im Projekt ReTREAT automatisiert. Die Rückspülungen erfolgten im Projekt zeitgesteuert und in der Regel alle 72 h. Grundsätzlich wären auch längere Rückspülintervalle denkbar gewesen aufgrund der sehr geringen TSS-Fracht aus der Nachklärung bzw. Ozonung. Feststoffrückhalt und Betriebsverhalten ähneln sehr einer klassischen Sandfiltration.

Die GAK-Filtrationen 1 und 2 zeigten sich ebenfalls störungsarm, wobei das gesamte Handling etwas aufwendiger war als im Vergleich zur GAK-Filtration 3. Dies begründet sich im Wesentlichen im Aufbau der Filtereinheiten. Bedingt durch die geringe Bauhöhe musste das Rückspülen sehr vorsichtig und fein justiert erfolgen (Expansion der Kohle beim Rückspülen), um nicht GAK zu verlieren. Die Kolonnen waren zudem nicht einsehbar, was die Beobachtung zum Betrieb erschwerte.

Im Frühjahr 2015 zeigte sich bei der GAK-Filtration 2 ein sehr starker, massenhafter Befall mit Tubifex (Abbildung 45). Festgestellt wurde dies anhand von faustgrossen Ansammlungen von Würmern im Überlaufgefäss der Probenahmeeinrichtung. Es wird vermutete, dass aufgrund der Feinheit der GAK und nicht immer effizienter Rückspülung über den gesamten Querschnitt der Kolonne (nur eine zentrierte Rückspülkerze) organische Feststoffe akkumulierten. Diese dienen den Röhrenwürmern als Nahrung. Der Befall konnte jedoch innerhalb weniger Tage durch intensivere Rückspülungen erfolgreich bekämpft werden.

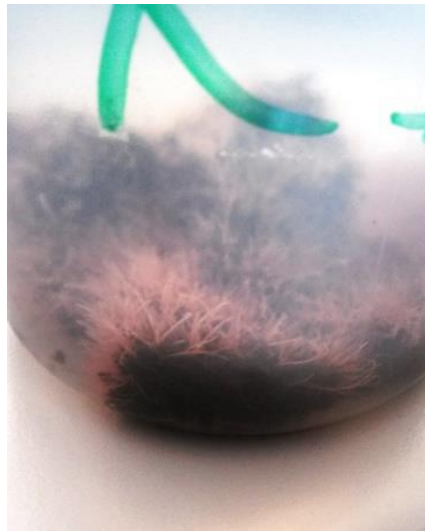


Abbildung 45 Tubifex aus dem Überlaufgefäss der Probenahmeeinrichtung von GAK-Filtration 2.

Der Festbett-Reaktor zeigte sich im allgemeinen Betrieb als sehr robust. Rückspülungen wurden nur sporadisch und in grösseren Intervallen ausgelöst. Aufgrund der Wabenpackung kommt es nur zu einem geringem Rückhalt von Feststoffen (hohe

Durchlässigkeit). Ein merklicher Druckanstieg konnte im System nicht festgestellt werden.

Die geringe Elimination im FB im Untersuchungszeitraum lässt sich durch einen massiven Befall mit Schnecken der Familie Physidae (Blasenschnecken) erklären. Diese können sich unter günstigen Bedingungen äusserst stark vermehren und „grasen“ den Biofilm auf den Oberflächen der Wabenpackung ab. Dieses Phänomen ist auch bei Tropfkörpern und anderen Festbettreaktoren, welche zur voll-biologischen Behandlung eingesetzt werden, bekannt. Nach Ausbau bzw. Demontage wurde beim FB kein sichtbarer Biofilm auf dem Packungsmaterial festgestellt (Abbildung 46). Im Reaktor sowie im Aufwuchsmaterial wurden massenhaft Schnecken und Schneckenhäuser gefunden. Massnahmen durch Abstellen des Zulaufes über Tage und die hiermit bedingte Schaffung von anaeroben Bedingungen im FB führten zum Absterben der Schnecken, wobei diese Reduktion der Schnecken nur kurzzeitig anhielt. Da mit einem solchem Befall grundsätzlich immer zu rechnen ist, ist dieses Verfahren nur bedingt zur biologischen Nachbehandlung empfehlenswert, bzw. müsste das periodische Abstellen des Zulaufes eines Reaktors mit anderen Reaktoren im Betrieb fester Bestandteil des Betriebskonzeptes sein.

Schnecken wurden auch vereinzelt im Überstau der GAK-Filtration 3 beobachtet, konnten sich aber anscheinend nicht – wie auch im Wirbelbett – massenhaft im System halten bzw. akkumulieren. Aufgrund der Rückspülungen bzw. turbulenten Bedingungen verbunden mit hohen Scherkräften im Betrieb wird anscheinend der Schneckenlaich und die Schnecken selbst zerrieben. Ob in GAK-Filter 1 und 2 Schnecken vorhanden waren, konnte aufgrund der Bauweise nicht beobachtet werden.



Abbildung 46 Befall des Festbettes mit Schnecken. Nach Abstellen des Zulaufes über Tage sammeln sich die Schnecken aufgrund des Sauerstoffmangels an der Oberfläche und können entnommen werden. Diese Massnahme hat jedoch nur vorübergehenden Erfolg. Nach Ausbau der Wabenpackungselemente wurde kein Biofilm vorgefunden, jedoch massenhaft Schneckenhäuser.

Das Wirbelbett machte im Untersuchungszeitraumes die wenigsten Aufwendungen zum Unterhalt. Es ist ein einfaches Durchlaufsystem, welches nur gerührt wurde und nicht belüftet. Es ist aber sicher zu stellen, dass die Abläufe so gestaltet sind, dass sicher keine Aufwuchskörper das System durch Ausschwemmen verlassen können. Auch braucht es einige Zeit, bis sich die Carrier hinreichend mit Wasser benetzt bzw. mit Biofilm bewachsen sind, da sie anfänglich dazu neigen verstärkt aufzuschwimmen.

Eine Anfrage zum Betrieb des volltechnischen Wirbelbettes nach der Ozonung der Kläranlage Duisburg-Vierlinden ergab, dass der Betreiber der Anlagen immer wieder Betriebsunterbrüche beim Wirbelbett hatte. Bedingt sind diese Probleme aber anscheinend aus bautechnischen Mängeln, wie zum Beispiel das Eindringen von Aufwuchsträgern in den Reaktionsraum der Ozonung. Beobachtet wurde bei dieser Anlage ein sehr geringer Bewuchs der Carrier, obwohl das Wirbelbett bereits etwa drei Jahre in Betrieb ist (Deutscher, schriftliche Mitteilung März 2016).

Der Betrieb der Tuchfiltration als vorgeschaltete Feststoffabtrennung vor der GAK-Filtration 1 war durchgehend problemfrei. Im Gegensatz zur GAK-Filtration 2 kam es in GAK-Filtration 1 nicht zu Störungen durch Feststoffe (Tubifexbefall). Beim Einsatz als nachgeschaltete Filtration nach dem Wirbelbett kam es aufgrund der falschen hydraulischen Auslegung bzw. Belastung des Tuchfilters zu sehr kleinen Rückspülintervallen. Grund ist zudem der Einsatz eines neuen, vergleichsweise sehr dichten und damit verbundenen hohen hydraulischen Widerstandes eines Filtertuches. Würde man die Filtration auslegen bzw. betreiben wie beim Einsatz vor GAK-Filtration, ist ein ebenfalls störungsfreier Betrieb der Tuchfiltration zu erwarten.

6.6 Diskussion und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 1

In einer Gesamtbetrachtung unterscheiden sich die vorgestellten Technologien bezüglich Ihrer Arbeitsweise, Eliminationsmechanismen und spezifischen Reinigungsleistungen deutlich.

Bei allen betrachteten Verfahren konnte ein Abbau des von der Ozonung gebildeten assimilierbaren organischen Kohlenstoffs (AOC) beobachtet werden. Der höchste Abbau wurde in den Filtrationssystemen beobachtet. Grund ist sicherlich die höhere spezifische Biomassendichte der Filtrationssysteme aufgrund des höheren Oberflächenangebotes zum Bewuchs mit Biofilmen im Vergleich zu den eingesetzten „offenen“ Systemen Festbett und Wirbelbett.

Gleiche Aussagen können bezüglich des DOC-Abbaus in den Nachbehandlungen getroffen werden. Eine bedeutende Elimination von DOC konnte nur in den Filtrationen (Sand- und GAK-Filtration) beobachtet werden. In den Filtrationen scheint neben der höheren Biomasse auch der Effekt der Abscheidung von kolloidalen Materials. Kolloidales Material scheint sich an Biofilmen anzulagern und wird biologisch abgebaut bzw. durch die Rückspülung des Filtermaterials aus dem Filter ausgeschleust.

Die geringe DOC-Entfernung des Festbettes lässt sich vermutlich durch den Befall mit Schnecken erklären. Aus diesem Grund ist der Einsatz eines Festbettes als biologische Nachbehandlung eher nicht zu empfehlen, da ein Einwandern von Schnecken

grundsätzlich immer gegeben sein kann. Es wurde jedoch eine gewisse biologische Aktivität durch Abbau des AOC beobachtet, welche durch wenig Biofilme, der eingelagerten, zurückgehaltenen Biomasse aus der Nachklärung oder von den Schnecken selber herrührt. Denkbar wäre ein Festbett mit höherer Packungsdichte einzusetzen, um einen höheren Biomassenrückhalt zu schaffen. Verbunden ist dies aber mit höheren Aufwendungen für Rückspülungen und der Gefahr eines Verstopfens der Packung durch abgestorbene Schnecken (Schneckenhäuser) und Biomasse.

Die Leistung des Wirbelbettes in der vorgestellten Konfiguration ist vergleichbar gering bzw. nur leicht höher wie beim Festbett. Trotz gutem Bewuchs konnte im Gegensatz zu den Untersuchungen auf der ARA ProReno (Fux et al. 2015) kein wesentlicher DOC-Abbau beobachtet werden, vergleichbar zu den Ergebnissen auf der Kläranlage Duisburg-Vierlinden (ARGE 2014). Gegebenenfalls bedarf es höherer Kontaktzeiten und niedrigerer hydraulischer Oberflächenbeladungen, um höhere Leistungen generieren zu können. Hinweise hierfür gibt das Wirbelbett der Pilotanlage auf der ARA ProReno, wo sehr hohe Kontaktzeiten und niedrige Oberflächenbeladungen ($< 10 \text{ l/m}^2 \cdot \text{h}$) betrieben wurden. Die spezifische Abwassermatrix ist jedoch auch zu berücksichtigen.

Bei den GAK-Filtrationen ist der Aspekt der Sorption von DOC von Bedeutung. Normalerweise führt die Adsorption von gelösten, organischen Material an den Oberflächen zu einer schlechteren Verfügbarkeit der Poren und somit zu einer schlechteren Adsorptionskapazität für Spurenstoffe. Aktuelle Untersuchungen auf der ARA Furt (Bülach) und Recherche von durchgeführten Untersuchungen im internationalem Umfeld (Benstöm et al. 2016a und b) zeigen jedoch auf, dass bei hohen Verweilzeiten des Abwassers im GAK-Filtermaterial die Sorption deutlich verbessert und die Standzeit der GAK mit besserer Eliminationsleistung der Mikroverunreinigungen verlängert werden kann. Durch die Akkumulation durch Sorption von organischen Verbindungen auf den äusseren Oberflächen der granulierten Aktivkohle ist gegebenenfalls auch eine bessere Verfügbarkeit der Verbindungen für einen biologischen Abbau gegeben. Dieser Umstand konnte aber im ReTREAT nicht beobachtet werden. Die eingesetzten GAK-Filtrationen wurden wie klassische Sandfilter betrieben und verhielten sich nach Erlöschen der Sorptionskapazität bezüglich der DOC-Elimination wie diese.

Im Vergleich von Filtrationen und deren Eliminationsleistung ist generell die Korngrösse des Filtermaterials zu berücksichtigen. Feinere Körnungen verbessern den Rückhalt von Stoffen, erhöhen aber ggf. die Rückspülungen bzw. Verkürzen das Rückspülintervall (Betriebsaufwendungen). Zudem wird das Angebot an potentiellen Aufwuchsflächen von der Korngrössenverteilung definiert.

Dies gilt insbesondere auch für den Rückhalt von Feststoffen, welches jedoch nicht die Aufgabe der biologischen Nachbehandlung darstellt. Mit dem Rückhalt von Feststoffen kann die Reinigungsleistung der ARA gesamthaft für viele Einzelsubstanzen (zum Beispiel Phosphorelimination) verbessert werden. Mit einer Filtration können somit Ziele der weitergehenden Abwasserreinigung erreicht werden, sind dann aber im Gesamtkonzept der Optimierung einer Kläranlage zu bewerten und durchzuführen.

Der Rückhalt von Feststoffen im vorgestellten Festbett und Wirbelbett ist im direkten Vergleich zu den getesteten Filtrationen erwartungsgemäss gering. In Kombination mit einer einfachen Tuchfiltration können auch mit diesen Systemen sicherlich hohe Feststoffentfernungen erreicht werden.

Die Auslegung und Konfiguration der untersuchten Nachbehandlungen stellen nur eine mögliche Anwendung dar, so dass die vorgestellten Ergebnisse und Erfahrungen exemplarisch gelten. Andere optimierte Verfahrensauslegungen und Kombinationen können gegebenenfalls zu verbesserten Eliminationsleistungen führen und sollten in weiteren Untersuchungen getestet werden.

Die quantitativen Qualitätsziele der biologischen Nachbehandlung von ozontem und zuvor biologisch behandeltem kommunalem Abwasser sind bisher nicht definiert, so dass grundsätzlich alle Verfahren mit biologischer Aktivität für die gewünschte Nachbehandlung Verwendung finden könnten.

7 Arbeitspaket 2 - Verhalten von Spurenstoffen und Zwischenprodukten in der Ozonung und Nachbehandlung

7.1 Auswahl der Substanzen und Analyse

Insgesamt wurden 43 MV inklusive weniger biologischer Transformationsprodukte (=humane Metabolite oder Transformationsprodukte, die in der Biologie entstehen) und 7 Ozonungstransformationsprodukte (= Zunahme während der Ozonung beobachtet) quantifiziert. Mit einer Literaturstudie wurde zusätzlich recherchiert, welche Ozonungstransformationsprodukte bisher erforscht wurden. Diese Stoffe wurden dann in die Messmethode integriert, indem nach den genauen Massen der TPs geschaut wurde, weil für diese Stoffe kein Standard für die genaue Quantifizierung vorhanden war. In zwei Messkampagnen (2./3. Februar und 9./10. März 2015) wurde in 48h-Sammelproben ein Screening von 550 Substanzen gemacht. Die Stoffauswahl entspricht der Substanz-Palette, welche der Abteilung Umweltchemie zum Zeitpunkt der Messung zur Quantifizierung zur Verfügung stand. Im Anhang 1 ist die Analyse der Mikroverunreinigungen mit Festphasenanreicherung und LC-HRMS genauer beschrieben (für Details siehe Bourgin et al. 2018).

Zusätzlich wurden die bekannten Ozon-Nebenprodukte NDMA und Bromat untersucht. NDMA wurde mit Festphasenextraktion angereichert und mit Flüssigchromatographie gekoppelt an hochauflösende Massenspektrometrie analysiert (Krauss et al. 2008). Die Bestimmungsgrenze lag bei 1-5 ng/L. Bromid und Bromat wurde mit Ionenchromatographie und Nachsäulen-Reaktion mit UV Detektion analysiert (Salhi und von Gunten, 1999). Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 20 µg/L für Bromid und bei 2 µg/L für Bromat.

7.2 Elimination organischer Spurenstoffe

7.2.1 Abbau in der Ozonung

Wie in Abschnitt 4.5.3 aufgezeichnet, wurde anhand des Abbaus der zwölf Leitsubstanzen bestimmt, welche Ozondosis für die ARA Neugut im Routinebetrieb empfehlenswert ist. Diese liegt bei 2.0 - 3.3 mg/l (0.55 g Ozon /g DOC). Für eine abflussgesteuerte Ozondosierung wurde demzufolge aufgrund der mittleren DOC Konzentration von 5 mg/l eine konstante Ozondosis von 2.7 mg/l O₃ gefahren. Bei dieser Ozondosis wurden nicht nur die Leitsubstanzen im Mittel zu >80 % über die gesamte ARA abgebaut, sondern auch alle im Detail analysierten 43 MV im Mittel.

In einem screening wurden 550 Substanzen analysiert, inklusive 60 biologischer TPs. Sie umfassten ein breites Spektrum an Stoffen, die bekannterweise im Abwasser oder in Gewässern vorkommen können. Die Stoffe weisen ein breites Spektrum an physikalischen-chemischen Eigenschaften auf: Molekulargewicht 120-915 g/mol, log Kow: -2.2 – 5.7, 50 % neutrale / 50 % ionische Verbindungen. Diese waren zur Hauptsache Arzneimittel (240), Pflanzenschutzmittel und Biozide (234), Industriechemikalien (38) und andere. Im Zulauf der ARA wurden deren 175 gefunden

und nach der biologischen Stufe 204. Diese Zahl ist grösser, weil viele biologische TP's ebenfalls analysiert wurden. Nach der Ozonung im Ablauf der ARA fanden sich noch 148 Stoffe.

Alle Stoffe zusammen machten im Zulauf eine totale Konzentration von 371 µg/l aus (siehe Abbildung 47). Die grössten Konzentrationen machten Coffein (130 µg/l) und die Arzneimittel aus (133 µg/l), gefolgt von den Lebensmittelzusatzstoffen (85 µg/l). Pestizide & Biozide wurden wie erwartet nur in geringen Konzentration gefunden (1 µg/l). Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass diese Werte sich auf nur zwei Messungen von 48-h Sammelproben im Februar/März 2015 beziehen, und deshalb nicht repräsentativ für das ganze Jahr sein müssen. Nach der biologischen Behandlung wurden noch rund 54 µg/l als Summe aller Stoffe gefunden, was einer Elimination von rund 85 % entspricht. Die vier Stoffe in den höchsten Konzentrationen (Coffein, Cyclamat, Metformin und Paracetamol) werden in der biologischen Behandlung sehr gut abgebaut (>99 %). Ohne diese vier Stoffe macht die Gesamtelimination der Fracht in der biologischen Stufe nur 54% aus. Im Ablauf der ARA nach der Ozonung wurden immer noch 23 µg/l als Summe aller Stoffe gefunden.

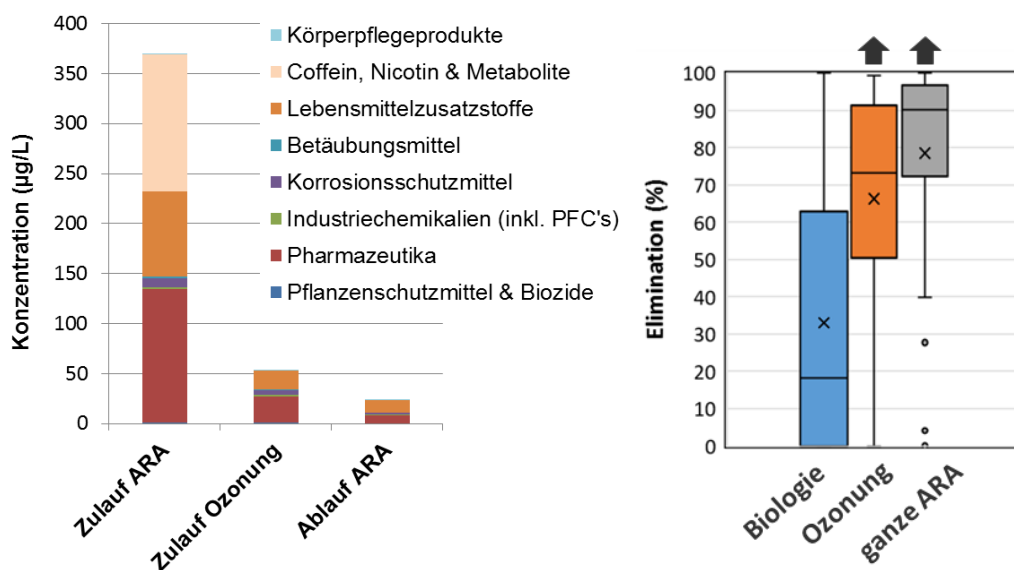


Abbildung 47 Screening der ARA Neugut nach 550 Substanzen bei einer spezifischen Ozondosis von 0.55 gO₃/gDOC. Summe der Konzentrationen der gefunden Substanzen (links) sowie deren Eliminationen (rechts) in der biologischen Behandlung (Zulauf ARA zu Zulauf Ozonung), in der Ozonung und über die ganze ARA (Zulauf zu Ablauf ARA nach Sandfilter).

Total wurden 58 % der Fracht in der Ozonung abgebaut, und über die ganze ARA mehr als 94 %. Betrachtet man nicht die Summe der Konzentrationen, sondern den Durchschnitt aller Eliminationsraten jeder einzelnen Substanz (wobei negative Eliminationsraten auf 0 % gesetzt wurden), so werden in der Biologie nur 34%, in der Ozonung >67%, und über die ganze ARA (mit oder ohne Sandfilter) >79 % abgebaut (siehe Abbildung 47). Dabei muss berücksichtigt werden, dass Substanzen, welche nach der Ozonung nicht mehr nachgewiesen werden können, eventuell eine noch höhere

Elimination aufweisen, weil die Bestimmungsgrenze deren berechnete Eliminationseffizienz bestimmt. Fünf Substanzen wurden im Ablauf in Konzentration von $>0.9 \mu\text{g/l}$ gefunden: die Süßstoffe Acesulfam und Sucralose, das Arzneimittel Metformin, das Röntgenkontrastmittel Iopromid und das Flammenschutzmittel Tris(2-Chloropropyl)phosphat. Alle fünf Substanzen werden in der Ozonung schlecht ($<50 \%$) abgebaut.

7.2.2 Elimination in Nachbehandlungen

GAK-Filtration 1 und GAK-Filtration 2

Die identischen GAK-Filtrationen 1 und 2 wurden mit frischer Aktivkohle in Betrieb genommen, GAK-Filtration 1 jedoch parallel zur Ozonung, während GAK-Filtration 2 als Nachbehandlung nach der Ozonung angeschaut wurde. Im Folgenden werden die beiden Filter anhand einer Auswahl von Substanzen verglichen. Von den gut eliminierbaren Leitsubstanzen wurden vier ausgewählt, die auch noch in relevanten Konzentrationen nach der Ozonung vorhanden waren (Diclofenac, Hydrochlorothiazid, Metoprolol und Venlafaxin). Aus der Gruppe der schwerer eliminierbaren Leitsubstanzen wurden zwei ausgewählt (Benzotriazol und Candesartan) und zur Illustration die zwei Süßstoffe Acesulfam und Sucralose, die als sehr schlecht adsorbierbare Substanzen gelten.

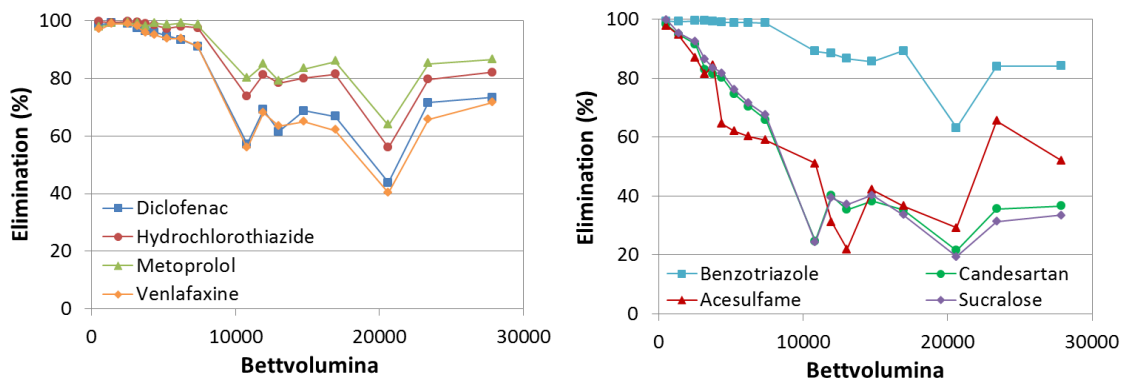


Abbildung 48 Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

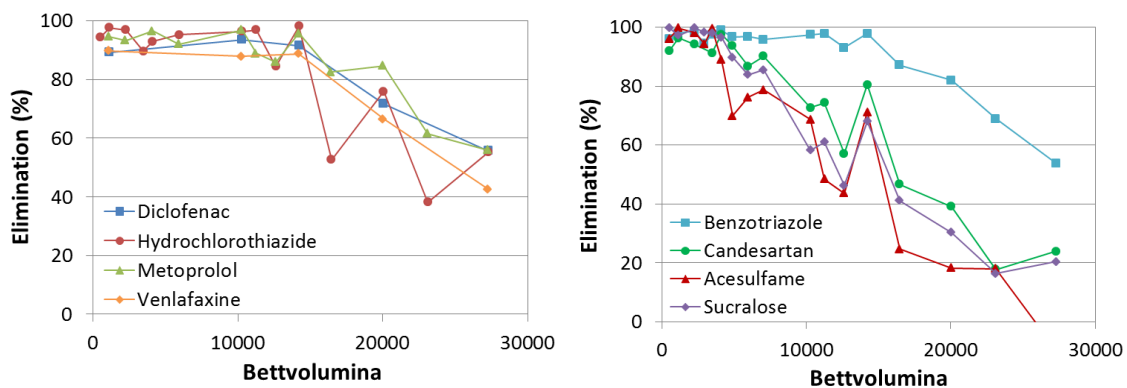


Abbildung 49 Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

In Abbildung 48 und Abbildung 49 sieht man gut den Unterschied der Durchbrüche dieser beiden Substanzklassen über die beiden GAK Filter. Die besser eliminierbaren Stoffe (links) brechen langsamer durch als die schlechter eliminierbaren Stoffe (rechts). Benzotriazol wird jedoch relativ gut eliminiert, obwohl der Stoff unter den schlechter sorbierbaren Stoffe klassiert ist. Candesarten und die beiden Süsstoffe brechen jedoch beim GAK 1 bereits nach wenigen Bettvolumina durch. Im GAK 2 erfolgt der Durchbruch später als im GAK 1. GAK 2 erhält tiefere Konzentrationen an MV als GAK 1, da diese in der Ozonung abgebaut worden sind. Zietzschmann et al. (2016) haben jedoch gezeigt, dass die relative Elimination (prozentmässig) vor bzw. nach Ozonung nicht von der Konzentration der MV abhängig ist. Sie haben jedoch auch gefunden, dass der Durchbruch der MV mit Abwasser nach der Ozonung langsamer erfolgt als vor der Ozonung (Zietzschmann et al. 2015). Das hat wahrscheinlich mit der Konkurrenz des organischen Materials mit den MV für die Sorptionsplätze auf dem GAK zu tun. Das organische Material ist nach der Ozonung weniger aromatisch, hydrophiler (wasserlöslicher) und besteht aus kleineren Molekülen. Messungen des organischen Materials haben gezeigt, dass in der Ozonung aus den kleinen organischen neutralen Stoffe kleine organische Säuren, daher geladene Stoffe entstehen (Zietzschmann et al. 2015). Dies führt zu einer schlechteren Adsorption des organischen Materials an GAK. Dadurch erfahren die MV im ozonten Abwasser weniger Konkurrenz als vor der Behandlung mit Ozon und sorbieren entsprechend besser.

In Abbildung 50 sind die Mittelwerte der Eliminationen der sechs ausgewählten Leitsubstanzen für GAK-Filtration 1 (links) und GAK 2-Filtration (rechts) abgebildet. Die 80 % Elimination wird bei GAK-Filtration 1 vor 10'000 Bettvolumina unterschritten, bei GAK-Filtration 2 jedoch erst bei ca. 15'000 Bettvolumina. 10'000 Bettvolumina entspricht ca. 45 mg/L Aktivkohle, 15'000 ca. 30 mg/L. Die zwei letzten Messpunkte bei höheren Bettvolumina zeigen für GAK-Filtration 1 eine besser Elimination als GAK-Filtration 2. Es ist nicht klar, woran dies liegt. Mehr Messwerte wären notwendig, um dieses Phänomen weiter zu verfolgen.

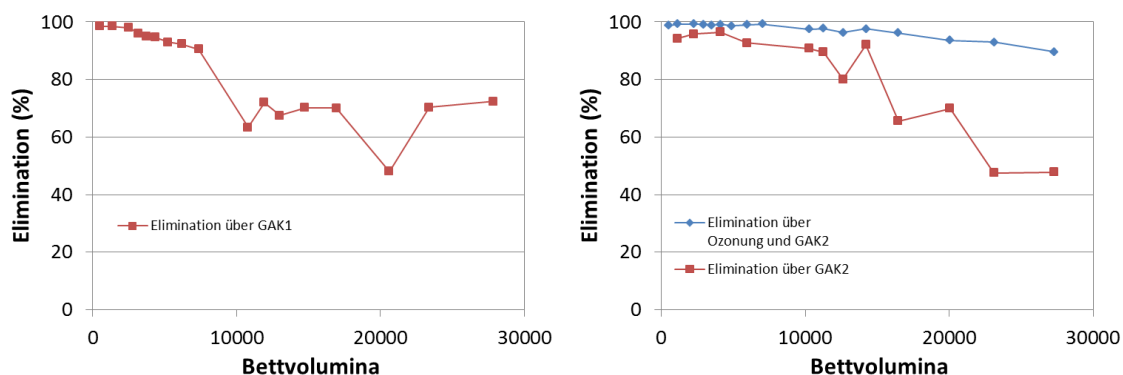


Abbildung 50 Durchschnittliche Elimination der 6 ausgewählten Leitsubstanzen über GAK 1 (parallel zur Ozonung) und GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

Die Elimination aller 12 Leitsubstanzen über GAK-Filtration 1 ist in Abbildung 51 dargestellt. Von den Leitsubstanzen der Gruppe 1 wird Amisulprid am besten und

Clarithromycin am schlechtesten eliminiert, während von den Leitsubstanzen der Gruppe 2 5-Methylbenzotriazol am besten und Candesartan am schlechtesten eliminiert wird. 5-Methylbenzotriazol verhält sich sehr ähnlich wie Benzotriazol.

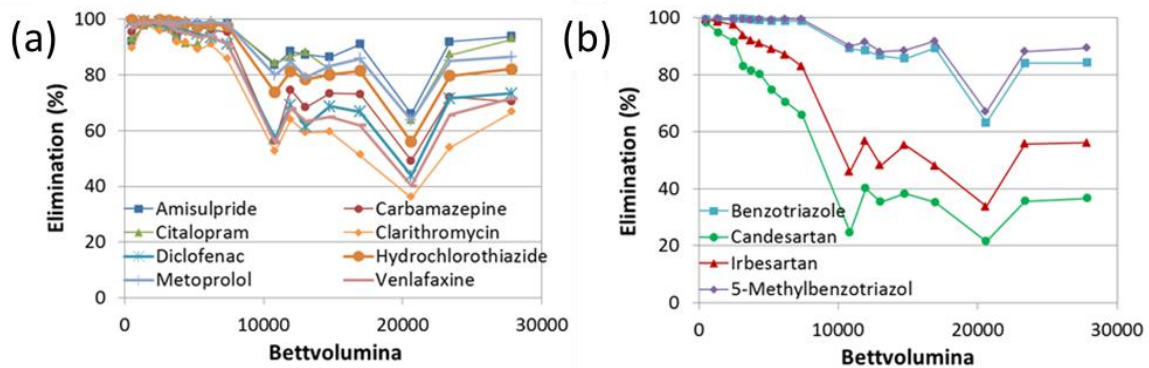


Abbildung 51 Elimination aller Leitsubstanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. (a) 6 Leitsubstanzen Gruppe 1 (sehr gut eliminierbar). (b) 4 Leitsubstanzen Gruppe 2 (schwerer eliminierbar).

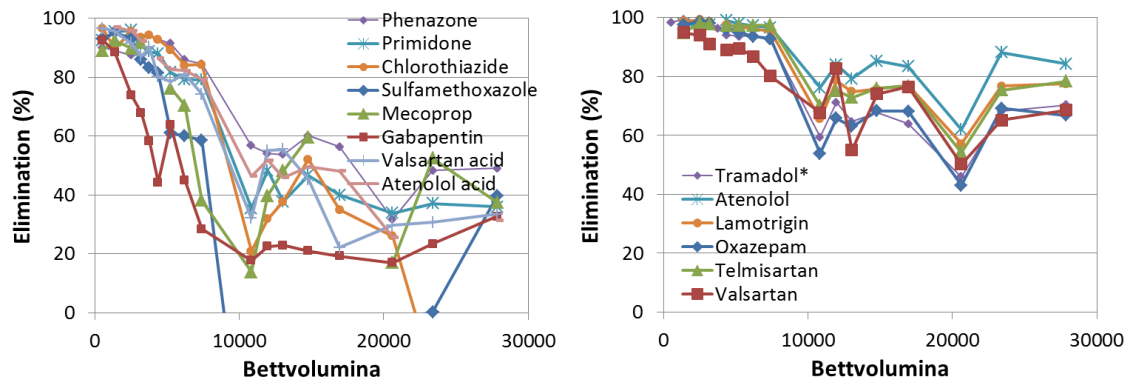


Abbildung 52 Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

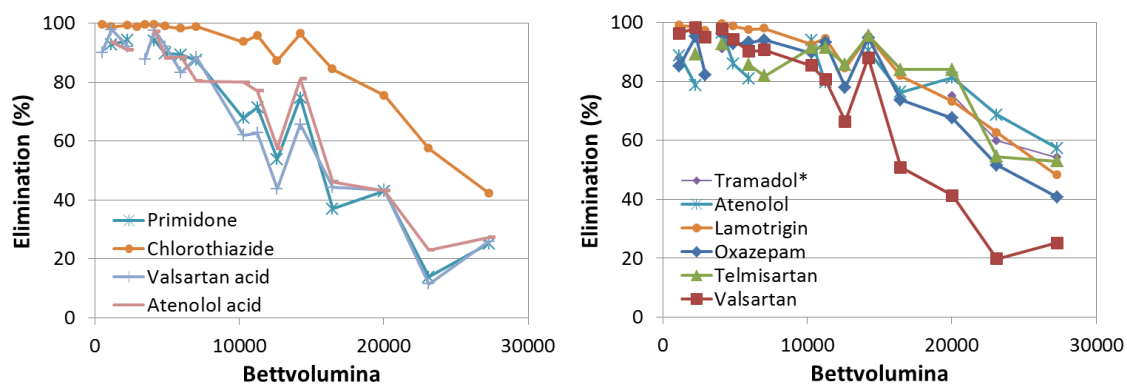


Abbildung 53 Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

Die Elimination weiterer Stoffe wurde ebenfalls evaluiert und dies ist in Abbildung 52 und Abbildung 53 aufgezeichnet. Da viele Stoffe nach der Ozonung nicht mehr bzw. nur noch in Konzentrationen nahe bei den Bestimmungsgrenzen vorhanden sind, ist eine

Auswertung der Elimination in der GAK-Filtration 2 nur für wenige Stoffe möglich. Der Vergleich von GAK-Filtration 1 und GAK-Filtration 2 zeigt den gleichen Trend wie für die Leitsubstanzen: in GAK-Filtration 1 erfolgt der Durchbruch schneller als in GAK-Filtration 2. Auch hier zeigen die letzten zwei Datenpunkte in GAK-Filtration 1 einen erneuten Anstieg der Elimination, was nicht erklärbar ist. Am schlechtesten von allen Stoffen sorbiert Sulfamethoxazol, gefolgt von Gabapentin.

GAK-Filtration 3

Der GAK 3 Filter wurde bereits bis zu 16'000 Bettvolumen mit biologisch behandeltem Abwasser in der Pilotanlage der Eawag beladen, bevor er in der ARA Neugut nach der Ozonung zur Anwendung kam (siehe auch Kapitel 5.3.6). Während der Vorbeladung mit biologisch behandeltem Abwasser wurden ebenfalls MV gemessen, jedoch nicht so viele, wie in dieser Studie (Böhler et al. 2013). In den folgenden Abbildungen werden die Substanzen, die gemessen wurden, ebenfalls aufgezeichnet.

Die Elimination über die GAK-Filtration 3 der Leitsubstanzen und weiterer Substanzen, die nach der Ozonung noch in genügend hoher Konzentration vorhanden war, ist in der Abbildung 54 und Abbildung 55 aufgezeigt.

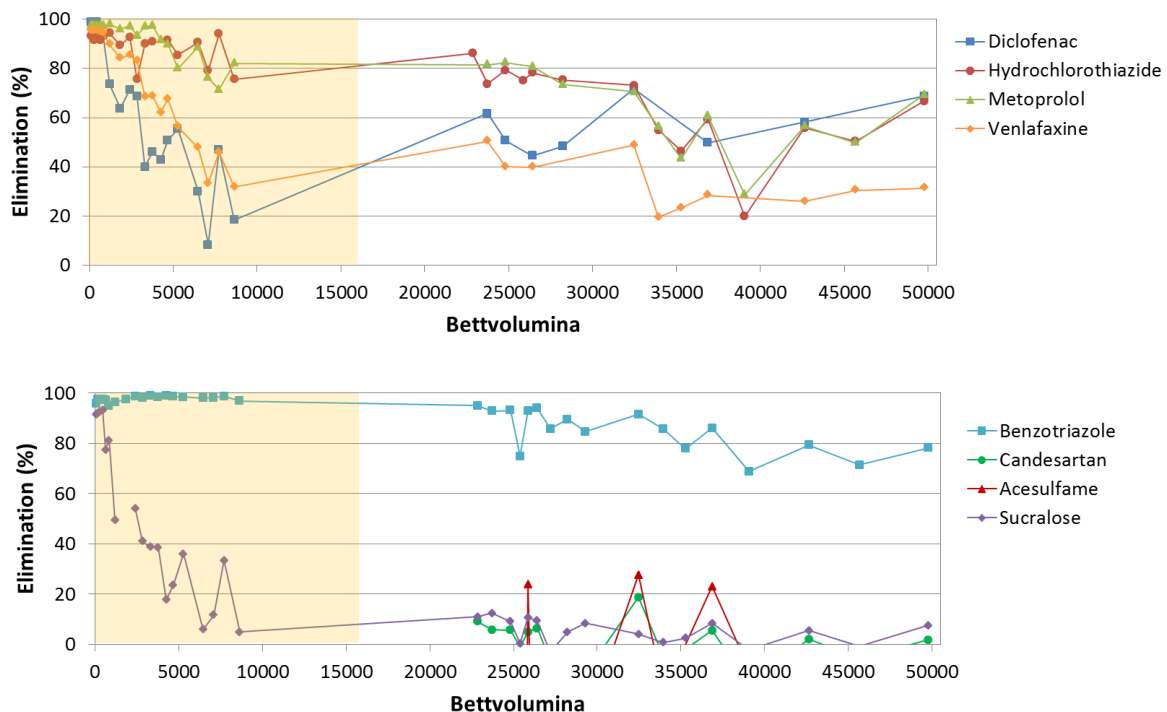


Abbildung 54 Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 3 (vorbeladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben.

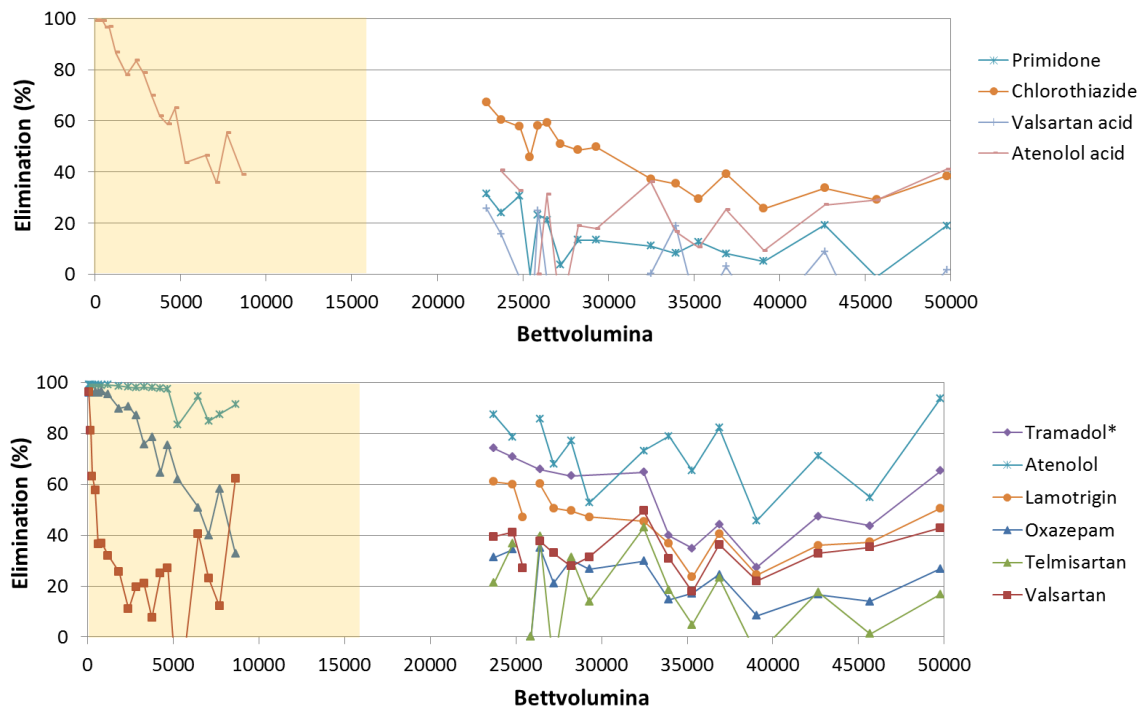


Abbildung 55 Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 3 (beladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben.

Betrachtet man den Verlauf der Elimination während der Beladung mit biologisch behandeltem Abwasser (bis 16'000 BV), und danach während der Aufschaltung der Ozonung vor den Filtern, so ist eine kontinuierliche Abnahme der Eliminationsleistungen zu erkennen. Die Eliminationsleistung einiger Substanzen (Hydrochlorothiazid, Metoprolol, Benzotriazol, Atenolol) war vor der Abschaltung immer noch sehr hoch, und bleibt hoch nach der Aufschaltung der Ozonung. Einzig Diclofenac zeigt eine deutliche Abnahme in der Behandlung mit biologisch behandeltem Abwasser auf unter 40 %, während die Elimination nach der Aufschaltung der Ozonung bei 50-60 % liegt.

Es wird deutlich, dass auch bei 50'000 Bettvolumina viele Stoffe immer noch eliminiert werden: Diclofenac, Hydrochlorothiazid und Metoprolol noch zu rund 60 %. Auch andere Stoffe wie Atenolol und Tramadol weisen bei 50'000 immer noch eine recht hohe Elimination auf (siehe Abbildung 56). Bei 30'000 BV entspricht die Elimination ca. derjenigen von GAK-Filtration 2, ausser für Benzotriazol. Benzotriazol zeigt in der GAK-Filtration 2 bei 30'000 BV eine Elimination von bereits deutlich unter 80 %, während sie in GAK-Filtration 3 bei 50'000 BV immer noch bei ca. 90 % liegt. 5-Methylbenzotriazol verhält sich wie in den anderen GAK-Filtrationen auch in der GAK-Filtration 3 sehr ähnlich wie Benzotriazol.

Die Ergebnisse von Diclofenac und Benzotriazol deuten darauf hin, dass in der GAK-Filtration 3, zusätzlich zur Sorption, auch ein biologischer Abbau dieser Stoffe stattfindet. Wenn auf einem GAK-Filter ein Biofilm aufwächst und dadurch Stoffe durch biologischen Abbau eliminiert werden, spricht man von einem biologisch aktiven Aktivkohlefilter (BAK). Solche Phänomene wurden auch anderweitig festgestellt (Reungoat et al. 2012). Es ist

jedoch nicht klar, wann genau die biologische Aktivität einsetzt bzw. welcher Teil sorbiert und welcher biologisch abgebaut wird. Dazu wäre ein grösserer Forschungsaufwand nötig.

In Abbildung 56 ist zu erkennen, dass die durchschnittliche Elimination der 6 ausgewählten Leitsubstanzen auch bei einem BV von 50'000 noch bei ca. 40-50 % liegt.

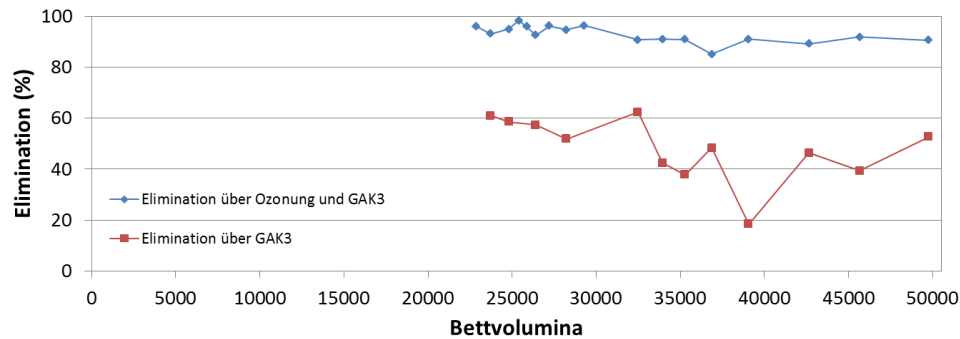


Abbildung 56 Durchschnittliche Elimination der 6 ausgewählten Leitsubstanzen über GAK-Filtration 3 (beladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben.

Nachbehandlungen in den biologischen Systemen Sandfiltration, Festbett und Wirbelbett

Der Abbau von ausgewählten Stoffen über die drei biologischen Systeme Sandfilter, Festbett und Wirbelbett sind in Abbildung 57 aufgezeichnet. Grundsätzlich wird für die Leitsubstanzen sowie auch für die anderen Stoffe kein Abbau beobachtet. Dies gilt auch für Substanzen, die eine Elimination von >50 % in der biologischen Stufe der ARA Neugut erfahren (Acesulfam, Atenolol, Benzotriazol, Sulfamethoxazol, Valsartan). Aufgrund dieser Daten ist es nicht möglich, die biologischen Systeme untereinander zu vergleichen.

Der Abbau der TPs aus der Ozonung werden im nächsten Kapitel diskutiert.

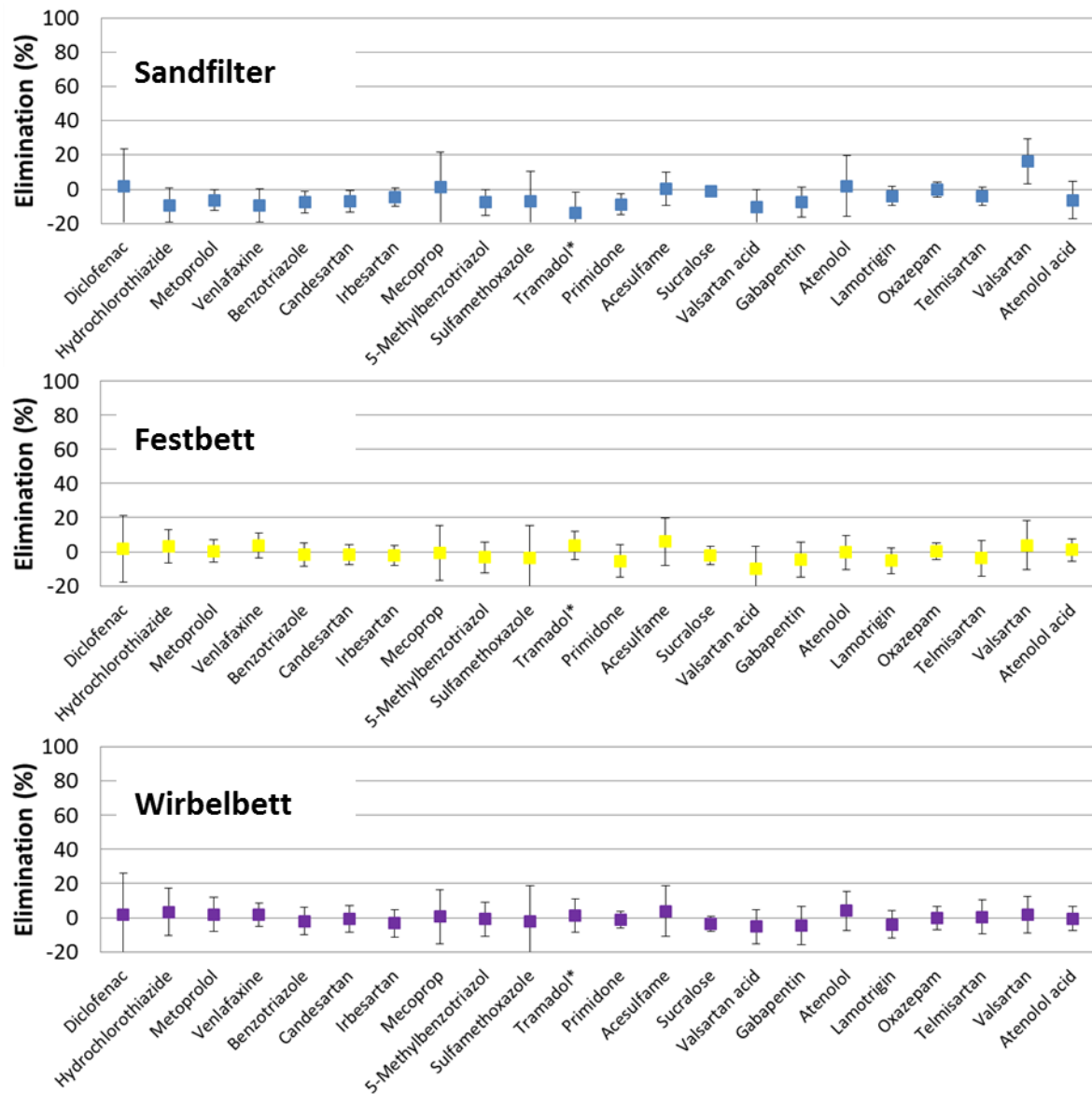


Abbildung 57 Abbau ausgewählter Substanzen über Sandfilter (oben), Festbett (Mitte) und Wirbelbett (unten).

7.3 Bildung und Verhalten organischer Transformationsprodukte

7.3.1 Untersuchte Transformationsprodukte in der Ozonung

Um Transformationsprodukte der Ozonung zu identifizieren, braucht es aufwändige Labor- und Analysemethoden. Jede Substanz muss einzeln untersucht werden, da aus jedem Stoff viele TP's entstehen können. Es gibt wenige Studien, in welchen die TP's einzelner Stoffe identifiziert wurden. Eigene Studien wurden zu drei Substanzen (Cetirizin, Fexofenadin und Hydrochlorothiazid) durchgeführt und TP's identifiziert (Borowska et al. 2016). In der Tabelle 3 und Tabelle 4 sind die identifizierten TP's dieser drei Substanzen, wie auch von anderen Stoffen, die in der Literatur identifiziert wurden, aufgelistet. Einige TP's (Tabelle 4) sind käuflich und demzufolge quantifizierbar. Andere TP's (Tabelle 5) sind nicht käuflich und konnten nur anhand der genauen Massen nachgewiesen werden, d.h. die Identifizierung ist nicht eindeutig und nicht quantitativ.

Tabelle 3 Reaktivität ausgewählter Stoffe, von denen die Transformationsprodukte identifiziert und einige käuflich sind. Konzentration der Stoffe im Ablauf der biologischen Stufe und deren Abbau bei einer Ozondosis von 3 mg/L (0.54 ± 0.05 g O₃/g DOC).

Substanz	Konzentration im NKB (ng/L)	kO ₃ [M ⁻¹ s ⁻¹] bei pH 7	Abbau mit 3 mg/L Ozon (0.54 ± 0.05 gO ₃ /gDOC)	Transformationsprodukte und Literatur (für TP's mit Massenangabe (m/z) sind keine Standards vorhanden)
Amisulprid	110 ± 25	1.5×10^5	> 98 %	Amisulprid N-Oxide (Bourgin et al. 2018)
Atrazin	8 ± 2	6	43 %	Atrazine-imine: 214, CDIT: 230, Desethylatrazin, Desisopropylatrazin, Desethyldeisopropylatrazin (Acero et al. 2000)
Cetirizin	51 ± 16	1.7×10^5	> 93 %	Cetirizine N-oxide, 1-[(4-Chlorophenyl) phenylmethyl] piperazine, 4-Chlorobenzophenone (Borowska et al. 2016)
Bezafibrat	30 ± 20	590 (Huber et al. 2005)	> 75 %	3-[(4-chlorobenzoyl)amino] propanoic acid (Dantas et al. 2007)
Clarithromycin	250 ± 110	4×10^4	> 95 %	Clarithromycin N-oxide, N-Desmethyl Clarithromycin (Lange et al. 2006)
Diclofenac	1400 ± 250	6.8×10^5 (Sein et al. 2008)	100 %	5- und 4'-Hydroxydiclofenac (gleiche Massen), 2,5-dihydroxyphenylacetic acid: 167, Hydroxydiclofenac-hydroquinon: 310, 2-Hydroxyphenylacetic acid: 151, 2-Aminophenylacetic acid: 152, 2,6-Dichloraniline: 162, 2,6-Dichloro-hydroquinon: 177 (Vogna et al. 2004; Coelho et al. 2009)

Diuron	46 ± 22	16 (Benitez et al. 2007)	> 84 %	DCPU, 3,4-DCPMU (Rao et al. 2010, Solis et al. 2016)
Fexofenadin	170 ± 95	9.0×10^3	> 94 %	Fexofenadin N-oxid, Azacyclonol (Borowska et al. 2016)
Gabapentin	620 ± 120	15	55 %	Gabapentin acid (Bourgin et al. 2017)
Hydrochlorothiazid	1000 ± 180	8.5×10^4	> 98 %	Chlorothiazide, TP3: 312, TP4: 313, TP5: 342, TP7: 314 (Borowska et al. 2016)
Ranitidin	33 ± 13	-	> 80 %	Ranitidin S-oxid (Munoz et al. 2001, Christophoridis et al. 2016)
Tramadol & O-Desvenlafaxin	830 ± 140	3.8×10^3	98 %	Tramadol N-oxid, N-Desmethyl Tramadol, N,N-Bidesmethyl Tramadol (Zimmermann et al. 2012)
Venlafaxin	220 ± 34	-	> 97 %	Venlafaxine N-oxid (Lajeunesse et al. 2013)

Tabelle 4 Reaktivität ausgewählter Stoffe, von denen die Transformationsprodukte anhand der genauen Masse nachgewiesen aber nicht käuflich und quantifizierbar sind. Konzentration der Stoffe im Ablauf der biologischen Stufe und deren Abbau bei einer Ozondosis von 3 mg/L (0.54 ± 0.05 g O₃/g DOC).

Substanz	Konzentration im NKB (ng/L)	kO ₃ [M ⁻¹ s ⁻¹] bei pH 7	Abbau mit 3 mg/L Ozon (0.54 ± 0.05 gO ₃ /gDOC)	Transformationsprodukte(mit Masse m/z) und Literatur
Acesulfam	6800 ± 6000	88 (Kaiser et al. 2013)	59 %	TP1: 170 and TP2: 168 (Scheurer et al. 2012)
Atenolol	270 ± 50	1.7×10^3 (Benner et al. 2008)	92 %	TP1: 283, TP2: 299, TP3: 315 (Tay et al. 2011)
Benzotriazol	2500 ± 400	190 ((Benitez et al. 2015))	74 %	TP1: 124, TP2: 143, TP3: 150, TP4: 154, TP5: 166 (Mawhinney et al. 2012)
Carbamazepin	200 ± 40	3×10^5 (Huber et al. 2003)	> 98 %	BQM: 251, BQD: 267, BaQM: 267, BaQD: 283 (McDowell et al. 2005)
Lamotrigin	570 ± 130	4	50 %	TP1: 272, TP2: 260 (Keen et al. 2014)

Phenazon	28 ± 8	5.3 × 10 ⁴ (Zhang et al. 2015)	> 92%	TP1: 113, TP2: 145, TP3: 221, TP4: 237, TP5: 181, TP6: 165 (AMPH), TP7: 94, TP8: 205, TP9: 237, TP10: 339 (Miao et al. 2015)
4-Acetamido-antipyrin (N-Acetyl-4-Aminoantipyrin 4-AAA)	3100 ± 300	6.3 × 10 ⁵ (Benner et al. 2008)	> 99%	Human-Metabolit von Aminopyrine/Metamizol; bildet evtl. auch TP2 und TP6 von Phenazon
Sulfamethoxazol	130 ± 50	5.5 × 10 ⁵ (Dodd et al. 2006)	> 97 %	TP1: 282, TP2: 138, TP3: 298, TP4: 270, TP5: 300, Sulfanilamid: 173, N-(3-Phenylpropyl)-acetamide: 178, 2-Methylbenzoxazol (MeBOX): 134, Phenylamin (94) (Abellan et al. 2008, Rodayan et al. 2010)

10 Transformationsprodukte konnten quantitativ evaluiert werden. 5- bzw. 4'-Hydroxydiclofenac, Desethylatrazin, und N-Desmethylclarithromycin konnten im Zulauf und nach der biologischen Behandlung detektiert werden, sie wurden aber in der Ozonung nicht weiter gebildet. Sieben Ozonungs-Transformationsprodukte konnten im Ablauf der Ozonung in erhöhten Konzentrationen nachgewiesen werden. Chlorothiazid, das TP von Hydrochlorothiazid, wurde in den höchsten Konzentration gefunden, gefolgt von Fexofenadine-N-oxid, Tramadol-N-Oxid, Clarithromycin-N-Oxid und Venlafaxin-N-oxid. (siehe 4.5.5). Von Cetirizin-N-oxid und Amisulprid-N-oxid wurden nur wenige Nanogram pro Liter, wenn überhaupt, gefunden. Cetirizin und Amisulprid wurden auch in den tiefsten Konzentrationen vor der Ozonung detektiert (siehe Tabelle 3).

7.3.2 Quantifizierbare Transformationsprodukte in den Nachbehandlungen

Das Verhalten der Stoffe in der Behandlung mit GAK-Filtration 2 in Abhängigkeit der Bettvolumina ist in Abbildung 58(a) ersichtlich. Alle Stoffe werden zu Beginn an frischen GAK gut sorbiert, brechen aber mit höheren Bettvolumina durch. Das Verhalten im bereits beladenen GAK-Filtration 3 ist in Abbildung 59(b) aufgezeichnet. Ab 25'000 BV ist die Elimination für alle TPs unter 40%, ausser Chlorothiazid, das TP von Hydrochlorothiazid. Für diese Bedingungen findet man noch eine Elimination von rund 50 %, während bei 50'000 BV immer noch 30 % eliminiert werden.

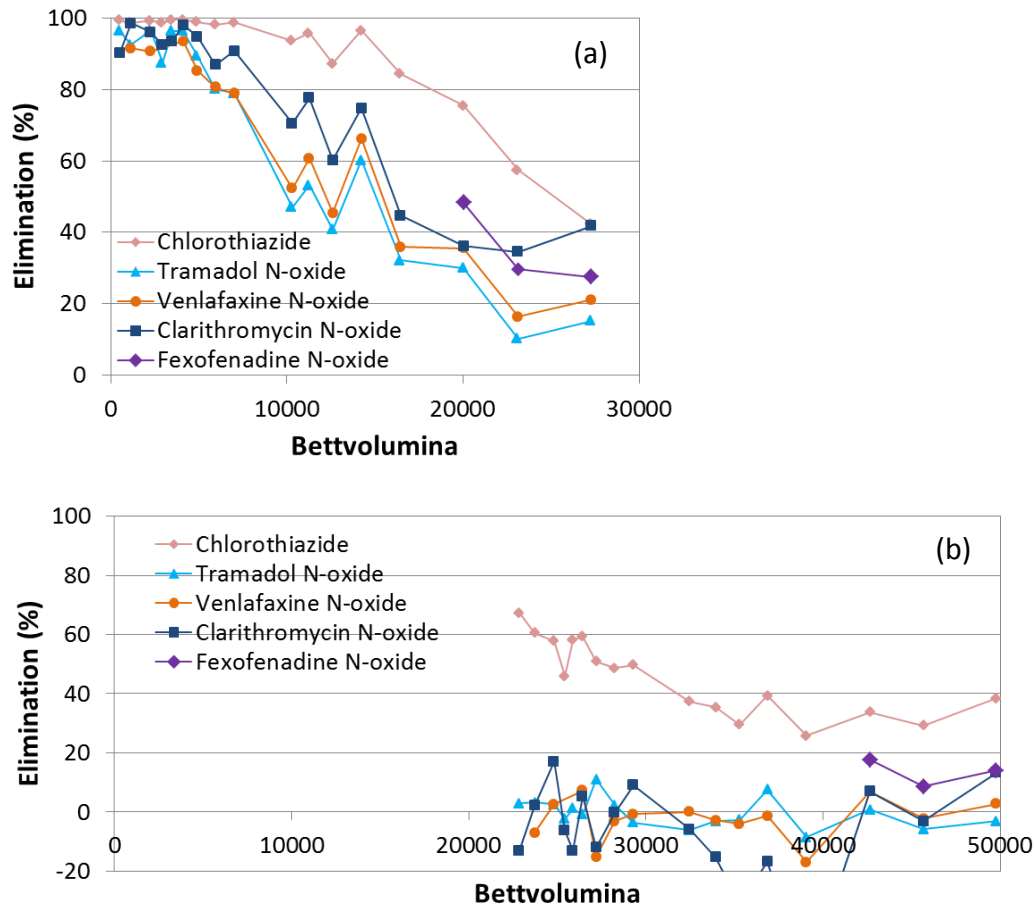


Abbildung 58 Elimination quantifizierbarer Transformationsprodukte über (a) GAK-Filtration 2 und (b) GAK-Filtration 3 in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.

Generell sind die Ozonungstransformationsprodukte polarer als die Ausgangsstoffe und werden dadurch erwartungsgemäss weniger gut an Aktivkohle adsorbiert bzw. zeigen einen früheren Durchbruch. Wie in Abbildung 59 ersichtlich ist, fällt die Elimination der Transformationsprodukte Venlafaxin-N-oxid und Tramadol-N-oxid in GAK-Filtration 2 bereits ab 8'000 BV unter 80%, während die Ausgangsstoffe Venlafaxin und Tramadol* dies erst ab 14'000 BV tun. Die Elimination von Chlorothiazid ist in GAK-Filtration 3 bei höheren Bettvolumen ebenfalls geringer als von Hydrochlorothiazid. Jedoch zeigt Fexofenadin-N-oxid (das grösste der drei N-Oxide, das hauptsächlich ungeladen vorliegt) eine ähnliche Elimination wie Fexofenadin, wohl weil zwischen diesem Transformationsprodukt und seiner Ausgangssubstanz der Unterschied in der Polarität weniger ausgeprägt ist.

In den biologischen Systemen werden keine der Stoffe eliminiert (Abbildung 60).

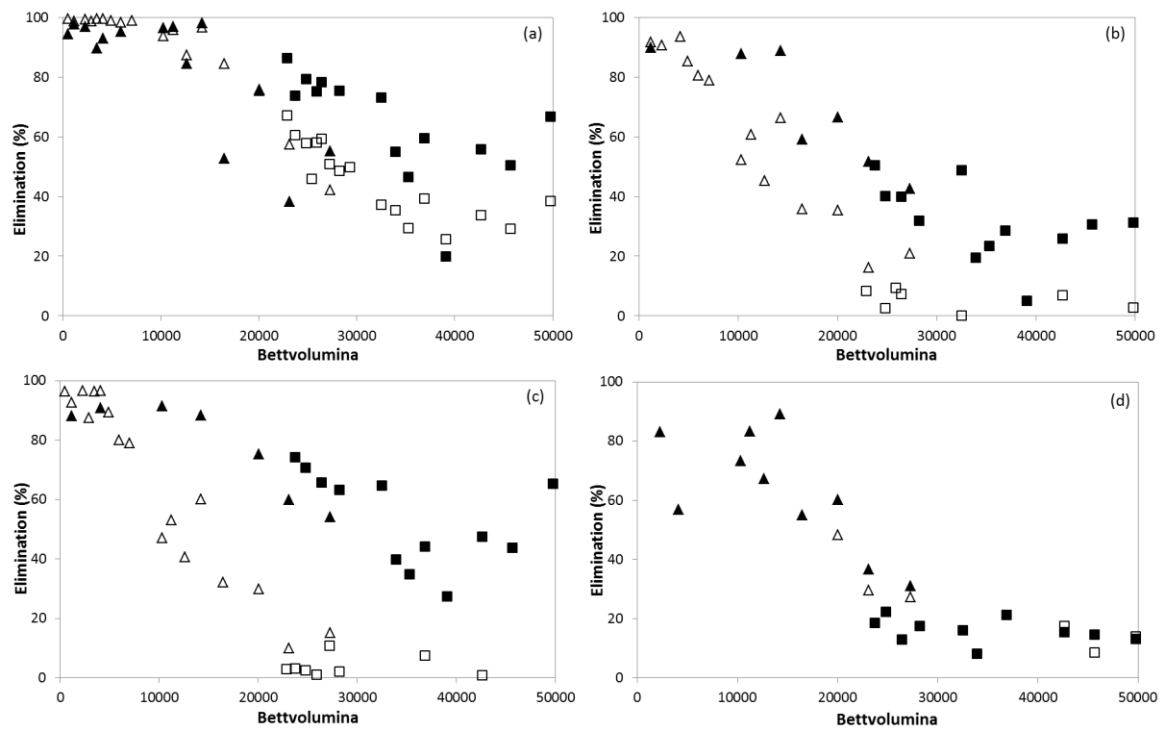


Abbildung 59 Vergleich der Elimination von vier Mikroverunreinigungen (gefüllte Symbole) mit deren Transformationsprodukten (leere Symbole) in GAK-Filtration 2 (Dreiecke) und GAK-Filtration 3 (Quadrate) für (a) Hydrochlorothiazide/Chlorothiazid, (b) Tramadol*/Tramadol-N-oxid, (c) Venlafaxin/Venlafaxin-N-oxid, und (d) Fexofenadin/Fexofenadin-N-oxid.

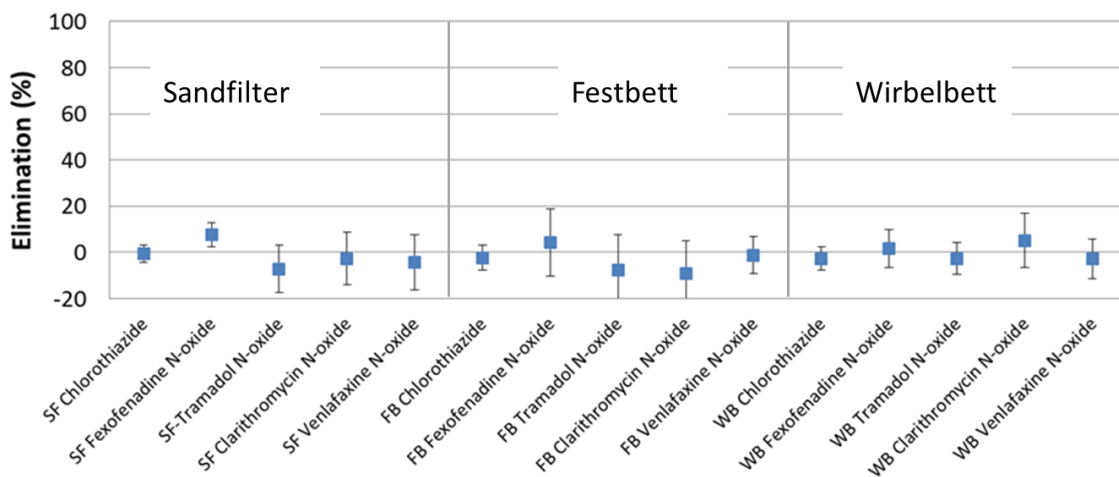


Abbildung 60 Elimination der quantifizierbaren Transformationsprodukte in den biologischen Systemen Sandfilter (SF), Festbett (FB) und Wirbelbett (WB).

7.3.3 Nicht-quantifizierbare Transformationsprodukte in den Nachbehandlungen

Das Verhalten der Stoffe, die nicht quantifiziert werden können, da kein Standard vorhanden ist, aber mit deren genauen Masse detektiert werden, ist in Abbildung 61 aufgezeigt. Von den rund 50 Stoffen, nach denen gescannt wurde (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4), wurden nur deren 13 detektiert, welche von den vorgeschlagenen TP's stammen könnten. Die meisten dieser Stoffe weisen auch nach den verschiedenen Nachbehandlungen gleiche relative Peak-Flächen (bezogen auf die Fläche des internen Standards der Ausgangssubstanz) auf. Die Peak-Fläche einer Substanz variiert je nach Hintergrunds-Matrix und kann deshalb nicht direkt zur Quantifizierung herangezogen werden. Es hat sich jedoch gezeigt, dass für viele Stoffe die Matrixeffekte bei den verschiedenen Nachbehandlungen nicht stark variieren. Deshalb können die relativen Peak-Flächen als Näherung für die Konzentration betrachtet werden.

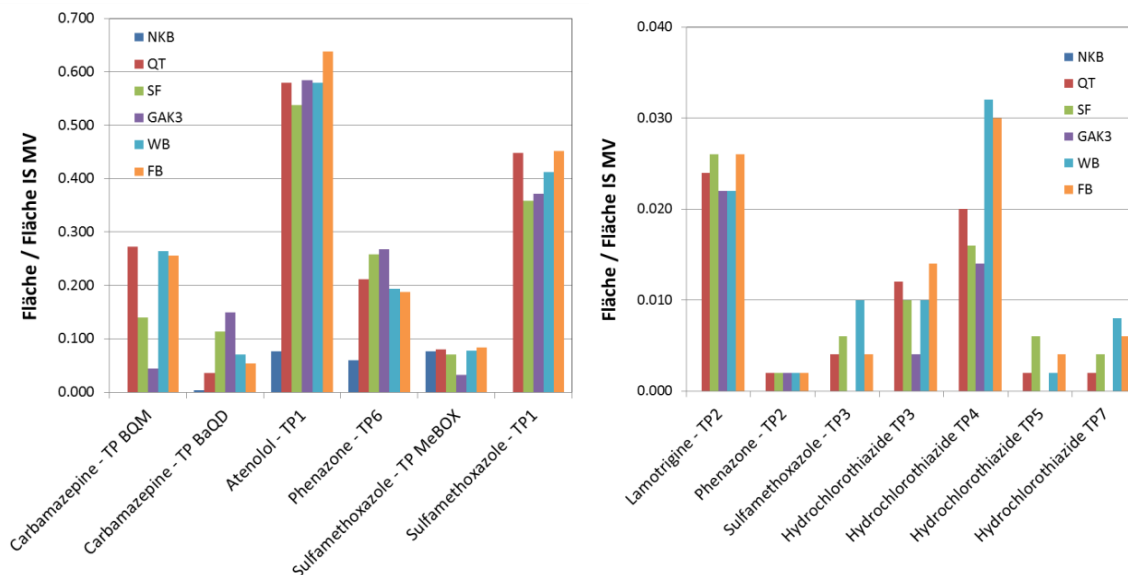


Abbildung 61 Elimination von nicht quantifizierbaren Transformationsprodukten in den Nachbehandlungen (GAK-Filtration 3: BV 37'000).

Die meisten Stoffe zeigen eine deutliche Zunahme in der Ozonung. Nur das TP MeBOX (2-methyl-benzoxazol) von Sulfamethoxazol ist schon vor der Ozonung in ca. der gleichen Konzentration vorhanden und damit kein eindeutiges Ozonungstransformationsprodukt. In den Nachbehandlungen sind nur wenige signifikante Änderungen festzustellen, meist bleiben die Peakflächen gleich. Über der GAK-Filtration 3 werden am häufigsten Peak-Reduktionen beobachtet, was wahrscheinlich auch mit der noch vorhandenen Sorptionskraft zu erklären ist. Die Transformationsprodukte von Carbamazepin, BQM und BaQD zeigen eine Änderung (BaQM wurde nicht detektiert). Über GAK-Filtration 3 und den Sandfilter ist eine Reduktion des Peaks von BQM zu sehen, während BaQD eine Zunahme zeigt. Die anderen biologischen Systeme, Wirbelbett und Festbett, zeigen keine Veränderung. Diese Resultate können mit Messungen von Hübner et al. (2014) verglichen werden. Dort wurde eine Bildung

hauptsächlich von BQM in der Ozonung gefunden. Über nachfolgende biologische Nachbehandlungen wurde eine Transformation von BQM zu BaQM beobachtet, gefolgt von einer biologischen Umwandlung von BaQM zu BaQD. Im Sandfilter und in der GAK-Filtration 3 der ARA Neugut scheint ebenfalls eine solche Umwandlung von BQM in BaQD stattzufinden. Das TP4 von Hydrochlorothiazid zeigt nach dem Wirbelbett und dem Festbett einen grösseren Peak. Es ist jedoch nicht klar, ob dies wirklich eine Konzentrationserhöhung bedeutet, zumal die relative Peakfläche sehr klein ist.

7.4 Untersuchungen zur Bildung von Bromat

Bromid wird durch Ozon und OH-Radikale zu Bromat umgewandelt. Bromid ist natürlicherweise vorhanden und kann auch aus der chemischen Industrie, aus dem Waschwasser von Schlacke der Kehrrichtsverbrennungsanlagen, aus Spezialabfall behandelnden Industrien, aus geogenen Quellen oder aus Deponien ins Wasser gelangen. Mit einer genauen Einzugsgebiets bezogenen Massenflussanalyse kann die Fracht von Bromid in Flüssen aus diffusen Quellen erklärt werden (Soltermann et al. 2017).

Unter einer Ozondosierung von 0.5 gO₃/gDOC wird nur wenig Bromat gebildet, weil in diesem Bereich wegen dem raschen Zerfall von Ozon die Ozonexposition nur klein ist (Lee et al. 2013). Mit zunehmender Ozondosis steigt die Bromatbildung stetig an (Soltermann et al. 2017). Die Bromatausbeute aus Bromid ($[BrO_3]/[Br]_0$) liegt bei ca. 10% bei einer spezifischen Ozondosis von 1 gO₃/gDOC.

Der Umweltqualitätsstandard für Bromat, wie er vom Oekotoxzentrum Eawag-EPFL vorgeschlagen wird, um die Wasserlebewesen zu schützen, liegt bei 50 µg/L Bromat. Bromat ist potentiell kanzerogen, weshalb der Trinkwassertoleranzwert in der EU, Deutschland und auch der Schweiz auf 10 µg/L Bromat gelegt wurde.

Auf der ARA Neugut liegt Bromid normalerweise im Konzentrationsbereich 35-85 µg/l vor. Bei dieser Konzentration wird bei der empfohlenen Ozondosierung von 0.54 gO₃/gDOC weniger als 2.5 µg/L Bromat gebildet (Abbildung 62). Mit grösserer spezifischer Ozondosis nimmt die Bildung von Bromat wie erwartet zu, steigt jedoch auch bei einer Dosierung von 0.97 gO₃/gDOC auf weniger als 6 µg/l (Bourgin et al. 2018).

Ausnahmsweise wurden höhere Bromid-Konzentrationen mit einer einmaligen Spitze von 150 µg/l im Zulauf der ARA gemessen. Weil bei der empfohlenen spezifischen Ozondosierung von 0.55 gO₃/gDOC die Bromatausbeute ca. 3% beträgt, wird bei diesen hohen Bromidkonzentrationen maximal 4.5 µg/L Bromat gebildet.

Bromat ist sehr stabil und wird in der biologischen Behandlung der Kläranlage nicht abgebaut. Auch in den verschiedenen Nachbehandlungen wurde keine signifikante Elimination von Bromat oder von Bromid gefunden (Abbildung 63).

Nimmt man in Betracht, dass das Abwasser der ARA Neugut im eingeleiteten Gewässer um durchschnittlich einen Faktor 20 verdünnt wird, sind die im Gewässer erwarteten Bromat-Konzentrationen (normalerweise unter 0.2 µg/L, mit maximalen Werten von 0.3 µg/L bei den höchsten gemessenen Bromidkonzentrationen), deutlich unter 10 µg/l, dem Trinkwassertoleranzwert in der Schweiz.

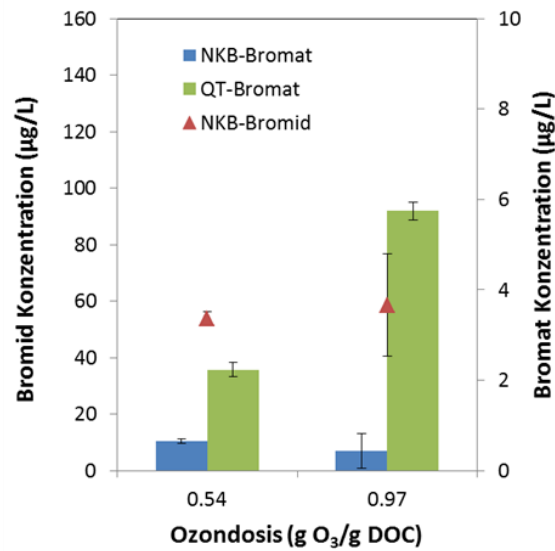


Abbildung 62 Konzentrationen von Bromid (rot) sowie Bromat vor (blau) und Bromat nach (grün) der Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen.

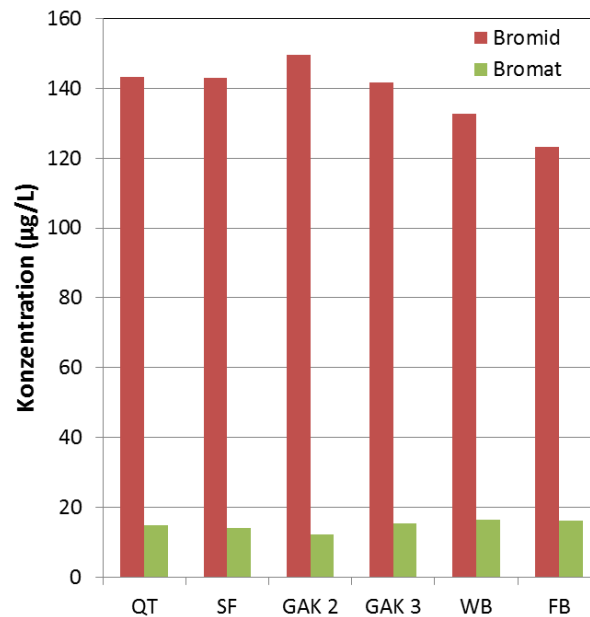


Abbildung 63 Konzentrationen von Bromid (rot) und Bromat (grün) nach der Ozonung (Ozondosis 4 mg/l , 0.67 $\text{g O}_3/\text{g DOC}$) und nach den Nachbehandlungen (GAK-Filtration 2: 4'900 BV; GAK-Filtration 3: 27'000 BV).

Bromat selber wird auf der ARA Neugut im Zulauf bzw. nach der biologischen Behandlung meist in Konzentrationen unter der Bestimmungsgrenze von 2 $\mu\text{g/l}$ gefunden. Es wurde jedoch ein einmaliger Spitzenwert von 17 $\mu\text{g/l}$ Bromat im Zulauf gefunden, was zu einer Bromatkonzentration im Ablauf von 21.5 $\mu\text{g/L}$ führen könnte. In diesem Fall sollte der Ursprung des Bromats identifiziert werden, um Massnahmen an der Quelle zu erwägen.

7.5 Untersuchungen zur Bildung von NDMA

N-Nitrosodimethylamin (NDMA) kann aus der Reaktion von Amin-Vorläufern mit Ozon entstehen. Normalerweise ist die Ausbeute sehr gering, jedoch wurden für gewisse Stoffe, die Hydrazine (z.B. unsymmetrisches Dimethylhydrazin und Semicarbazide) oder Sulfonamid-funktionelle Gruppen enthalten Ausbeuten von $\geq 50\%$ gefunden (Kosaka et al. 2009; Schmidt und Brauch 2008; von Gunten et al. 2010; Krasner et al. 2013). Zum Beispiel wurden aus *N,N*-Dimethylsulfamid, einem Abbauprodukt des Fungizides Tolyfluanid, hohe Konzentrationen an NDMA in der Ozonung in einer deutschen Trinkwasseraufbereitungsanlage gebildet (Schmidt und Brauch 2008). In der Chloraminierung entstehen jedoch viel häufiger und vermehrt Nitrosamine, wie es in der Trinkwasseraufbereitung in der USA gefunden wird (Krasner et al. 2013).

Trinkwasserkonzentrationen von NDMA im tiefen ng/L Bereich werden mit einem gewissen Krebsrisiko („ 10^{-6} lifetime excess cancer risk“) assoziiert. Deutschland hat demzufolge einen provisorischen Trinkwasserwert von 10 ng/l. In der Schweiz gibt es bisher keinen Toleranzwert.

Die Bildung von NDMA wurde bei verschiedenen spezifischen Ozondosierungen zwischen 0.54 und 0.97 g O₃/g DOC gemessen. In Abbildung 64 sind die Resultate für die empfohlene Ozondosierung abgebildet. NDMA wird in gewissen Proben bis zu maximal 30 ng/L gebildet, jedoch unabhängig von der Ozondosis. Es konnte keine Korrelation zwischen der Bildung von NDMA und der Ozondosis festgestellt werden, wie es auch schon in anderen Studien beobachtet wurde (Hollender et al. 2009, Zimmermann et al. 2011, Schindler Wildhaber et al. 2015). Vielmehr ist die Zusammensetzung des Ablaufes der biologischen Behandlung und die Konzentration der enthaltenen (unbekannten) NDMA-Vorläufer, welche unregelmässig vorkommen und aus welchen NDMA mit unterschiedlichen Ausbeuten entstehen können, massgebend für die Bildung von NDMA.

NDMA wird bereits in relativ hohen Konzentrationen nach der biologischen Behandlung in der ARA Neugut detektiert. Dies ist in Übereinstimmung mit Messungen in anderen ARA in der Schweiz und den USA. Nach der biologischen Behandlung in 20 Schweizer ARA wurden NDMA Konzentrationen von unter den Bestimmungsgrenzen bis 188 ng/l gefunden (Krauss et al. 2009). In den USA wurden in chlorierten Abläufen bis zu 380 ng/l NDMA detektiert (Sedlak et al. 2005; Pehlivanoglu-Mantas et al. 2006; Plumlee and Reinhard 2007). Auch hier wurde eine grosse Variation von Tag zu Tag und unter verschiedenen ARA gefunden. Auch auf der ARA Neugut variierten die Konzentrationen an NDMA nach der biologischen Behandlung stark mit einer Spitzenkonzentration von 190 ng/l. Nach der Sandfiltration reduziert sich die Konzentration jedoch signifikant, sodass die Werte im Ablauf der ARA immer unter 50 ng/L zu liegen kommen.

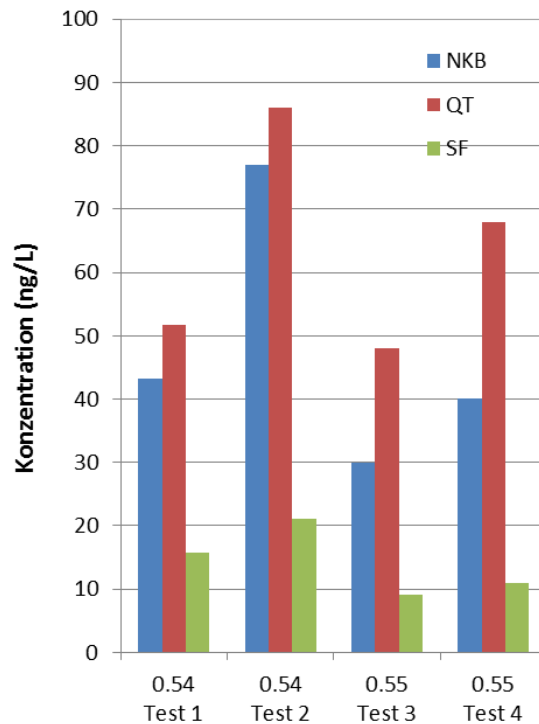


Abbildung 64 Konzentrationen von NDMA vor (blau) und nach (rot) der Ozonung und nach dem Sandfilter (grün) bei einer spezifischen Ozondosierungen von 0.54-0.55 gO₃/gDOC.

Die durchschnittlichen Eliminationseffizienzen der verschiedenen biologischen Nachbehandlungen sind in Abbildung 65 aufgezeigt. Im Sandfilter werden durchschnittlich 66 % NDMA biologisch abgebaut. Die anderen biologischen Nachbehandlungen zeigen ebenfalls einen signifikanten Abbau von NDMA, wobei die Eliminationseffizienz etwas tiefer ist. Den schlechtesten Abbau zeigt das Festbett mit 41 %. Man muss jedoch beachten, dass die Variabilität der vier Messungen relativ gross ist. In der GAK-Filtration 2 (bei 12'500-20'000 BV) wird am meisten NDMA eliminiert (83 %), während die GAK-Filtration 3 (35'000-43'000 BV) eine ähnliche Effizienz wie der Sandfilter aufweist (56%).

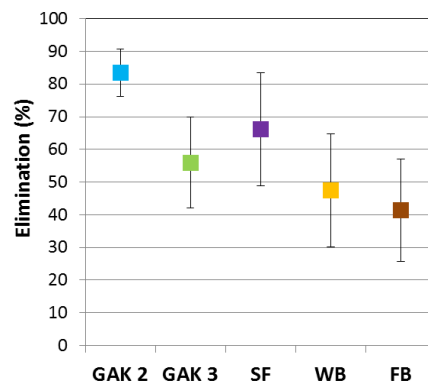


Abbildung 65 Prozentualer Abbau von NDMA im Sandfilter (n=8) und in den anderen Nachbehandlungen (n=4) (GAK-Filtration 2: 12'500-20'000 BV, GAK-Filtration 3: 35'000-43'000 BV).

Demzufolge ist die erwartete Konzentration im eingeleiteten Gewässer nach der Verdünnung von einem Faktor 20 für alle biologischen Nachbehandlungen durchschnittlich deutlich unterhalb 10 ng/l.

7.6 Diskussion und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 2

Durch die Ozonung des Abwassers der ARA Neugut wird ein deutlicher Abbau der Spurenstoffe erzielt. Neben den 12 Leitsubstanzen wurden auch rund 200 weitere Stoffe untersucht, die im Durchschnitt ebenfalls zu mehr als 79 % bei der empfohlenen spezifischen Ozondosis von 0.55 gO₃/gDOC (2.0 - 3.3 mg/l O₃) entfernt werden können. Die 12 Substanzen repräsentieren also gut eine grosse Bandbreite an unterschiedlichsten organischen Spurenstoffen.

Sowohl Bromat wie auch NDMA wurden in der Ozonung auf der ARA Neugut gebildet. NDMA wird jedoch in den biologischen Nachbehandlungen gut abgebaut. Die Konzentrationen, welche nach der Verdünnung im Gewässer zu erwarten sind, sind deutlich unter den Trinkwasserwerten (10 µg/l für Bromat in der Schweiz, 10 ng/l für NDMA provisorisch in Deutschland).

Vergleicht man die beiden Kohlefilter GAK-Filtration 1 (beschickt mit biologisch behandeltem Abwasser) und GAK-Filtration 2 (beschickt mit biologisch behandeltem und ozontem Abwasser), so zeigt sich ein deutlich früherer Durchbruch der MV auf GAK-Filtration 1. Das hat wahrscheinlich mit der Konkurrenz des organischen Materials mit den MV für die Sorptionsplätze auf dem GAK zu tun. Das organische Material ist nach der Ozonung verändert und weist eine geringere Sorption an GAK auf, wodurch die MV im ozonten Abwasser weniger Konkurrenz erfahren und entsprechend besser sorbieren. Wie die beiden GAK-Filter sich über längere Zeit entwickeln, müsste genauer untersucht werden, da die Messungen im Bereich von 20'000 bis 30'000 Bettvolumina nicht aussagekräftig sind. Mit den bisherigen Erkenntnissen ist eine ähnliche Dimensionierung mit und ohne Ozonung empfehlenswert.

GAK-Filtration 3 zeigt auch bei einem Bettvolumen von 50'000 eine Elimination gewisser Stoffe. Es kann nicht unterschieden werden, ob dies auf eine Rest-Sorptionskraft der Kohle zurückzuführen ist, oder ob sich ein spezifischer Biofilm gebildet hat, der einen biologischen Abbau bewirkt. Auf jeden Fall sollten solche GAK-Filter mit hohen Standzeiten weiter untersucht werden, da sie eine vielversprechende Alternative zum Sandfilter darstellen. Die zusätzliche Elimination der MV durch die GAK Filter geht jedoch über die gesetzlichen Anforderungen der biologischen Nachbehandlung hinaus.

Im frischen GAK-Filter wurde auch eine Sorption der TPs beobachtet. Für einige Ozonungstransformationsprodukte konnte gezeigt werden, dass sie erwartungsgemäss weniger gut an Aktivkohle adsorbiert und damit einen früheren Durchbruch zeigen als ihre Ausgangsstoffe, da sie polarer sind.

Über die drei biologischen Systeme Sandfilter, Festbett und Wirbelbett wurde für die Leitsubstanzen sowie auch für die anderen untersuchten Stoffe kein Abbau beobachtet. Dies ist jedoch auch nicht die Hauptaufgabe der Nachbehandlung sondern höchstens ein positiver Nebeneffekt. Auch die untersuchten TPs der Ozonung zeigten keine

deutliche Elimination, bis auf zwei TP's von Carbamazepin, die sich im Sandfilter und GAK-Filtration 3 ineinander umwandeln. Gut abbaubare Reaktionssprodukte, die nachgewiesenermassen in der Ozonung entstehen (was die Messung von AOC zeigt, vgl. Abschnitt 6.3), konnten mit der angewandten Methode zur Bestimmung von Transformationsprodukten also nicht erfasst werden. Damit kann zu Transformationsprodukten keine abschliessende Aussage gemacht werden.

Einzig NDMA wurde in allen untersuchten biologischen Systemen abgebaut. Der Sandfilter zeigte die beste Elimination mit durchschnittlich 66 %, aber auch Wirbelbett und Festbett zeigten durchschnittlich ≥ 40 % Abbau. Da der NDMA-Abbau in den verschiedenen Messkampagnen sehr variabel ist (relativ grosse Standardabweichung), ist ein abschliessender Vergleich der Verfahren schwierig.

Für die Evaluierung und zum Vergleich der Effizienz der Nachbehandlungen müssen die Biotests herangezogen werden.

8 Arbeitspaket 3 - Ökotoxikologische Untersuchungen - Biotests zur Erfolgskontrolle der Ozonung und Nach- behandlung

8.1 Verwendete Biotests

Zur Erfolgskontrolle der Ozonung und zum Vergleich der verschiedenen Nachbehandlung wurden ökotoxikologische Biotests eingesetzt. Denn zusätzlich zu einer chemisch-analytischen Bestimmung der Spurenstoffe kann die Leistungsfähigkeit von weitergehenden Abwasserreinigungsverfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen auch mit ökotoxikologischen Biotests überprüft werden (Kienle et al. 2015). Biotests sind Analysemethoden, die lebende Zellen, Organismen oder Gemeinschaften in definierter Art und Anzahl einsetzen, um deren Reaktion auf eine Exposition zu messen (Fent 2013).

Die Auswahl der Biotests für das Projekt ReTREAT umfasst verschiedene Organismen auf mehreren Ernährungsebenen, wobei sowohl spezifische Tests auf Zellebene (sogenannte „*in vitro*“ Biotests) als auch Biotests auf Organismenebene (sogenannte „*in vivo*“ Biotests) angewendet werden. Die Eignung dieser Tests konnte bereits in früheren Projekten evaluiert und gezeigt werden (z.B. Abegglen et al. 2009, Kienle et al. 2011, Kienle et al. 2013, Margot et al. 2013).

- Um die Auswirkungen möglicher gentoxischer oder mutagener Abbauprodukte in der Ozonung zu erfassen, wurde ein Mutagenitätstest durchgeführt. Der Ames-Test mit dem gentechnisch veränderten Bakterium *Salmonella typhimurium* dient zum Nachweis einer möglichen mutagenen Wirkung des Abwassers.
- Mit dem Leuchtbakterientest wurde die generelle, nicht spezifische Toxizität des Abwassers auf das Bakterium *Aliivibrio fischeri* als Repräsentant der Zersetzer untersucht. Die Bakterien reagieren empfindlich auf eine grosse Anzahl von Schwermetallen und auf unspezifisch wirkende Chemikalien (Fent 2013).
- Ein kombinierter Algentest mit einzelligen Grünalgen (*Pseudokirchnerella subcapitata*) diente zur Beurteilung der Toxizität des Abwassers auf planktonische Primärproduzenten. Hierbei wurden sowohl spezifische Auswirkungen auf die Photosynthese der Algen als auch die nicht spezifische Toxizität durch Hemmung des Algenwachstums betrachtet (Escher et al. 2008).
- In einem chronischen Reproduktionstest wurden die Auswirkungen des Abwassers auf den Wasserfloh *Ceriodaphnia dubia* untersucht. Diese Organismen spielen als planktonische Primärkonsumenten (u.a. von Grünalgen) und als wichtige Beuteorganismen für Fische und andere Wasserlebewesen eine wichtige Rolle im Gewässerökosystem. Eine hohe Empfindlichkeit gegenüber Industrieabwasser ist aus früheren Studien bekannt z.B. (Tchounwou et al. 2011).

- In früheren Studien haben sich zudem Organismen, die sich von Sediment ernähren (sogenannte Detritusfresser), wie der Glanzwurm (*Lumbriculus variegatus*) als empfindlich gegenüber möglichen Transformationsprodukten der Ozonung gezeigt (Stalter et al. 2010, Magdeburg et al. 2012). Daher wurde die Fortpflanzung dieser Organismen in einem chronischen Test untersucht. Detritusfresser spielen eine wichtige ökologische Rolle und stellen eine Nahrungsquelle für bestimmte Fische dar.
- Auf der nächst höheren Ernährungsebene (Sekundärkonsumenten) wurden mögliche Auswirkungen des Abwassers auf frühe Lebensstadien der Regenbogenforelle (*Oncorhynchus mykiss*) in einem fish early life stage toxicity-Test untersucht (OECD 1992). Diese Lebensstadien gelten als besonders empfindlich gegenüber Schadstoffen (z.B. (Hoang et al. 2004)).

Im Arbeitspaket 3 wird nur eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse aus den ökotoxikologischen Untersuchungen wiedergegeben. Ein ausführlicher Bericht über die eingesetzten Biotests mit Methoden, Ergebnissen und zusätzlichen Untersuchungen ist unter Kienle et al. 2016 auf der Webseite des Oekotoxizentrums zu finden.

8.2 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird ein Überblick der Methoden aus den ökotoxikologischen Untersuchungen an den Abwasserproben der ARA Neugut gegeben. Ein ausführlicher Bericht über die Methoden und Ergebnissen wird unter Kienle et al. (2016) (*in prep.*) auf der Seite des Oekotoxizentrums veröffentlicht.

8.2.1 *In vitro* und *in vivo* Biotests im Labor

In drei Messkampagnen wurden Abwasserproben von biologisch behandeltem Abwasser, von ozontem Abwasser und von Abwasser aus verschiedenen Nachbehandlungsstufen mit *in vitro*- und *in vivo*-Biotests im Labor (Ames, Leuchtbakterientest, Grünalgentest, Reproduktionstest mit Wasserflöhen) untersucht.

Diese Messkampagnen wurden im Abstand von jeweils 3-4 Wochen an den folgenden Daten durchgeführt:

- Messkampagne 1: 02.-03.02.2015, erreichte BV: GAK 2: 12'600 - GAK 3: 35'300
- Messkampagne 2: 09.-10.03.2015, erreichte BV: GAK 2: 16'500 - GAK 3: 39'000
- Messkampagne 3: 14.-15.04.2015, erreichte BV: GAK 2: 20'000 - GAK 3: 42'600

Es wurden an zwei aufeinanderfolgenden Tagen jeweils 24 h-Mischproben mit automatischen Probennehmern in konditionierten Glasflaschen flussproportional gesammelt, bei 4°C gelagert und anschliessend mengen-proportional zu 48 h-Mischproben vereinigt. Für die *in vitro*-Biotests im Labor wurden die 48 h-Mischproben, mit Glasfaserfiltern gefiltert, über Festphasenextraktion aufkonzentriert und für den Ames-Test, Leuchtbakterientest, ebenso wie den kombinierten Algentest verwendet (Übersicht Tabelle 12 und Tabelle 13). Der Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen wurde mit Rohabwasserproben (48 h-Mischproben) durchgeführt.

Ames Test

Der Ames Test wird mit Mutanten des Bakterium *Salmonella typhimurium* durchgeführt. Diese sind gentechnisch so verändert, dass sie die Aminosäure Histidin, die die Bakterien zum Wachstum benötigen, nicht selbst herstellen können. Im Test wurden zwei Teststränge verwendet welche unterschiedliche genetische Veränderungen aufweisen (TA100: Verschiebung im DNA-Leseraster) und TA98: Austausch von DNA-Basenpaaren). Dadurch kann auf die Art der mutagenen Wirkung der Abwasserprobe geschlossen werden. Der Test wurde jeweils mit und ohne Zusatz von Rattenleberenzymen (S9-Mix) durchgeführt, um eine Umwandlung und Aktivierung der Substanzen durch Stoffwechsellenzyme zu simulieren (Biotransformation). Die im Test eingesetzten gentechnisch veränderten Bakterien können unter Kontrollbedingungen in histidinfreiem Nährmedium nicht wachsen. Befinden sich jedoch mutagen-wirkende Substanzen in der Abwasserprobe können sie wieder zurückmutieren und so die Fähigkeit zur Bildung von Histidin erneut erhalten. Diese Bakterien können sich nun im histidinfreien Nährmedium vermehren. Die Bakterien wurden in 384-Well-Mikrotiterplatten mit 1:3 Verdünnungsreihen der Probenextrakte in dreifacher Ausführung (Triplikaten) für 48^h inkubiert. Es wurden zusätzlich Positiv- und Negativkontrollen getestet. Ein Farbumschlag im Medium wies das Wachstum der Bakterien nach, und dadurch das Auftreten von Rückmutationen. Als Mutagen wird eine Probe bezeichnet wenn die Rückmutationsrate 2fach höher ist als die spontane Rückmutationsrate der Lösungsmittelkontrolle (Mittelwert + Standardabweichung) und eine Dosis-Wirkungsbeziehung nachgewiesen werden kann (Definition von Mutagenität in Anhang 1).

Leuchtbakterientest

Der Leuchtbakterientest mit dem marinen Bakterium *Aliivibrio fischeri* wird zur Ermittlung einer generellen, nicht spezifischen Toxizität verwendet. Das Testprinzip basiert auf einer durch toxische Substanzen ausgelösten Störung des Energiemetabolismus, was sich in einer verminderten Lichtemission äussert (Richter et al. 2008). Die Leuchtbakterien wurden mit einer Positivkontrolle und den Probenextrakte in 96-Well Mikrotiterplatten in Triplikaten in einer 1:2 Verdünnungsreihe für 30 Minuten inkubiert. Danach wurde die Lichtemission bestimmt. Zur Quantifizierung der allgemeinen Toxizität auf Bakterien wurden Basis-Toxizitäts-Äquivalenzkonzentrationen (Basis-TEQ) berechnet (Abschnitt 8.2.3). Für die Ermittlung dieser allgemeinen Toxizität wird ein „virtueller basistoxischer Stoff“ herangezogen (logKow: 3; Molekulargewicht: 300 g/mol) (Escher et al. 2008).

Grünalgentest

Der kombinierte Algentest wird mit einzelligen Grünalgen der Art *Pseudokirchneriella subcapitata* durchgeführt. Mit diesem Test können Auswirkungen auf die Photosynthese der Algen bestimmt werden. Diese spezifische Wirkung von bestimmten Herbiziden und anderen Stoffen mit dem entsprechenden Wirkmechanismus (Photosystem II-Hemmstoffe) tritt bereits innerhalb 2 h nach Exposition der Algen auf. Die Hemmung des Photosystems II (PSII) wird mit dem Maxi-Imaging-PAM (pulse amplitude modulation,

IPAM) nach 2 und 24 h anhand der photochemische Quantenausbeute (Y) gemessen, indem eine Reihe aufeinanderfolgender Lichtimpulse auf die Algen gegeben wird. Bei Inhibition des PSII wird die Energie durch das Photosystem der Algenzellen nicht konvertiert, sondern in Form von Fluoreszenz emittiert und mit dem IPAM detektiert.

Auswirkungen auf das Wachstum (Verringerung der Wachstumsrate) werden in regelmässigen Zeitabständen, nach 0, 2.5, 14.5 und 24 h Exposition, gemessen. Die Wachstumshemmung steht für eine unspezifische Toxizität und wird anhand der Zelldichte bestimmt. Zur Quantifizierung der Photosynthesehemmung wurden die ermittelten Werte unter Einbeziehung der jeweiligen Verdünnung in Diuron-Äquivalenzkonzentrationen ($\mu\text{g DEQ/L}$) berechnet. Die allgemeine Toxizität wurden in Basis-Toxizitäts-Äquivalenzkonzentrationen (mg Basis-TEQ/L) umgerechnet, wobei ein „virtueller basistoxischer Stoff“ herangezogen wurde ($\log K_{ow}$: 3; Molekulargewicht: 300 g/mol) (Escher et al. 2008). Die Algen werden zusammen mit einer Positivkontrolle (dem Herbizid Diuron), einer Negativkontrolle und den Probenextrakten in Triplikaten in einer 1:2 Verdünnungsreihe in einer 96-Well Mikrotiterplatte getestet.

Reproduktionstest mit Wasserflöhen

Im Test wurde mit dem Blattfusskrebs *Ceriodaphnia dubia* während 7 Tage die Hemmung der Reproduktion durch die Auswirkungen der nativen Abwasserproben (nach ISO/CD 20665 und AFNOR T90-376) bestimmt. Die Proben wurden in einer geometrischen Reihe mit einem Verdünnungsfaktor von etwa 2 in einem Bereich von 90 % bis 11 % Abwasseranteil getestet. Das Überleben der Mütter, sowie die Anzahl der Nachkommen wurde beim täglichen Wasserwechsel, bestimmt. Zeigten die Proben toxische Effekte, wurden die Ergebnisse integriert und als EC_{50} bzw. EC_x angegeben (siehe Kapitel 8.2.3). Die Werte für die EC_x werden mit 95 % Konfidenzintervallen angegeben, berechnet mit REGTOX v. 7.0.5 Software (Vindimian, 2008). Ebenso wurden die *NOEC* und die *LOEC* (siehe Kapitel 8.2.3) mit TOXSTAT v. 3.4 Software (West 1994) berechnet.

8.2.2 In vivo Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut

Zusätzlich wurden Durchflussversuche von Januar bis April 2016 in *in vivo*-Biotests mit Fischen und Glanzwürmern auf der ARA Neugut mit diesen Abwässern durchgeführt.

Fortpflanzungstest mit Glanzwürmern

Dieser Fortpflanzungstest wurde mit Glanzwürmern (*Lumbriculus variegatus*) durchgeführt. Als Testmedien diente ein künstlich hergestelltes Kontrollmedium, sowie gefilterte unverdünnte Abwässer aus verschiedenen Abwasserbehandlungsstufen der ARA Neugut. Der Glanzwurm-Fortpflanzungstest wurde im Durchfluss durchgeführt, wobei je Behandlungsstufe und Kontrolle 6 Replikate für 28 Tage exponiert wurden. Nach Testende wurden die Anzahl und die Biomasse der Glanzwürmer bestimmt.

Fish early life stage toxicity-Test mit Regenbogenforellen

Der fish early life stage toxicity (FELST)-Test wurde mit Eiern und Larven von Regenbogenforellen (*Oncorhynchus mykiss*) durchgeführt. Als Testmedien wurden wie

beim Glanzwurm-Fortpflanzungstest unverdünnte Abwässer aus verschiedenen Abwasserbehandlungsstufen der ARA Neugut sowie ein künstlich hergestelltes Kontrollmedium im Durchfluss verwendet.

Die befruchteten Eier der Regenbogenforelle wurden in die Testgefässe gegeben und bis nach dem Schlupf insgesamt bis zu 96 Tage exponiert. Pro Abwasserbehandlung wurden 3 Replikate und bei der Kontrolle 4 Replikate mit jeweils 30 Fischen angesetzt. Es wurden die Auswirkungen auf die Entwicklung und das Überleben von Embryonen und Larven der Bachforelle bestimmt. Dafür wurden folgende Endpunkte gemessen:

- Schlupfrate
- Missbildungen
- Aufschwimmen der Larven
- Wachstum (Länge und Gewicht)
- Sterblichkeit (64 Tage nach Schlupf)

Das von der OECD (OECD 1992) empfohlene Testende wäre 64 Tage nach Schlupf gewesen. Der FELST auf der ARA Neugut wurde jedoch bis zu 96 Tagen weitergeführt, da für zusätzliche Untersuchungen (Histopathologie und Genexpression) eine grössere Menge an Biomasse benötigt wurden.

Nach Testende wurden den Fischen Gewebe und Organe entnommen. Die Organe wurden histopathologisch in Rahmen einer Masterarbeit untersucht (Thiemann, 2015). Auch wurden ein ausgewähltes Set an Biomarkern im angeschlossenen EcolImpact Projekt „Wirkungsorientierte Gewässerüberwachung: Biomonitoring mit Forellen“ evaluiert. Verwendet wurden Biomarker, welche an der oxidativen Stress, der Biotransformation, der generellen Stressantwort, der Immunregulierung, der endokrinen Disruption und Schwermetallbelastung beteiligt sind.

8.2.3 Toxizitätsparameter

Die in den Biotests gemessenen Parameter wie Rezeptoraktivität, Zellzahl und Zellvitalität werden als Endpunkte bezeichnet. Toxizitätsparameter, die mit Hilfe statistischer oder mathematischer Methoden berechnet werden, dienen dazu, die Toxizität für die jeweiligen Endpunkte auszudrücken. Folgende Toxizitätsparameter können für Biotests mit gängigen Programmen wie Microsoft Excel oder einem Statistikprogramm (z.B. GraphPad Prism) berechnet werden (Abbildung 66):

EC_x

Die EC_x ist die Konzentration (oder % der Probe), bei der x % (z.B. 10, 20 oder 50 %) des maximal induzierbaren Effekts erreicht werden (z.B. Hemmung der Reproduktion). Der EC₅₀ wird eher für akute Tests, der EC₁₀ für chronische Testendpunkte verwendet. Die Berechnung erfolgt mit Hilfe einer Regressionsanalyse (Abbildung 66 A).

Je niedriger der EC_x -Wert, d.h. je niedriger die ermittelte Konzentration bzw. die Verdünnung ist, bei der x % Effekt auftritt, desto toxischer ist die untersuchte Substanz oder Probe.

NOEC

Die NOEC (*No Observed Effect Concentration*) ist die höchste getestete Konzentration, die noch keinen statistisch signifikanten Effekt im Vergleich zur Kontrolle bewirkt. Dieser Parameter wird vor allem für chronische Testendpunkte verwendet (Abbildung 66 A).

LOEC

Die LOEC (*Lowest Observed Effect Concentration*) ist die niedrigste getestete Konzentration die einen statistisch signifikanten Effekt im Vergleich zur Kontrolle hervorruft (Abbildung 66 A).

TEQ/BEQ

Die toxische Äquivalenzkonzentration (TEQ) (je nach Testendpunkt auch bioanalytische Äquivalenzkonzentration (BEQ) genannt (Escher et al. 2015)) ist definiert als jene Konzentration einer Referenzsubstanz, die den gleichen Effekt wie die Umweltprobe hat (z.B. (Escher et al. 2008)). Die Referenzsubstanzen variieren je nach gemessenem spezifischen Endpunkt. Somit kann eine (toxische) Potenz (oder Toxizitätsmenge) einer Mischung als Konzentration einer Referenzsubstanz ausgedrückt werden (Abbildung 66 B). TEQs werden bei toxischen Wirkungen wie Wachstums-, Photosynthese- oder Lumineszenzhemmung verwendet, wohingegen BEQs bei allen weiteren Wirkungen wie z.B. Rezeptorbindung ermittelt werden. Je höher der TEQ- bzw. BEQ-Wert, desto toxischer ist die untersuchte Probe.

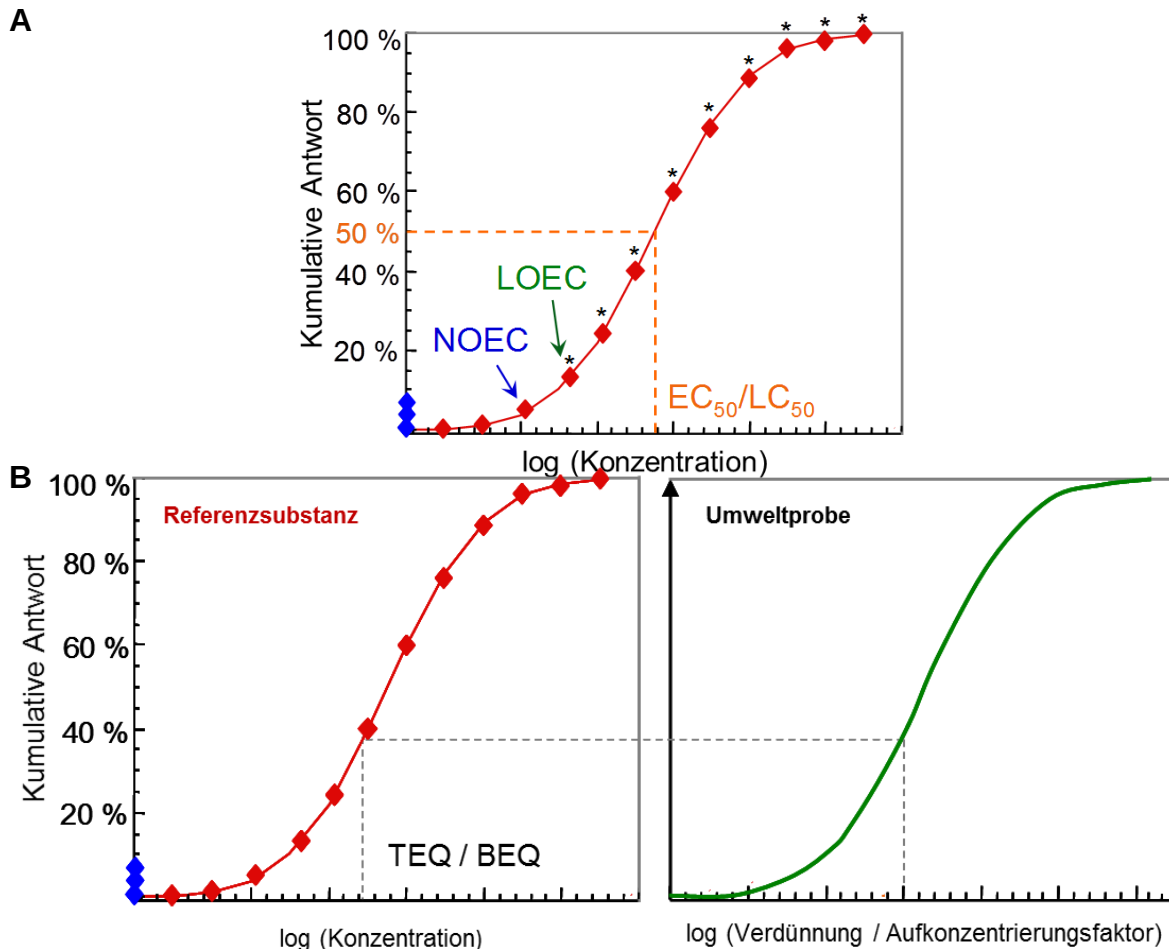


Abbildung 66 Beispiel einer Dosis-Wirkungsbeziehung mit den Toxizitätsparametern NOEC, LOEC und EC₅₀. ◇ Kontrolle, ◇ Behandlung, * signifikante Unterschiede zur Kontrolle (Abbildung 66 A). Abbildung 66 B zeigt die Ableitung von Toxizitäts-Äquivalenzkonzentrationen (TEQs) bzw. bioanalytischen Äquivalenzkonzentrationen (BEQ) durch den Vergleich der Effektkonzentrationen einer Umweltprobe mit jener einer Referenzsubstanz, z.B. Diuron. Die TEQ bzw. BEQ ist definiert als jene Konzentration der Referenzsubstanz, die den gleichen Effekt hat wie die Umweltprobe. NOEC No observed effect concentration, LOEC lowest observed effect concentration, EC Effektkonzentration, LC Lethale Konzentration.

8.2.4 Change Index zur Bewertung der Effizienz verschiedener Reinigungsstufen

Der Vergleich der Biotests wurde analog zum Projekt "Strategie Micropoll" durchgeführt (Kienle et al. 2011). Zunächst wird hierfür die Berechnung eines sogenannten *Change Index* zum Vergleich der Biotests beschrieben.

Um die Effizienz der verschiedenen Reinigungsstufen zu evaluieren, wurden die Ergebnisse der Biotests mit Hilfe eines sogenannten *Change Index* (CI) verglichen. Dieser Index wurde von Ratte und Ratte (2009) entwickelt, um verschiedene Biotests mit Rohabwasserproben oder aufkonzentrierten Proben besser vergleichen zu können. Der Change-Index beschreibt die relative Veränderung in der Toxizität nach einzelnen

Reinigungsstufen. So können Tests mit und ohne Probenanreicherung und somit auch *in vitro*- und *in vivo*- Biotests direkt miteinander verglichen werden.

Der CI wird analog zur Eliminationseffizienz folgendermassen berechnet:

Gleichung 6 $CI = \frac{EC_x\text{- oder NOEC oder LOEC-Werte nach Reinigungsstufe}}{EC_x\text{- oder NOEC oder LOEC-Werte vor Reinigungsstufe}}$

Gleichung 7 $CI = \left(\frac{BEQ\text{ nach Reinigungsstufe}}{BEQ\text{ vor Reinigungsstufe}} \right)^{-1}$

Gleichung 6 wird für EC_x -, NOEC- oder LOEC-Werte verwendet. Hier gilt: Je höher der jeweilige EC_x - oder NOEC-/ LOEC-Wert ist, desto stärker nimmt die Toxizität der Probe ab. Je höher der CI, desto stärker die Reduktion der Toxizität durch die Reinigungsstufe.

Gleichung 7 wird für bioanalytische Äquivalenz-Konzentrationen (BEQ) verwendet. Die BEQ ist die Konzentration einer Referenzsubstanz, die den gleichen Effekt hat wie die Umweltprobe. Für BEQs gilt: Je höher die BEQ ist, desto wirksamer / toxischer ist die Substanz oder Umweltprobe. Mit abnehmender Wirkung nimmt somit auch die BEQ ab. Je höher CIBEQ, desto stärker die Reduktion der Toxizität durch die Reinigungsstufe.

Zusammenfassend zeigen die CIs für die Toxizitätsparameter EC_x und BEQ und für signifikant unterschiedliche Werte zur Kontrolle:

Change Index CI > 1 abnehmende Toxizität

Change Index CI ~1 gleichbleibende Toxizität (Bereich: $0.75 < CI < 1.25$)

Change Index CI < 1 zunehmende Toxizität

Eine Abweichung von gleich oder mehr als 25% vom $CI = 1$, z.B. $CI \geq 1.25$ oder $CI \leq 0.75$, wurde jeweils als signifikante Verringerung oder Erhöhung der Toxizität durch eine bestimmte Behandlungsstufe gewertet. Dieses relative hohe Toleranzniveau wurde gewählt, um die Variabilität der Biotests in die Beurteilung einzubeziehen.

Um die Ergebnisse der Biotests zu vergleichen, wurden die folgenden CIs berechnet:

$CI_{NKB/VKB}$	Auswirkung biologische Behandlung
$CI_{OZ/NKB}$	Auswirkung Ozonung
$CI_{SF/NKB}$	Auswirkung Ozonung + Sandfilter
$CI_{GAK2/NKB}$	Auswirkung Ozonung + GAK-Filtration 2
$CI_{GAK3/NKB}$	Auswirkung Ozonung + GAK-Filtration 3
$CI_{FB/NKB}$	Auswirkung Ozonung + Festbett
$CI_{WB/NKB}$	Auswirkung Ozonung + Wirbelbett

Zusätzlich wurden die fünf Nachbehandlungen separat beurteilt:

$CI_{SF/OZ}$	Auswirkung Sandfilter
$CI_{GAK2/OZ}$	Auswirkung GAK-Filtration 2
$CI_{GA3/OZ}$	Auswirkung GAK-Filtration 3

CI_{FB/OZ} Auswirkung Festbett

CI_{WB/OZ} Auswirkung Wirbelbett

Für die zwei *in vivo*-Biotests, die im Durchfluss auf der Kläranlage durchgeführt wurden (mit Glanzwürmern und Regenbogenforellen) konnten keine Toxizitätsparameter berechnet werden, da die Wasserproben nicht als Verdünnungsreihen getestet wurden. Für diese Tests wurde zum einen die Daten (z.B. Anzahl geschlüpfter Fische) statistisch mit einer Varianzanalyse (ANOVA) gefolgt von einem Dunnett's-Test (Graph Pad Prism) verglichen. Zusätzlich wurde der CI berechnet, bei dem ein Toleranzniveau von 25% überschritten werden musste um als Abweichung zu gelten.

8.3 Ergebnisse und Diskussion

In diesem Abschnitt soll nur ein kurzer Überblick über die Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen gegeben werden. Ein ausführlicher Bericht über die eingesetzten Biotests mit Methoden, Ergebnissen ist unter Kienle et al. 2016 (*in prep.*) auf der Seite des Oekotoxizentrums zu finden.

8.3.1 *In vitro*- und *in vivo*-Biotests im Labor

Ames Test

Im Ames-Test wurde in den nativen Abwasserproben keine Mutagenität nachgewiesen. Bei 20fach aufkonzentrierten Abwasserproben traten vereinzelt Mutagenität oder mögliche Mutagenität auf:

Der Ames-Test in der ersten Messkampagne zeigte nach der Ozonung mit dem Bakterienstamm TA100-S9 (ohne metabolische Aktivierung durch den S9 Mix) Mutagenität, sowie mit dem Bakterienstamm TA98 –S9 eine mögliche Mutagenität an. Auch konnte in der ersten Messkampagne nach Sandfilter mit dem Bakterienstamm TA98 –S9 sowie mit dem TA100-S9 mögliche Mutagenität nachgewiesen werden. In allen weiteren Nachbehandlungen der ersten Messkampagne wurde keine Mutagenität mehr detektiert, daher muss eine Elimination des Mutagenen Potentials in diesen Nachbehandlungen stattgefunden haben. In den weiteren Messkampagnen trat keine Mutagenität nach der Ozonung und den anderen Nachbehandlungen auf. Da in der Mehrheit der Messkampagnen (≥ 2) kein Effekt nachgewiesen wurde, wird in Tabelle 6 kein CI angegeben.

In der dritten Messkampagne traten in der Abwasserprobe alleinstehend nach dem Sandfilter mit dem Bakterienstamm TA98–S9 Mutagenität und mit dem TA98 +S9 mögliche Mutagenität auf. Da weder in der Ozonung, noch in den Nachbehandlungen Mutagenität nachgewiesen werden konnte, ist dieser Effekt auf den Sandfilter beschränkt. Beim CL ist in Tabelle 6 für den Sandfilter ein variables Ergebnis angegeben, da das mutagene Potential während der drei Messkampagnen variierte.

Leuchtbakterientest

Die Proben aus dem Vorklärbecken bewirkten im Leuchtbakterientest eine Toxizität mit Werten von 20.1 ± 9.4 mg Basis-TEQ/l. Durch die Nachklärung wurde die nicht

spezifische Bakterientoxizität deutlich verringert, um $94 \pm 5 \%$ auf 1 ± 0.4 mg Basis-TEQ/L. Die verbleibende Toxizität wurde durch die Ozonung um weitere $66 \pm 11 \%$ auf 0.3 ± 0.24 mg Basis-TEQ/L reduziert. Über alle drei Messkampagnen gemittelt gab es keine signifikanten Unterschiede zwischen Ozonung und den verschiedenen Nachbehandlungen, denn die nicht spezifische Toxizität variierte zwischen den 3 Messkampagnen bei Sandfilter, Festbett und Wirbelbett stark.

Grünalgentest

Photosystem II-hemmende Wirkung: Im Vorklärbecken (VKB) wurde bei den drei Messkampagnen im Mittel eine Diuron-Äquivalenz-Konzentration (DEQ) von 165 ± 110 ng/l gemessen, nach der biologischen Reinigung (NKB) waren noch 58 ± 15 ng DEQ/l vorhanden und somit $55 \pm 22 \%$ der Photosystem II-hemmenden Wirkung entfernt. Durch Ozonung wurde die, nach der biologischen Reinigung verbleibende, Photosystem II-hemmende Wirkung um weitere $80 \pm 8 \%$, auf 12 ± 8 ng DEQ/l, reduziert. Die Nachbehandlungen mit der GAK-Filtration 2, der mit relativ frischer Kohle betrieben wurde, reduzierte die Wirkung um weitere $66 \pm 8 \%$ (auf 3.7 ± 1.7 ng DEQ/l). Allerdings war die Hemmung der Photosynthese in dieser Behandlung sehr gering ($5 - 13 \%$). Daher ist eine zuverlässige Bestimmung der DEQ-Werte nicht möglich, da sie auf stark extrapolierten Werten beruhen.

Die Photosystem II-hemmende Wirkung der weiteren Nachbehandlungen im Vergleich zur Ozonung war nicht signifikant verändert. Dabei bewirkte der granulierten Aktivkohlefilter 3 (GAK-Filtration 3), der mit vorbeladener Kohle betrieben wurde, eine weitere, statistisch jedoch nicht signifikante Verringerung der DEQ-Werte.

Wachstumshemmung: Das Wachstum der Algen war im Abwasser des ARA-Zulauf stark gehemmt mit einer mittleren Basis-Toxizitätsäquivalenz-Konzentration (Basis-TEQ) von 39.6 ± 26.7 mg/L. Durch die biologische Reinigung wurde diese Hemmung bereits deutlich reduziert, um $85 \pm 8 \%$ auf 4.5 ± 2.7 mg Basis-TEQ/l reduziert. Die Ozonung verringerte die verbleibende Basistoxizität um weitere $73 \pm 4 \%$ (auf 1.0 ± 0.9 mg Basis-TEQ/L). Jedoch können in diesem Fall die Basis-TEQ-Werte nicht zuverlässig bestimmt werden. Denn vor allem in der zweiten Messkampagne variierte die Hemmung des Wachstums in den einzelnen Replikaten der erweiterten Reinigungsstufen stark.

Die Wachstum hemmende Wirkung nach den Nachbehandlungen war im Vergleich zur Ozonung nicht signifikant verändert. Extrapolierte Basis-TEQ-Werte der Nachbehandlung lagen zwischen 0.00 und 1.98 mg/l.

Reproduktionstest mit Wasserflöhen

Die untersuchten Abwässer wirkten sich nicht negativ auf das Überleben der adulten Wasserflöhe aus. Jedoch war in der zweiten Messkampagne die Fortpflanzungsfähigkeit (Anzahl der Nachkommen) der Wasserflöhe nach einigen Reinigungsstufen leicht beeinträchtigt. Nach der Anwendung eines zusätzlichen cut-off Kriteriums bei 80 % Fortpflanzungshemmung (was die natürliche Variabilität in der Fortpflanzung der Kontrollen berücksichtigt), beeinträchtigte das Abwasser nach Ozonung, Sandfilter, GAK-Filtration 3 und Festbett die Fortpflanzung von 20 % der Testorganismen (EC_{20}) bei

einem Abwasseranteil von 71, 81, 67 und 75 %. Alle weiteren Abwasserproben hatten keinen reproduktionshemmenden Effekt. Da in der Mehrheit der Messkampagnen (> 2) keine Effekt nachgewiesen wurde, und zudem in der zweiten Messkampagne nur leichte Beeinträchtigungen der Fortpflanzungsfähigkeit detektiert wurde, ist beim Reproduktionstest mit Wasserflöhen in Tabelle 6 ein gleichbleibender CI angegeben.

Überblick der *in vitro*- und der *in vivo*-Biotests im Labor

Die folgenden Tabellen (Tabelle 5 und Tabelle 6) geben einen Überblick über die *in vitro* und *in vivo* Biotestergebnisse, dargestellt mit Hilfe des Change Index. Detaillierte Ergebnisse für jeden Toxizitätsparameter, die Change-Indizes und die Eliminationseffizienzen können in Kienle et al. 2016 (in prep.) gefunden werden.

Tabelle 5 zeigt die Gesamtveränderung über verschiedene Reinigungsstufen (inklusive kombinierter Reinigungsstufen) der *in vitro*- und *in vivo*-Biotests im Labor basierend auf Change-Indices.

Tabelle 6 zeigt die Veränderungen der einzelnen Nachbehandlungen in *in vitro* und *in vivo*-Biotests im Labor basierend auf Change Indices (CI).

Insgesamt zeigen sich mit den *in vitro* Biotests im Labor geringfügige Unterschiede in der Nachbehandlungen:

Der **Sandfilter** erbrachte keine zusätzliche Reinigungsleistung. Bei der Hemmung der Photosynthese im Algentest und beim Reproduktionstest mit Wasserflöhen bleiben die Effekte auf dem gleichen Niveau. Im Biotest mit Leuchtbakterien, beim Wachstumstest mit Algen und beim Ames Mutagenitätstest (TA98-S9) variieren die Ergebnisse je nach Messkampagne.

Der **frisch beladene granulierte Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2)** zeigte mit dem Change Index eine Verbesserung in der Auswirkung des Abwassers in zwei Biotests an (Leuchtbakterien und Hemmung der Photosynthese im Grünalgentest). Beim Reproduktionstest mit Wasserflöhen zeigten sich keine Veränderungen. Die Wachstumshemmung der Algen ergaben variable Ergebnisse abhängig von der Messkampagne. Da die frische granulierte Aktivkohle bei verschiedenen Biotests eine Verbesserung erbrachte, wird diese als effizienteste Nachbehandlung eingestuft.

Der **beladene granulierte Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 3)** wies mit dem Change Index eine Verbesserung der Auswirkung bei der Photosynthesehemmung im Algentest auf. Zwei Biotests zeigten keine Veränderung (Leuchtbakterien und Wasserflöhe) und einer variable Ergebnisse (Allgemeine Toxizität der Algen) zwischen einzelnen Messkampagnen an. Damit gehört der beladene Aktivkohlefilter zu den effizienteren Nachbehandlungen.

Das **Festbett** zeigte in den Tests mit Algen und Wasserflöhen keine effektbasierte Veränderung an. Der Biotest mit Leuchtbakterien wies variable Ergebnisse innerhalb der 3 Messkampagnen auf.

Die Abwasserbehandlung im **Wirbelbett** zeigte bei zwei Biotests (herbizide Wirkung im Algentest und Reproduktion bei den Wasserflöhen) keine Veränderung in den

Auswirkungen des Abwassers. Die Ergebnisse variierten beim Test mit den Leuchtbakterien und bei der allgemeinen Toxizität beim Algentest abhängig von der Messkampagne.

Tabelle 5 Change Indices (CI) für in vitro- und in vivo-Biotests der kombinierten Reinigungsstufen. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte in der Mehrzahl der Messkampagnen (≥ 2). Ausgestrichene Felder bedeuten, dass keine Proben aus dem Vorklärbecken bzw. dem Nachklärbecken gemessen wurden und daher die Wirkung der biologischen Behandlung nicht untersucht werden konnte.

Biotest	Effektparameter		Auswirkung Biologische Behandlung ($CI_{NKB/VKB}$)	Auswirkung Ozonung ($CI_{OZ/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + SF ($CI_{SF/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + GAK2 ($CI_{GAK2/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + GAK3 ($CI_{GAK3/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + Festbett ($CI_{FB/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + Wirbelbett ($CI_{WB/NKB}$)
Ames-Test	Mutagenität	TA100-9							
	(Anzahl rückmutierter Bakterien-Kolonien)	TA100+S9							
	(20fach aufkonzentrierte Proben)	TA89-S9							
		TA98+S9							
Leuchtbakterien- test	Lumineszenzhemmung (Basistoxizitäts- Äquivalente, mg/L)		21	2.9	3.1	4.3	3.5	2.7	2.8
Grünalgen	Hemmung der Photosynthese (Diuron- Äquivalente, ng/L)		2.9	4.8	3.8	15	7.7	5.2	4.4
	Wachstumshemmung (Basistoxizitäts- Äquivalente, mg/L)		8.8	4.5	5.3	5.9	4.9	4.9	4.7
Wasserflöhe	Nachkommenzahl (EC_{20})			0.9	0.9	1	1.2	0.8	0.9

Tabelle 6 Change Indices (CI) für in *vitro*- und in *vivo*-Biotests der Nachbehandlungen. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte in der Mehrzahl der Messkampagnen (≥ 2). Var. und # bezeichnen variierende Ergebnisse zwischen verschiedenen Messkampagnen (in grau). * bezeichnet Ergebnisse die nicht numerisch belegt werden können, da sie unterhalb der Mutagenitätsgrenze liegen.

Biotest	Substanzklasse (Effektparameter)		Auswirkung Sandfilter ($CI_{SF/OZ}$)	Auswirkung GAK2 ($CI_{GAK2/OZ}$)	Auswirkung GAK3 ($CI_{GAK3/OZ}$)	Auswirkung Festbett ($CI_{FB/OZ}$)	Auswirkung Wirbelbett ($CI_{WB/OZ}$)
Ames-Test	Mutagenität (Anzahl rückmutierter Bakterien-Kolonien) (20fach aufkonzentrierte Proben)	TA100-9	*	*	*	*	*
		TA100+S9	*	*	*	*	*
		TA89-S9	var. #	*	*	*	*
		TA98+S9	*	*	*	*	*
Leuchtbakterien- test	Lumineszenzhemmung (Basistoxizitäts- Äquivalente, mg/L)		1.1 [#]	1.5 ^a	1.2	0.9 [#]	1.0 [#]
Grünalgen	Hemmung der Photosynthese (Diuron- Äquivalente, ng/L)		0.8	3.2	1.6 ^a	1.1	0.9
	Wachstumshemmung (Basistoxizitäts- Äquivalente, mg/L)		1.2 [#]	1.3 [#]	1.1 [#]	1.1	1.1 [#]
Wasserflöhe	Nachkommenzahl (EC_{20})		1.0	1.1	1.0	1.0	1.0

^a Im Change Index wird eine Verbesserung errechnet, bei der statistischen Auswertung mit ANOVA konnte aber aufgrund der hohen Variabilität der Daten keine Signifikanz ermittelt werden.

8.3.2 *In vivo*-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut

Fortpflanzungstest mit Glanzwürmern

Im Fortpflanzungstest mit Glanzwürmern traten keine signifikanten Unterschiede weder in der Anzahl noch in der Biomasse der Würmer zwischen Ozonung und den verschiedenen Nachbehandlungen auf, ebenso wenig wie zur Kontrolle (d.h. einem künstlich aus deionisiertem Wasser hergestellten Kontrollmedium).

Fish early life stage toxicity-Test mit Regenbogenforellen (64 Tage)

Während der von der OECD Richtlinie 210 (OECD 1992) vorgeschlagenen Testdauer (64 Tage nach Schlupf) wurden die Validitätskriterien erfüllt. Der FELST mit den Regenbogenforellen wurde auf der ARA Neugut jedoch bis zu 96 Tagen weitergeführt, da für die Biomarker-Untersuchungen und die Histopathologie eine grössere Menge an Biomasse benötigt wurden. In diesem Zeitraum, von Tag 65 bis 96, traten vermehrt Unterschreitungen des Validitätskriteriums Sauerstoffsättigung auf.

Deshalb wurde entschieden dass die möglichen Endpunkte wie Überleben im FELST bereits nach 64 Tagen, also nach Ende der von der OECD empfohlenen Testdauer evaluiert wurden. Denn bei der verlängerten Expositionsdauer von 96 Tagen ist nicht auszuschliessen, dass die geringeren Sauerstoffkonzentrationen einen Einfluss auf die Überlebensrate der Regenbogenforellen hatte.

Beim Endpunkt *Schlupf* der Fische aus den Eiern traten weder zwischen den untersuchten Abwässern noch im Vergleich mit der Kontrolle statistisch signifikanten Unterschiede auf.

Nach 64 Tagen, am Ende der von der OECD vorgeschlagenen Testdauer, konnte für keine der getesteten Abwässer bei den Endpunkten gesamte *Überlebensrate*, *Überlebensrate vor Schlupf* noch für die *Überlebensrate nach Schlupf* sowie dem *Aufschwimmen* eine signifikante Veränderung festgestellt werden.

Nach Testende wurden die *Länge* und das *Gewicht* der Fische gemessen. Die Exposition der frühen Lebensstadien gegenüber den unterschiedlich behandelten Abwässern hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Länge oder das Gewicht.

Untersuchung von subletalen Effekten in Regenbogenforellen mittels Biomarker

Von den Regenbogenforellen auf der ARA Neugut wurden nach Testende Organe und Gewebe entnommen. Die Ergebnisse der Biomarker Untersuchung müssen mit Vorsicht interpretiert werden, da ein Einfluss der auftretenden geringen Sauerstoffsättigungen nicht auszuschliessen ist.

Histopathologie

Damit wurde in einer Masterarbeit von Christina Thiemann der Histopathologische Zustand der Leber bestimmt (Thiemann, 2015). Bei der semi-quantitativen Auswertung zeigte die Kontrolle den besten Zustand des Lebergewebes an. Der Gewebestatus aus der frisch beladene Aktivkohle (GAK-Filtration 2) lag beinahe auf dem Status der Kontrolle. Die Leber war histopathologisch nach Ozonung in einem signifikant schlechteren Zustand als in den Kontrollen (Thiemann, 2015). Im frischen granulierten Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2) trat eine signifikante Verbesserung des Gewebestandes im Vergleich zur Ozonung auf (Abbildung 67).

Das bedeutet, dass die histopathologischen Auswirkungen, die durch das Abwasser nach der Ozonung verursacht wurden, mit dem frischen granulierten Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2) wieder eliminiert werden konnten. Zwischen der Ozonung und den anderen nachgeschalteten Abwasserbehandlungen konnten keine signifikanten Unterschiede nachgewiesen werden. Dadurch können keine Vergleiche über deren Eliminationsleistung angestellt werden.

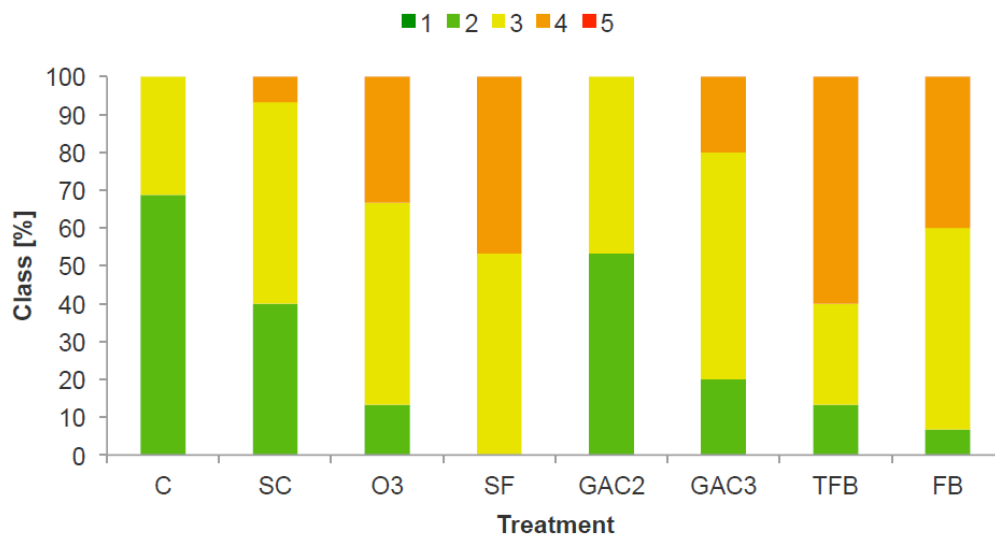


Abbildung 67 Semi-quantitative Auswertung der histopathologischen Leberveränderungen mit Regenbogenforellen. Gewebeklassen: 1 = Kontroll-Status, 2 = Zwischenstadium, 3 = Reaktionsstadium, 4 = Zwischenstadium, 5 = Stadium der Zerstörung. Gewebeklasse 1 und 5 kamen bei diesem Versuch nicht vor. C = künstlich aus de-ionisiertem Wasser hergestelltes Kontrollmedium, SC = NKB: Nachklärbecken, O3 = OZ: Ozonung, SF: Sandfilter, GAC2 = GAK-Filtration 2: Granulierte Aktivkohle (frisch), GAC 3 = GAK-Filtration 3: vorbeladene GAK, TFB = WB: Wirbelbett, FB: Festbett.

Genexpression

Auch wurden von den entnommenen Organen ein ausgewähltes Set an Biomarkern (ausgewählte Gene, deren Expression gemessen wurde) im angeschlossenen EcolImpact Projekt „Wirkungsorientierte Gewässerüberwachung: Biomonitoring mit Forellen“ untersucht. Diese Biomarker sind an Reaktionen in Verbindung mit oxidativen

Stress, der Biotransformation, der generellen Stressantwort, der Immunregulierung, der endokrinen Disruption und Schwermetallbelastung beteiligt.

In der Hauptkomponentenanalyse (Abbildung 68) wurde das Verhalten aller getesteten Biomarker der verschiedenen Reinigungsstufen integriert und durch die Lage und Distanz zueinander ausgedrückt. Das Nachklärbecken war am weitesten von der Lage der Kontrolle entfernt, auch die Ozonung lag deutlich abseits. Bei den unterschiedlichen Nachbehandlungen lag die frische partikuläre Aktivkohle und das Festbett am nächsten zur Kontrolle. Anhand der Biomarker kann ein Trend erkannt werden, dass die frische granulierten Aktivkohle (GAK-Filtration 2) und das Festbett effektive Nachbehandlungen darstellten.

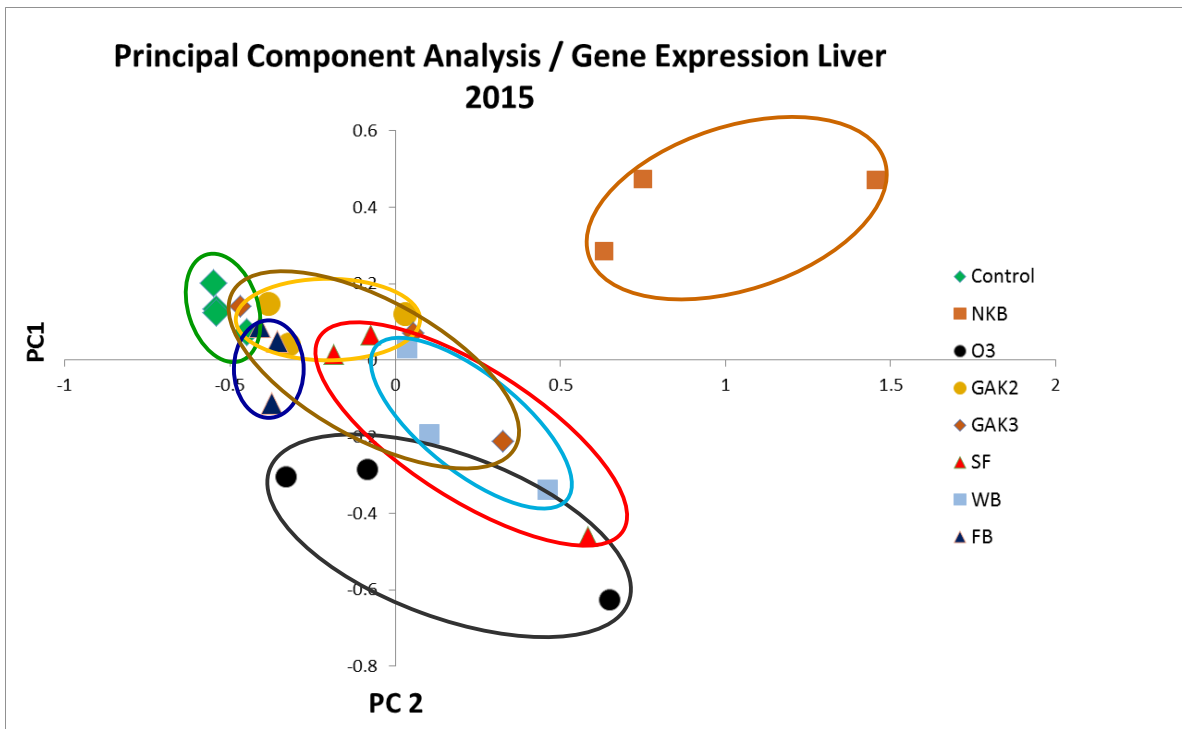


Abbildung 68 Hauptkomponentenanalyse aller getesteten Biomarker in Regenbogenforellen auf der ARA Neugut. NKB: Nachklärbecken, O3: Ozonung, SF: Sandfilter, GAK-Filtration 2: Granulierte Aktivkohle (frisch), GAK-Filtration 3: vorbeladene GAK, WB: Wirbelbett, FB: Festbett. n Kontrolle = 4, n Behandlung = 3. Umso näher die Daten liegen umso ähnlicher verhalten sich die Biomarker in den Behandlungen.

Überblick *in vivo*-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut

Tabelle 7 zeigt die Gesamtveränderungen über verschiedene Reinigungsstufen (inklusive kombinierter Reinigungsstufen) in dem *in vivo*-Biotests basierend auf Change Indices (CIs).

Tabelle 8 zeigt die Veränderungen der einzelnen Nachbehandlungen in dem *in vivo*-Biotests basierend auf Change Indices (CIs).

Tabelle 7 Change Indices (CI) der kombinierten Reinigungsstufen für in vivo-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte. Ausgestrichene Felder bedeuten, dass keine Proben aus dem Vorklärbecken gemessen wurden und daher die Wirkung der biologischen Behandlung nicht untersucht werden konnte

Testorganismus	Effektparameter	Auswirkung Biologische Behandlung ($CI_{NKB/VKB}$)	Auswirkung Ozonung ($CI_{OZ/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + SF ($CI_{SF/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + GAK2 ($CI_{GAK2/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + GAK3 ($CI_{GAK3/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + Festbett ($CI_{FB/NKB}$)	Auswirkung Ozonung + Wirbelbett ($CI_{WB/NKB}$)
Glanzwurm	Anzahl Würmer		1.2	1.2	1.1	1.0	1.3	1.2
	Biomasse Würmer		1.1	1.0	1.2	0.9	1.2	1.1
Regenbogen- forelle	Gesamtüberlebens- rate d 64		0.9	1.1	1.0	1.0	0.9	0.9
	Überleben der Embryonen		0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Schlupf		0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Überleben nach Schlupf d 64		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Aufschwimmen		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Frischgewicht der Larven bei Testende		1.0	1.0	1.1	1.0	1.0	1.1
	Standard-Länge der Larven bei Testende		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Gesamt-Länge der Larven bei Testende		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Tabelle 8 Change Indices (CI) der Nachbehandlungen für in vivo-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte

Testorganismus	Effektparameter	Auswirkung Sandfilter	Auswirkung GAK2	Auswirkung GAK3	Auswirkung Festbett	Auswirkung Wirbelbett
		(CI _{SF/OZ})	(CI _{GAK2/OZ})	(CI _{GAK3/OZ})	(CI _{FB/OZ})	(CI _{WB/OZ})
Glanzwurm	Anzahl Würmer	1.0	0.9	0.8	1.1	1.0
	Biomasse Würmer	0.9	1.0	1.1	1.1	1.0
Regenbogenforelle	Gesamtüberlebensrate d 64	1.2	1.1	1.1	1.0	1.0
	Überleben der Embryonen	1.2	1.1	1.2	1.1	1.1
	Schlupf	1.1	1.1	1.1	1.0	1.0
	Überleben nach Schlupf d 64	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
	Aufschwimmen	1.1	1.0	1.0	1.0	1.0
	Frischgewicht der Larven bei Testende	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Standard-Länge der Larven bei Testende	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Gesamt-Länge der Larven bei Testende	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

Im Glanzwurm Test konnte für die beiden beobachteten Endpunkte keine Auswirkungen der Nachbehandlungen nachgewiesen werden.

Im *fish early life stage toxicity*-Test mit Regenbogenforellen konnten für alle 8 direkt beobachteten Endpunkte (64 Tage) keine Auswirkungen der Nachbehandlungen nachgewiesen werden. Nur die zusätzlichen Biomarker, die histopathologischen und Genexpressionsuntersuchung bei den Regenbogenforellen, ermöglichten einen Vergleich der Nachbehandlungen. Die Daten der Biomarker sind für einen Vergleich im CI nicht geeignet. Eine statistische Auswertung zeigte eine deutliche Verbesserung durch die frische granuliert Aktivkohle (GAK-Filtration 2). Bei der Genexpression zeigte auch das Festbett eine verbessernde Wirkung auf (diese könnte auf das massenhafte Auftreten von Schnecken zurückzuführen sein). Die anderen nachgeschalteten Abwasserbehandlungen zeigten kein Verbesserungspotential auf.

8.4 Zusammenfassung und Gesamtbetrachtung Arbeitspaket 3

Insgesamt konnte mit verschiedenen ökotoxikologischen Biotests (Leuchtbakterientest, Grünalgentests, Genexpressionsuntersuchungen des *fish early life stage toxicity*-Test mit Regenbogenforellen) die Leistungsfähigkeit der erweiterten Abwasserbehandlung Ozonung an der ARA Neugut in Dübendorf gut überprüft werden. Es ist eindeutig, dass die Ozonung die Toxizität des biologisch gereinigten Abwassers effizient verringerte.

Eine Fragestellung war ob im Abwasser der ARA Neugut durch die Ozonung mutagenes Potential entsteht: Beim Ames Test konnte in keiner nativen Abwasserprobe Mutagenität nachgewiesen werden.

Nach 20-facher Aufkonzentrierung wurde in der ersten der drei durchgeführten Messkampagnen nach Ozonung Mutagenität nachgewiesen. Im nachgeschalteten Sandfilter verblieb noch ein Hinweis auf Mutagenität, aber in allen anderen Nachbehandlungen konnte keine Mutagenität mehr detektiert werden. Daher hat eine Elimination des mutagenen Potentials in diesen Nachbehandlungen stattgefunden. Da das Auftreten der Mutagenität nach Ozonung nur bei einer Messkampagne auftrat, ist jedoch keine abschliessende Aussage möglich (was sich im Fehlen eines CI Wertes in Tabelle 6 widerspiegelt).

In den anderen Messkampagnen konnte mit einer Ausnahme keine Mutagenität detektiert werden: Es trat bei einer Probe nach dem Sandfilter (20-fach aufkonzentriert, dritten Messkampagne) alleinstehend Mutagenität auf. Das einmalige, aber klare Signal für Mutagenität im Sandfilter kann mit den verfügbaren analytischen Daten nicht erklärt werden.

Es wurden verschiedene Nachbehandlungen wie Sandfilter, granuliert Aktivkohlefilter, Wirbel- und Festbett-Behandlungen im Anschluss an die Ozonung eingesetzt und verglichen.

Es konnte anhand einiger Biotests (Grünalgen, Leuchtbakterien und sublethalen Biomarker des *fish early life stage toxicity*-Test mit Regenbogenforellen) gezeigt werden,

in welchen Fällen die zusätzlichen Nachbehandlungen die darüber hinaus verbleibende Resttoxizität des Abwassers reduzierten.

Die *in vitro* Biotests im Labor zeigen eine geringfügige ökotoxikologische Verbesserung des Abwassers in den zusätzlichen Nachbehandlungen mit granulierter Aktivkohle (GAK-Filtration 2 und GAK-Filtration 3) an. Dabei verringerte die frische granulierte Aktivkohle (GAK-Filtration 2) in zwei Biotests die Toxizität, wobei bei der beladenen granulierten Aktivkohle (GAK-Filtration 3) nur ein Biotest eine Verbesserung aufwies. Zwischen den anderen Nachbehandlungen (Sandfilter, Wirbelbett und Festbett) wurden keine Unterschiede detektiert.

Bei den *in vivo*-Biotests im Durchfluss auf der Kläranlage konnte nur bei den zusätzlichen sublethalen Endpunkten des fish early life stage toxicity-Test mit Regenbogenforellen, der Histopathologie und der Genexpression, eine Verbesserung der ökotoxikologischen Effekte bei den Nachbehandlungen gezeigt werden.

Bei der Histopathologie eliminierte die frische granulierte Aktivkohle (GAK-Filtration 2) die verbleibende Toxizität am besten. Zwischen den anderen Nachbehandlungen konnten keine Unterschiede in der Eliminationseffizienz nachgewiesen werden.

Die Genexpression der Fische nach dem frischen granulierten Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2) und dem Festbett waren den Fischen in der Kontrolle am ähnlichsten. Dies zeigt den Trend, dass diese beiden Nachbehandlungen am besten die ökotoxikologischen Effekte eliminieren.

Die Ergebnisse aller Biotests zusammenfassend erbrachte der frische Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 2) die höchste effektbasierte Verbesserung. Auch der beladene Aktivkohlefilter (GAK-Filtration 3) verbesserte geringfügig die Effekte.

Zwischen den weiteren Nachbehandlungen Sandfilter, Wirbelbett und Festbett traten keine Verbesserungen auf oder die Reihenfolge variierte je nach verwendetem Biotest (*in vitro* Biotests, Histopathologie und Genexpression). Deshalb kann letztendlich keine effektbasierte Unterscheidung zwischen diesen Nachbehandlungen getroffen werden.

9 Zusatzuntersuchungen im Rahmen von ReTREAT

Die Ozonung und biologische Nachbehandlung von zuvor biologisch gereinigten Abwasser hat einen Einfluss auf die mikrobiologische Zusammensetzung des gereinigten Abwassers. Zudem können die Behandlungen auch einen Effekt auf Antibiotika resistente Keime haben. Um diese Zusammenhänge näher zu beleuchten, wurden zusätzliche Untersuchungen durchgeführt.

Es wurde eine Bestandsaufnahme der mikrobiellen Belastung im Allgemeinen sowie der Pathogenbelastung im Speziellen der verschiedenen Behandlungsstufen durchgeführt. Zudem wurde das Verhalten Antibiotika resistenter Keime im Verlauf der Abwasserreinigung betrachtet.

9.1 Mikrobielle Dynamik in Ozonung und Nachbehandlung

Ziel war es durch eine regelmäßige Probennahme über einen Zeitraum von 2 Monaten einen Überblick der bakteriellen Abundanz zu bekommen mittels konventioneller Bestimmung der aeroben mesophilen Keime (AMK) im Vergleich mit moderner Durchflusszytometrie (FCM). Daraus sollte sich ein detaillierteres Verständnis der bakteriellen Dynamiken in der Anlage, sowie den nachgeschalteten Reinigungsstufen (diverse biologische Nachbehandlungen) ergeben.

Anhand der gesammelten Daten sollte die Effizienz der Hygienisierung durch Ozon beurteilt werden und ein erneuter bakterieller Aufwuchs nach den verschiedenen biologischen Nachbehandlungen (Aktivkohlefilter, Sandfilter, Festbett und Wirbelbett) quantifiziert werden. Dies anhand der Quantifizierung ausgewählter pathogener Keime.

Die Auswahl an Pathogenen erlaubt einen guten Überblick über potentielle Keime, die in der Kläranlage präsent und im gereinigten Abwasser ein gesundheitliches Risiko darstellen können. Je nach Mikroorganismus zeigt sich eine unterschiedliche Sensitivität bzw. Resistenz gegenüber Ozon sowie im Verhalten beim Wiederaufwuchs. So wurde im Projekt eine Auswahl von unterschiedlichen Arten vorgenommen, um eine gewisse Varianz abzudecken. Auch wenn in der vorliegenden Studie ausschliessliche Bakterien als Indikatoren herangezogen wurden, so umschliesst die mikrobielle Gemeinschaft im Abwasser auch Viren, Protozoen und Pilze, auf die im folgendem jedoch nicht weiter eingegangen wird.

Klassischer Weise werden *E. coli* und koliforme Mikroorganismen als Indikator verwendet, um eine fäkale Verunreinigung im geklärten Abwasser nachzuweisen oder auszuschliessen. Darüber hinaus sind *Bacillus* und *Vibrio* Vertreter, welche Toxine bilden können, häufig für Magen-Darm-Infektionen verantwortlich. Insbesondere *Vibrio parahaemolyticus* stellt mit seinen geringen Nährstoffansprüchen und vielen Virulenzfaktoren (die für eine Infektion des Menschen nötig sind) ein Keim der Risikogruppe 2 dar. Listerien sind omnipräsent, ca. 10 % aller Menschen scheiden diese kontinuierlich aus, dennoch können Infektionen gerade für Kinder und Personen mit geschwächtem Immunsystem eine ernste Gefahr darstellen. Ebenfalls stellt für immungeschwächte Personen *Staphylococcus aureus* eine Gefahr dar, bedingt durch eine

Vielzahl an Virulenzfaktoren und häufiger Multiresistenz gegenüber verschiedener Antibiotika.

9.1.1 Durchgeführte Probennahmen und Einzeluntersuchungen

Es wurde auf 24 Stunden Sammelproben zurückgegriffen. Um einen Aufwuchs, während der Lagerung der Probe bei 4°C, auszuschliessen, wurden zudem in unregelmässigen Abständen Stichproben zur Qualitätssicherung entnommen.

Durchflusszytometrie

Die Durchflusszytometrie stellt eine schnelle und akkurate Methode dar um die Gesamtzellzahl und differenzierter die Zahl der Zellmembran intakten Zellen zu bestimmen. Es wurden zwei Fluoreszenzfarbstoffe (SYBR Green I und Propidium Iodid) genutzt, die eine Diskriminierung zwischen intakten und geschädigten Zellen erlauben. In Detail wird das Vorgehen bei Vital et al. (2012) beschrieben. Alle Messungen wurden an einem Durchflusszytometer BD Accuri C6® (BD Accuri, San Jose, USA) durchgeführt (Prest et al. 2013). Die Daten wurden mit der entsprechenden Software BD Accuri C6® plus Software generiert und bearbeitet.

Aerobe mesophile Keime (AMK)

Die Quantifizierung der aeroben mesophilen Keime (AMK) erfolgte kulturbasiert auf „TC Compact Dry Plates“ (HyServe GmbH & co.KG, Uffing, Germany). Die Handhabung erfolgte laut Beschreibung und die Proben wurden 1:10 bis 1:100 in sterilem Wasser verdünnt und für 48 Stunden bei 30°C inkubiert.

E. coli, Enterokokken und Pseudomonaden (MPN – IDEXX-Testsystem)

An drei Terminen wurde eine Bestandsaufnahme von koliformen Keimen, Enterokokken (Indikatoren für fäkale Verunreinigungen) und Pseudomonaden mittels dem kommerziell erhältlichen IDEXX-Testsystem durchgeführt (IDEXX GmbH, Ludwigsburg, Deutschland). Die Handhabung erfolgte laut Protokoll und basierte auf der „most probable number“ Methode. Es wurde eine Verdünnung der Proben von 1:10 vorgenommen in sterilem Wasser.

Weitere potentielle Pathogene

Die spezifische Anreicherung potentieller Pathogene erfolgte in zwei Stufen. Zuerst wurde ein Volumen zwischen 20 und 100 mL steril filtriert (0.2 µm Porengrösse, Cellulose Acetatfilter, Sartorius AG, Göttingen, Deutschland) und anschliessend wurde der Filter auf selektiv für die einzelnen Erreger „Compact Dry Plates“ kultiviert. Spezifische Platten wurden für folgende Erreger eingesetzt: *Bacillus cereus*, *Vibrio parahaemolyticus*, *Listeria sp.* und *Staphylococcus aureus*.

Laborexperiment Ozonung

Für Vergleichsmessungen wurden analog in Zusammenarbeit mit den Untersuchungen zum Verhalten Antibiotika resistenter Keime (siehe Abschnitt 9.2) Laborversuche zur Ozonung durchgeführt. Als Ausgangsprobe diente Wasser des Nachklärbeckens, welchem in „Batch“ –Versuchen (filtriert sowie nicht filtriert) unterschiedliche Dosen an

Ozon zugegeben wurden. Im Anschluss wurde die Gesamtzellzahl (TCC/ ml), in Anzahl an zellintakten Zellen (ICC/ ml) mittels Durchflusszytometrie gemessen. Das Vorgehen im Detail kann separat angefragt werden und wird im Rahmen dieses Reports nicht weiter ausgeführt.

9.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Gesamt-Zellzahl sowie Anzahl der intakten Zellen

Die Membran intakten Zellzahlen waren über einen weiten Bereich stabil über die Zeit (Abbildung 69). Insbesondere die an die Ozonung nachgeschalteten Behandlungen (Quelltopf, GAK-Filtration 2, GAK-Filtration 3, Wirbelbett, Festbett) bewegten sich im Bereich von 5×10^5 bis 2×10^6 Zellen/ml und zeigten einen annähernd synchronen Verlauf.

Eine deutlich höhere Zellzahl wurde im Nachklärbecken detektiert sowie auch im Abfluss von GAK-Filtration 1, welcher mit nicht-ozoniertem Wasser (entspricht dem Wasser des Nachklärbeckens) beladen wurde. Aufgrund der niedrigeren Aussagekraft wird an dieser Stelle auf eine Abbildung der Gesamtzellzahl verzichtet. Diese lag im Vergleich zur intakten Zellzahl höher, folgte jedoch demselben Muster.

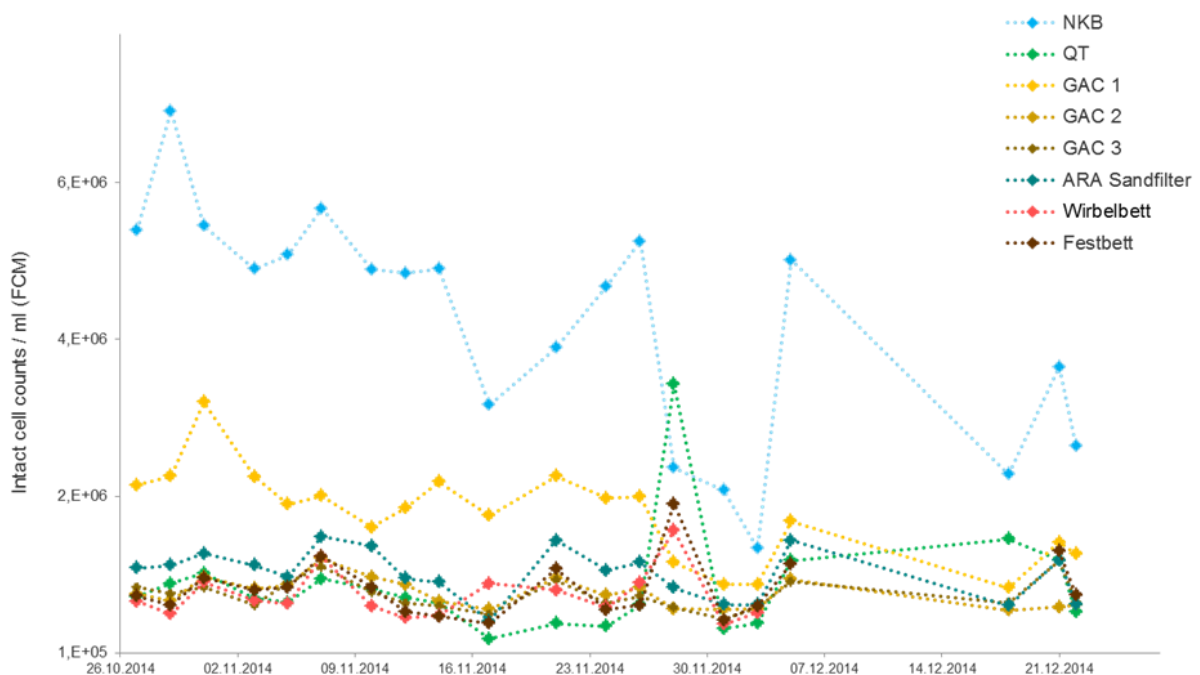


Abbildung 69 Konzentration der intakten Zellen an den verschiedenen Probenahmestellen über einen Zeitraum von 2 Monaten. Alle Messungen wurden mit dem BD Accuri C6 Durchflusszytometer durchgeführt. Die Diskriminierung zwischen intakten und geschädigten Zellen erfolgte mittels SYBR Green I und Propidium Iodid Färbung. Ozondosis zu Beginn (Messungen 1-4) ca. $0.8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$, anschliessend $0.6 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ (Messungen 5-20).

Es konnte kein signifikanter Einfluss der Ozondosis auf die Anzahl intakter Zellen aufgezeigt werden. Die höchste Zellkonzentration wurde erwartungsgemäss im Nachklärbecken detektiert. Es wurde ein leichter Trend einer Abnahme der Zellzahl im Nachklärbecken und nach der GAK-Filtration 1 über die Zeit ausgemacht, welcher

eventuell auf einen saisonalen/ temperaturbedingten Effekt hinweist. Eine deutliche Reduktion der Zellzahl um ca 50 % durch die GAK-Filtration 1 (mit Ablauf NKB, daher nicht ozont), liegt möglicherweise ein sekundärer Effekt wie Protozoen-Grazing im Filter zugrunde.

Es wurden keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Zellzahl in den Abläufen der Nachbehandlungen erkannt.

Nur minimale Unterschiede zwischen den Proben des Quelltopfes (QT) sowie der verschiedenen Nachbehandlungen (GAK-Filtration 2, GAK-Filtration 3, Wirbelbett, Festbett) deuten auf einen kaum vorhandenen Wiederaufwuchs in der planktonischen Phase hin.

Aussagen über einen Aufwuchs in Form von Biofilmen kann anhand der Messungen nicht getroffen werden und müsste separat untersucht werden.

Eine Übersicht über die robuste Verteilung sowie die Ausreisser bietet Abbildung 70. Im Vergleich zu den anderen Nachbehandlungen (gespeist mit ozoniertem Wasser) ist der Median der Zellzahl des Sandfilters (SF) höher als der Median von GAK-Filtration 2, GAK-Filtration 3, Wirbelbett (WB) und Festbett (FB). Die Daten wurden allerdings erhoben bevor der vorhandene Bypass zwischen Nachklärbecken und Sandfilter geschlossen wurde. Etwa 10 % des Ablaufes der Nachklärung wurden nicht ozont und flossen direkt zum Sandfilter aufgrund eines nur teilgeschlossenen Schiebers.

Auf den ersten Blick scheinen die verschiedenen Nachbehandlungen keine Unterschiede zu haben, da sie alle eine ähnliche Zellkonzentration aufweisen. Betrachtet man jedoch genauer die Rohdaten, so zeigt sich, dass eine ähnliche Zellzahl nicht automatisch auch mit einer ähnlichen Zusammenstellung der bakteriellen Gemeinschaft einhergehen muss. Auch wenn weiterführende Untersuchungen nötig sind um diese Hypothese zu untermauern, so zeigten sich zum Teil deutliche Unterschiede in den Fluoreszenzmustern der Durchflusszytometrie Abbildungen. Dabei hat jede Gemeinschaft ihren speziellen „Fingerabdruck“ (Prest et al. 2014). Ein Beispiel zeigt der Vergleich zwischen GAK-Filtration 2 (granulierter Aktivkohle Filter) und dem Festbett-Reaktor (Abbildung 71), beide weisen eine annähernd gleiche Zellkonzentration auf, zeigen jedoch deutliche Unterschiede was die Intensität der Fluoreszenz betrifft.

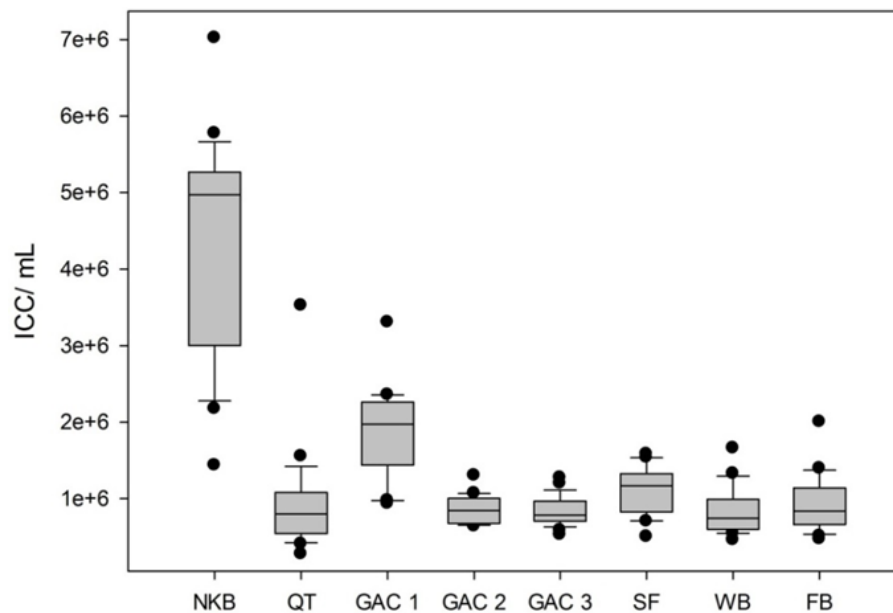


Abbildung 70 Box-Whisker-Plot Darstellung der Zellkonzentration an den verschiedenen Probenahmenstellen. Grau eingezeichnet das obere sowie untere Quartil und den Median der Werte. Die schwarzen Punkte stellen einzelne Ausreisser dar.

- Eine vergleichbare Zellkonzentration kann nicht zwingend mit einer ähnlichen bakterieller Gemeinschaft gleichgesetzt werden
- Die Rohdaten zeigen Unterschiede in den verschiedenen Clustern und liefern so Hinweise auf eine unterschiedliche Zusammensetzung der mikrobiellen Gemeinschaft in den verschiedenen Proben

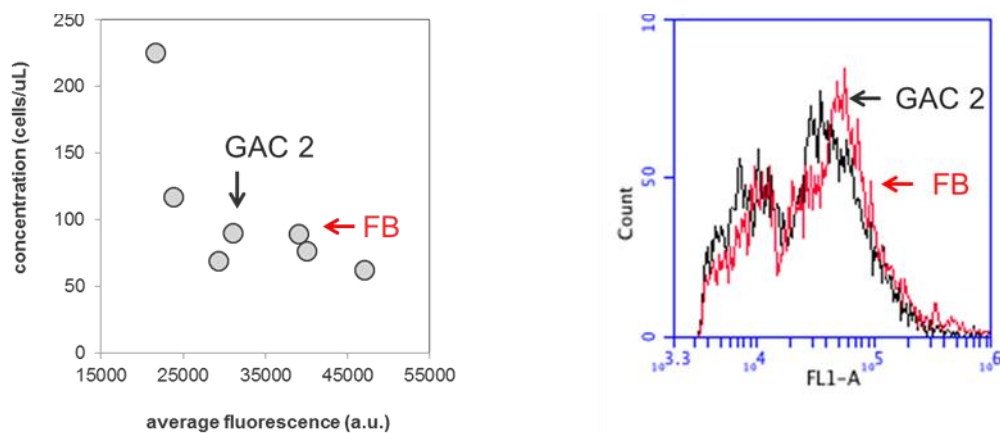


Abbildung 71 „Fingerabdruck“ der verschiedenen Proben berechnet nach Prest et al. 2014 (links); Überlagerung des Fluoreszenzsignals von GAK-Filtration 2 und Festbett (rechts).

Die vorliegenden Ergebnisse deuten darauf hin, dass man von einer ähnlichen Zellkonzentration (Abbildung 71), keine Aussage über die Zusammenstellung der bakteriellen Gemeinschaft treffen kann und somit auch nicht zu einer Beurteilung der

verschiedenen Nachbehandlungen gelangt. Weitere „fingerprinting“ Methoden wie etwa ARISA Sequenzierung oder DGGE (denaturierende Gradientengelelektrophorese) könnten detaillierteren Aufschluss über die Zusammensetzung der Gemeinschaft liefern und mit den Ergebnissen der Durchflusszytometrie einen tiefergehenden Blick in die unterschiedlichen Funktionen der einzelnen Nachbehandlungen. Für eine umfassende Analyse sollte auch die Biofilmfraktion in die Investigationen einbezogen werden.

Qualitätssicherung

Für die Datensätze wurden 24 Stunden Sammelproben verwendet. Um einen Aufwuchs im Autosampler sowie bei der Lagerung der Proben auszuschliessen, wurden vereinzelt auch Stichproben genommen. Da sich diese nicht signifikant von den Sammelproben unterscheiden haben, wurde ein erneuter bakterieller Aufwuchs während der Lagerung als vernachlässigbar erachtet.

Der Vergleich einer Probe direkt aus dem Ozonreaktor mit der Sammelprobe Quelltopf zeigte eine 10-fach niedrige Konzentration an Zellen (Abb. 5). Werden die Nachbehandlungen in Relation mit denen im Reaktor gemessenen Werten gesetzt kann von einem Aufwuchs an Mikroorganismen nach der Ozonung gesprochen werden.

- Ein deutlicher Unterschied zwischen Zellzahl im Reaktor und der Sammelprobe Quelltopf konnte festgestellt werden
- Es gibt deutlicher Hinweise auf einen Wiederaufwuchs in den Leitungssystemen
- Es konnte kein signifikanter Unterschied zwischen der Stich- und Sammelprobe des Quelltopfs gezeigt werden
- Es zeigte sich eine Verdopplung der Zellzahl zwischen Probenahmeort QT und Zuleitung Pilotanlage (Zulauf Nachbehandlungen), welche auf Aufwuchs im Leitungssystem schliessen lässt

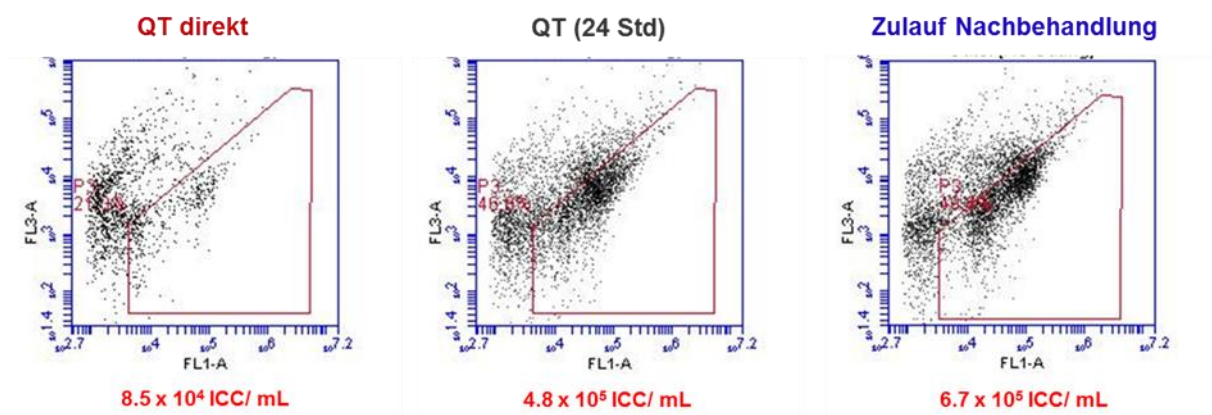


Abbildung 72 Durchflusszytometrische Dichte Plots (Grün- versus Rotfluoreszenz aufgetragen). Von links nach rechts Quelltopfprobe (Reaktor), Sammelprobe QT und Zulauf Pilotanlagen. Zellen sind mit SYBR Green I und Propidium Iodid angefärbt. Das rote elektronische Gate grenzt den Bereich der Membran intakten Zellen ab.

Es kam nicht nur zu einer Zunahme der Konzentration an Zellen sondern auch zu einer Verschiebung der bakteriellen Gemeinschaft. Waren im Reaktor noch weniger Zellen,

die vor allem im Bereich niedriger Fluoreszenzintensität angesiedelt sind (LNA, low nucleic acid bacteria), vorhanden, so kam es bis zum Abfluss zu den Nachbehandlungsanlagen nicht nur zu einer Zunahme von Zellen (um eine Zehnerpotenz) sondern auch zu einer Veränderung des Clusters hin zu mehr HNA Bakterien (high nucleic acid bacteria). Ein Anstieg der HNA (high nucleic acid) Fraktion der bakteriellen Gemeinschaft wird üblicherweise mit Wiederaufwuchs im System in Verbindung gebracht. Diese Tendenz zeigt sich deutlich, wenn man die Fluoreszenzsignale der drei Proben übereinander (Abbildung 73) legt.

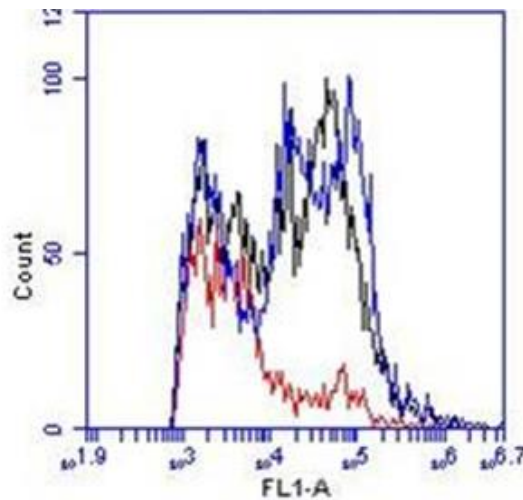


Abbildung 73 Überlagerung der Intensität der Grünfluoreszenz folgender Proben: QT Reaktor (rot), QT Sammelprobe (schwarz) und Zulauf Nachbehandlung (blau).

Kultivierbare Zellen

Zu den klassischen mikrobiologischen Methoden gehört standardmäßig die Bestimmung der kultivierbaren Zellen, diese werden auch als „Koloniebildende Einheiten“ (KBE/ ml) oder aerobe mesophile Keime (AMK) angegeben. Ihre Zahl liegt weit unter den intakten Zellzahlen die uns die Durchflusszytometrie lieferte (ca 1 % der intakten Zellen mittels FCM gemessen).

Auffällig ist, dass sich kein Muster abzeichnet und die Werte starken Schwankungen unterliegen. Im Gegensatz zu den Daten der Durchflusszytometrie kann keine Reduktion der koloniebildenden Einheiten (KBE) durch Ozonung aufgezeigt werden (Abbildung 74). Die Auswertung wurde auf deutliche sicht- und zählbare Kolonien beschränkt. Daneben gab es in vielen Proben sogenannte Mikrokolonien die mehrere Hundert bis Tausend zusätzliche Kolonien ausmachen konnten. Was das Vorhandensein dieser Mikrokolonien begünstigt hat, ist unklar, es zeichnete sich keine Tendenz ab.

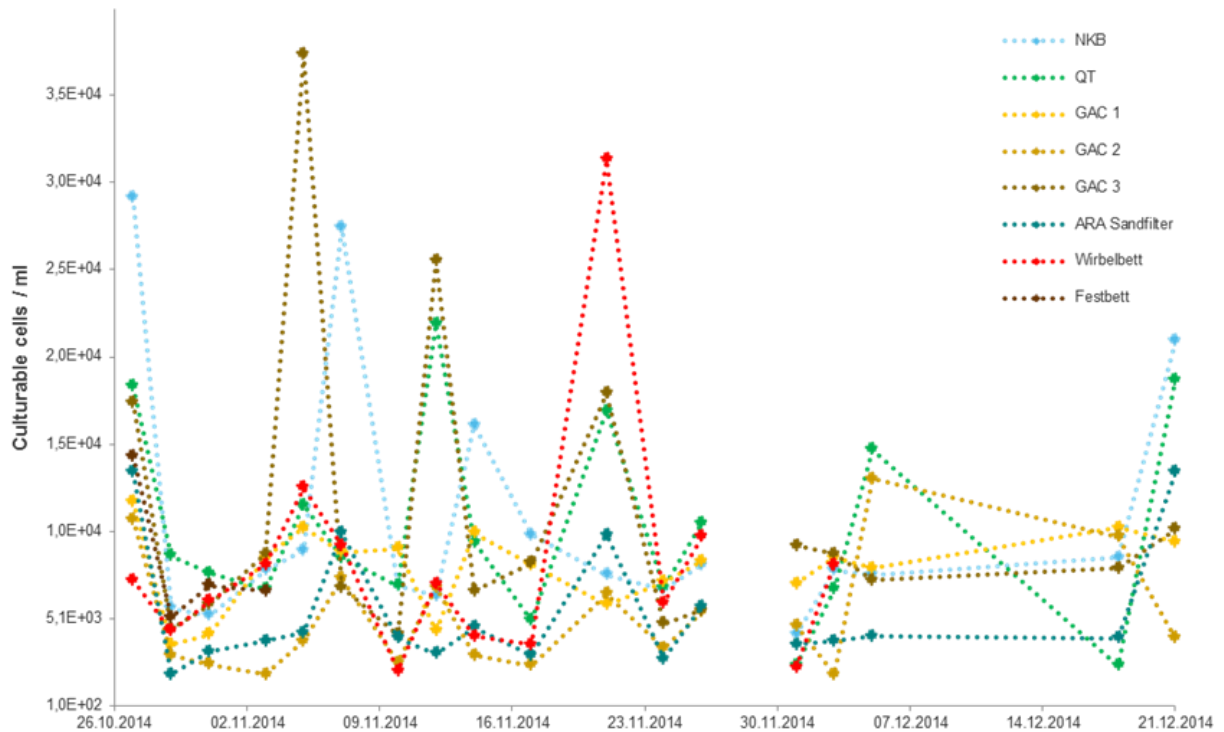


Abbildung 74 Anzahl kultivierbarer Zellen pro mL über einen Zeitraum von 2 Monaten. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren die einzelnen Entnahmestellen.

Wie bereits bei den FCM Messungen ersichtlich, beeinflusst die unterschiedliche Ozondosis auch hier die Zahl der Koloniebildenden Einheit nicht.

Analog lässt sich das Ergebnis der gesamten kultivierbaren Zellen (AMK, Abbildung 74) auch auf die koliformen Keime übertragen. Auf eine graphische Darstellung wurde deshalb verzichtet, da auch hier keine Diskriminierung zwischen den einzelnen Entnahmestellen möglich ist. Die Zellzahlen liegen ca eine Log-Stufe niedriger als bei den AMK im Bereich von 10^2 Zellen/ml.

Auch konnte keine Korrelation zwischen kultivierbaren Zellen (AMK, koliforme Keime) und der intakten Zellzahl (FCM) ausgemacht werden.

Indikator-Organismen für Pathogene

Das nur zweimalig durchgeführte Screening auf potentiell pathogene Organismen war nicht ausreichend um eine aussagekräftige Risikoabschätzung aufstellen zu können. Der Test auf Salmonellen lies nur eine qualitative Aussage und keine Quantifizierung zu. Insgesamt sollte ein Screening über einen längeren Zeitraum erfolgen. Die Ergebnisse fasst Abb. 8 zusammen.

Die folgenden Beobachtungen konnten gemacht werden:

- Die jeweils höchste Pathogenbelastung war im Nachklärbecken (NKB) zu finden
- Die Ozonung reduzierte in den meisten Fällen die Anzahl der ausgewählten Pathogene (Ausnahmen)

- Es konnte ein Aufwuchs von *Staphylococcus aureus* in Sandfilter und Festbett festgestellt werden (Ursachen unbekannt)
- Bei *Vibrio parahaemolyticus* zeigte sich eine gute Reduktion durch Zugabe von Ozon
- Keine Aussage bezüglich der Belastung durch Listerien möglich, da es starke Schwankungen in der Abundanz gab

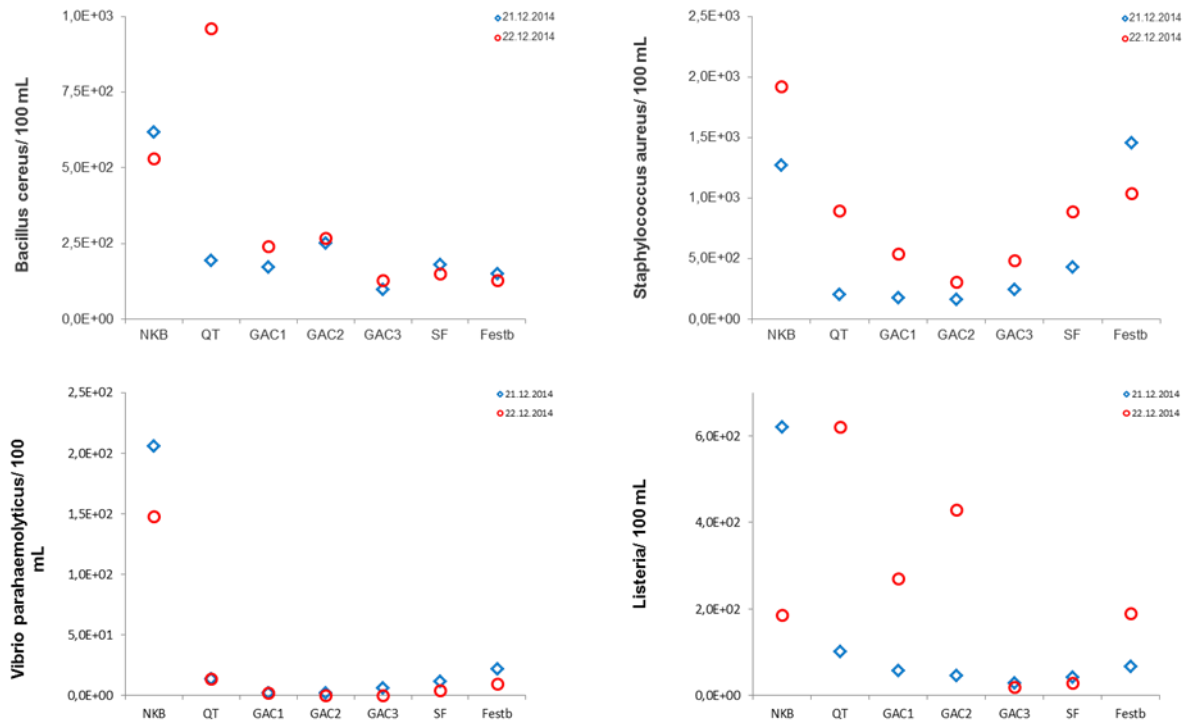


Abbildung 75 Übersicht der Konzentrationen an den entsprechenden Probenahmestellen von *Bacillus cereus*, *Staphylococcus aureus*, *Vibrio parahaemolyticus* und *Listeria* sp. an zwei aufeinander folgenden Tagen (blau = 21.12.2014; rot = 22.12.2014). Keine Probe vom Wirbelbett da außer Betrieb.

Eine Bestimmung der Häufigkeit von *E. coli*, Enterokokken und Pseudomonaden wurde an drei Terminen mit Hilfe des IDEXX-Testsystems durchgeführt, basierend auf der „most probable number“ Methode. Auch hier lässt sich aufgrund des geringen Datensatzes nur begrenzt eine Aussage treffen. In allem Proben waren die Indikatororganismen vertreten (Abbildung 76).

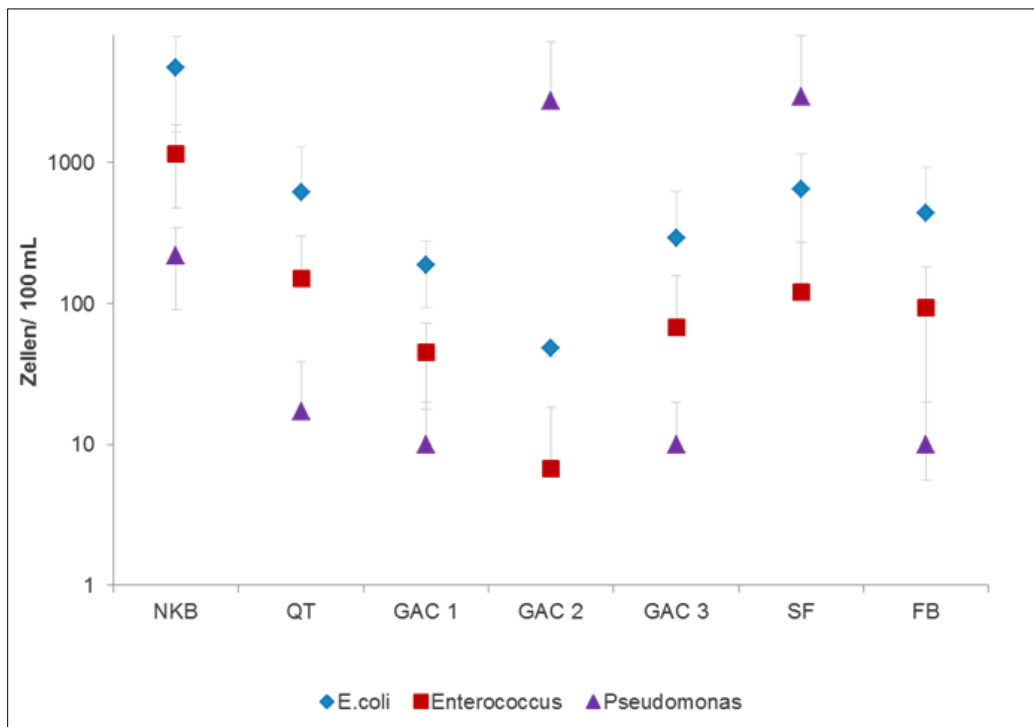


Abbildung 76 Konzentration der Indikatoren *E. coli*, Enterokokken und Pseudomonaden an den einzelnen Probenahmestellen. Angegeben sind die Mittelwerte sowie Standardabweichung (n=3).

Es konnte eine Abnahme aller drei Indikatoren durch Ozonung (QT), GAK-Filtration 1 und GAK-Filtration 2 (Ausnahme Pseudomonaden) gezeigt werden. *E. coli* hatte die höchste Abundanz (bis 4000 Zellen / 100 ml im Nachklärbecken), gefolgt von Enterokokken und Pseudomonaden. Bezüglich der Zellzahl allgemein konnte keine 10-fach niedrigere Konzentration an Enterokokken gegenüber *E. coli* festgestellt werden, was als Orientierungswert beim Bundesamt für Umwelt angegeben wird (www.bafu.admin.ch).

Labor-Experimente

Um einen Vergleich in einem kontrollierten System zu bekommen, wurden parallel zu den Messungen auf der ARA Neugut Laborexperimente durchgeführt. Es ging darum die Kinetik der Schädigung durch eine steigende Zugabe von Ozon zu zeigen. Dabei wurden zwei Herangehensweisen gewählt. Einmal wurde die Probe gefiltert (10 µm) und einmal ungefiltert behandelt (Abbildung 76).

Folgende Aussagen konnten getroffen werden:

- Im Laborsystem nahm die Zellzahl um 1-2 Zehnerpotenzen mehr ab als auf der ARA Neugut
- Abwasserflocken dienen planktonischen Zellen nicht als Überlebensstrategie (FCM Messungen)
- Abwasserflocken erhalten eine längere Kultivierbarkeit bei höherer Ozondosis

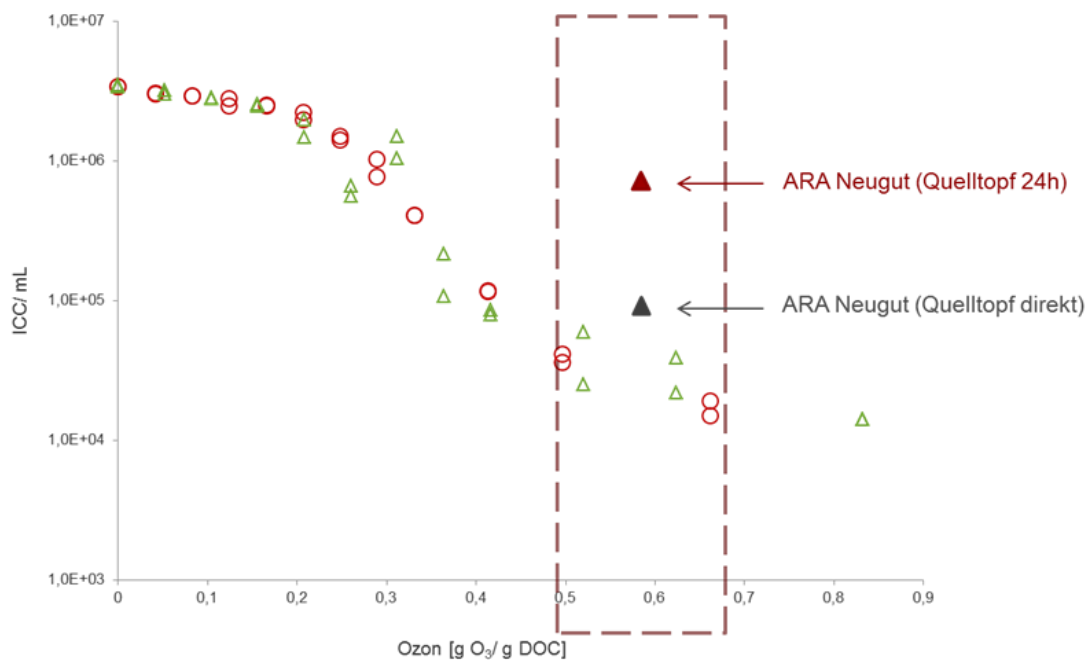


Abbildung 77 Durchflusszytometrische Messung der Abnahme der intakten Zellzahl in Abhängigkeit der Ozondosis (n=3). In rot die gefilterte NKB Wasserprobe sowie in grün die ungefilterte Wasserprobe. Als Orientierung wurden die Messungen der ARA Neugut in das Diagramm eingefügt.

Es zeigt sich kein signifikanter Unterschied zwischen vorfiltrierter NKB Probe und unfiltrierter Wasserprobe in den Durchflusszytometrie Messungen. Im Vergleich zu den Messungen auf der ARA Neugut (24 Stunden Sammelprobe) fand eine deutlich höhere Reduktion der Zellzahl statt, jedoch konnte eine vollständige Hygienisierung auch bei hoher Ozondosis nicht erreicht werden. Die direkte Stichprobe aus dem Ozonreaktor zeigt eine reduzierte Zellkonzentration im Vergleich zur Sammelprobe um den Faktor 10.

Insgesamt sind die einzelnen Ergebnisse differenziert zu betrachten. Es konnte eine Abnahme der Zellzahl durch oxidative Schädigung der Zellen durch Ozon gezeigt werden auf der ARA Neugut. Diese Werte liegen allerdings deutlich unter Vergleichsmessungen im Labor bei gleicher Ozondosis sowie in anderen bereits publizierten Studien (Ramseier et al. 2011). Eine mögliche Ursache dafür könnte ein massiver mikrobieller Aufwuchs in den Leitungssystemen der Kläranlage sein. Untermauert wird diese Hypothese durch die Zunahme der Zellzahl zwischen Ozonreaktor und Entnahmestelle Quelltopf sowie dem Zulauf des geklärten Abwassers zu den Pilotanlagen in der Versuchshalle.

Fraglich ist ob der Aufwuchs in den Leitungssystemen auch ausserhalb einer Pilotanlage, welche durch Rohre mit geringem Durchmesser gespeist wird, ein Problem darstellt. Bei Stichproben im Leitungssystem zum Sandfilter (grosser Durchmesser, Betonleitung) sind keine signifikante Zunahme der Zellzahl feststellen können.

Die Abnahme der Zellkonzentration über die Zeit im Nachklärbecken könnte einen saisonalen Trend darstellen und möglicherweise Temperatur bedingt sein. Um das jedoch zu verifizieren wäre ein weiteres Monitoring der Zellzahlen über einen längeren Zeitraum nötig. Das Phänomen des saisonalen Trends wurde an keiner der anderen Probenahmestellen gezeigt, eventuell wird diese Effekt von anderen Einflüssen (wie bakteriellen Aufwuchs) überlagert.

Überraschend war die 50 % Reduktion der Zellkonzentration durch die GAK-Filtration 1. Dieser wird als einziger der granulierten Aktivkohlefilter direkt mit Wasser aus dem Nachklärbecken beladen. Ein weiterer Unterschied ist ein vorgeschalteter Tuchfilter. Ob es dort zu einer vermehrten Anreicherung von Biofilm oder Grazern (Protozoen und Insekten die Bakterien fressen) ist ungewiss. Es ist geplant im Laufe des Projekts diesen Tuchfilter zu entfernen und erneut die Zellzahlen zu messen.

Einen interessanten Aspekt liefern auch die „Fingerabdrücke“ der FCM Plots der einzelnen Nachbehandlungsmaßnahmen. Eine tiefergehende Charakterisierung könnte nicht nur Aufschluss über die Biodiversität der Lebensgemeinschaft geben, sondern eventuell auch Rückschlüsse auf die Funktion der beteiligten Gruppen im System „Kläranlage“ liefern. Mit diesem Wissen könnte unter Umständen die Nachbehandlung des geklärten Abwassers noch besser an die Bedürfnisse einzelner Anlagen angepasst werden.

9.2 Verhalten Antibiotika resistenter Keime in der Ozonung und Nachbehandlung

Für die Analyse des Verhaltens von multiresistenten Bakterien und Antibiotikaresistenzgenen während der konventionellen Reinigung, anschliessender Ozonung und biologischer Nachbehandlung wurden drei Probennahmekampagnen durchgeführt. Jeweils 1 × im Dezember 2014 und 2 × im Januar 2015 wurden 24-h-Sammelproben (4°C) vom Ablauf des Vorklärbeckens (VKB), des Nachklärbeckens (NKB) und des Sandfilters (SF) genommen. Die 6. Kammer des Ozonreaktors (OR1) und dessen Ablauf (OR2) wurden entsprechend mittels Momentanproben untersucht. 24-h-Sammelproben vom Abfluss des Ozonreaktors erwiesen sich als mikrobiologisch nicht repräsentativ, da der während der Ozonung gebildete assimilierbare organische Kohlenstoff (AOC) zu einem starken Wiederaufwuchs von Bakterien führte. Während der Beprobung wurde mit einer spezifischen Ozondosierung von 0.45-0.55 gO₃/g DOC entsprechend 2.2-2.5 mg O₃/l gefahren.

Die Proben wurden im Labor hinsichtlich kultivierbarer Gesamtlebendkeimzahl (Total) und kultivierbarer Keime mit Resistenz gegen Sulfamethoxazol/ Trimetoprim/Tetrazyklin, sowie Norfloxacin/Ceftazidim untersucht. Ausserdem wurde das Vorkommen von Sulfonamidresistenzgen *sul1* und des universellen bakteriellen 16S rRNA Gens in den Proben quantifiziert.

Rohes Abwasser enthält hohe Konzentrationen von multiresistenten Bakterien (MRB) und Antibiotikaresistenzgenen (ARG). Zwar werden die Gesamtbakterienzahlen und damit einhergehend MRB und ARG durch die Biologie reduziert (vgl. Abbildung 78 A + B VKB.<-> NKB), jedoch verbleibt eine beträchtliche Anzahl dieser Keime nach wie vor im gereinigten Abwasser. Zudem sind während der biologischen Reinigung selektive Prozesse aktiv (gefördert durch beispielsweise sub-lethale Antibiotikakonzentrationen), welche den relativen Anteil von MRB und ARG (bezogen auf die Grösse der gesamten Bakterienpopulation) erhöhen (vgl. Abbildung 78 C + D). Eine zusätzliche Reduzierung von MRB und ARG im Anschluss an die Nachklärung ist daher anzustreben.

Ozon ist ein starkes Desinfektionsmittel (ca. 5 × stärker als Chlor und reagiert ausserdem besonders gut mit DNA. Diese Eigenschaften sprechen sehr dafür, dass während der Ozonung von gereinigtem Abwassers nicht nur multiresistente Bakterien abgetötet, sondern auch Resistenzgene in den Zellen massiv zerstört werden könnten.

Bei einer gefahrenen Ozondosis von 0.45 - 0.55 gO₃/gDOC, konnte die Lebendkeimzahl, inklusive multiresistenter Bakterien im Ablauf der Nachklärung um 1.5 log-Stufen zusätzlich reduziert werden (Abbildung 78 A). Die Anzahl kultivierbarer multiresistenter Keime pro mL sank dadurch auf rund 1 Keim pro mL. Diese Ergebnisse sind mit denen einer deutschen Studie im Pilotmassstab vergleichbar (Lüddeke et al. 2015). Allerdings postuliert letztere ein besseres Überleben von antibiotikaresistenten *E. coli*- und Staphylokokken-Stämmen gegenüber nicht-resistenten Spezies. Resistente Enterokokken wurden hingegen nicht selektiert. Auf der ARA Neugut konnten keinerlei Hinweise für ein besseres Überleben von multiresistenten Bakterien während der Ozonung gefunden werden (Abbildung 78 C). Die unterschiedlichen Ergebnisse beider

Studien deuten an, dass selektive Einflüsse bei der Ozonbehandlung von Abwasserbakterien von Spezies zu Spezies variieren können. Hier besteht weiterer Forschungsbedarf um beispielsweise eine Priorisierung von relevanten Bakterienarten & Resistenzen für eine Überwachung vornehmen zu können.

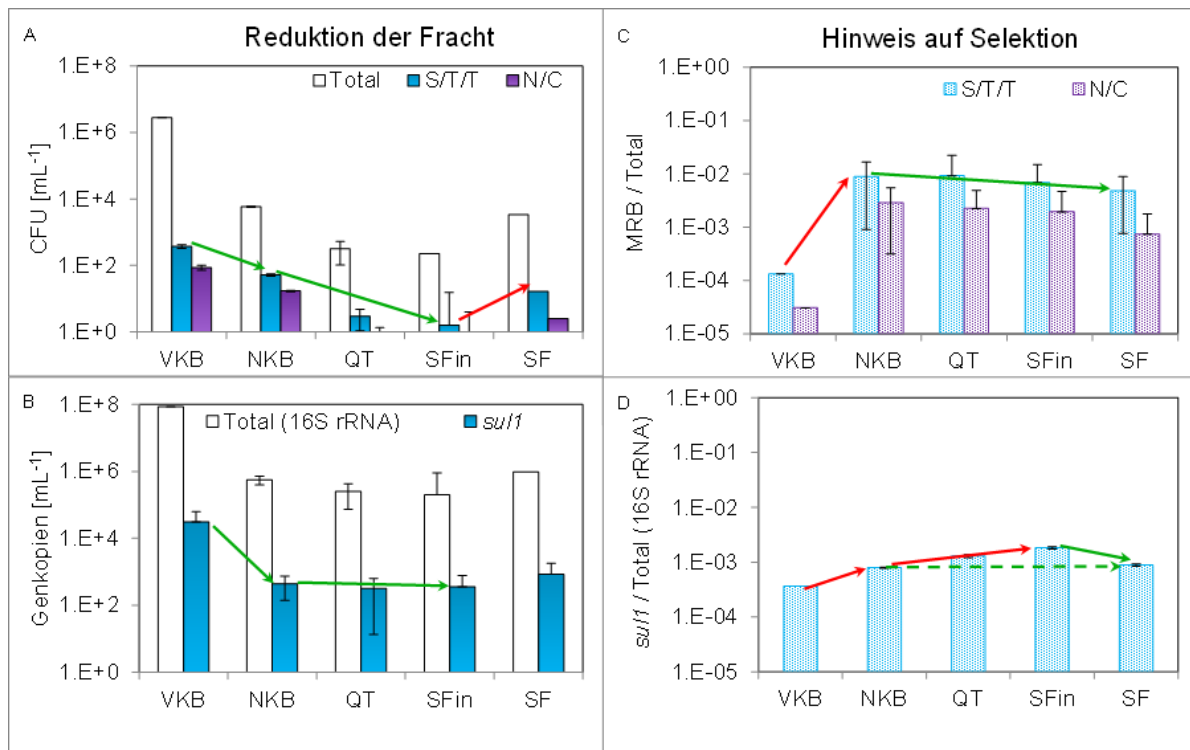


Abbildung 78 A - D Diagramm A (links, obere Reihe) Auswirkungen verschiedener Reinigungsstufen auf die gesamte mikrobielle Fracht (Total), sowie Bakterien mit multipler Resistenz gegen Sulfametoxazol/ Trimetoprim/ Tetracyclin (S/T/T) oder Norfloxacin/Ceftazidim (N/C) sowie Diagramm B, links untere Reihe auf intrazelluläre Genkopien des universellen bakteriellen 16S rRNA Gens und des Sulfonamidresistenzgens *su11*. Diagramme C und D, rechts obere und untere Reihe: Verändert sich der relative Anteil von Resistenzfaktoren bezogen auf die Gesamtpopulation, weist dies auf selektive Prozesse hin, VKB = Vorklärbecken, NKB = Nachklärbecken, QT = Quelltopf/Ozonreaktor, SFin = Abfluss Ozonreaktor/Zufluss zum Sandfilter, SF = Sandfilter, CFU = engl. Abkürzung für Koloniebildende Einheiten (colony forming units).

Auf Ebene der intrazellulären Resistenzgene konnten keine eindeutigen Ergebnisse erzielt werden (Abbildung 78 B). Nur bei einer von drei Kampagnen auf der ARA Neugut wurden die Genkopien des *su11*-Gens deutlich (um mehr als eine log-Stufe) reduziert (Daten nicht gezeigt). Im Durchschnitt der geführten 3 Kampagnen konnte hingegen bei der gefahrenen Ozonkonzentration keine signifikante Veränderung des *su11*-Genlevels gegenüber der Nachklärung gemessen werden. Geringste Mengen des *su11* Gens wurden in zellfreiem Probenwasser im Ablauf der Ozonung nachgewiesen. Dies deutet darauf hin, dass ein Teil der Resistenzgene nach Abtötung der Zellen freigesetzt und nachfolgend entweder abgebaut oder aber von anderen Bakterien erneut in ihr Erbgut eingebaut werden kann. Auch hier besteht weiterer Forschungsbedarf, denn es ist gut möglich, dass Gene auch vor ihrer vollständigen Zerstörung bereits ihre ursprüngliche

Funktion verlieren. Gerade solche „leichten“ durch Ozon verursachten Schäden an der DNA (Mutationen) können aber auch unerwünschte Nebeneffekte haben und sollten langfristig im Auge behalten werden. Beispielsweise können durch Mutationen vormals sensitive Bakterien gegenüber bestimmten Antibiotika, aber ggf. auch gegenüber Ozon resistenter werden.

Die Reduktion des während der Ozonung gebildeten AOC und von Nebenprodukten erfolgt im Sandfilter durch Bakterien. Dadurch kommt es zu einem Wiederaufwuchs, auch von multiresistenten Spezies (0.8 -1 Log-Stufe). Intrazelluläre Resistenzgene nehmen ebenfalls leicht zu (0.4 log-Stufen), Somit wird gegenüber der Nachklärung am Ende nur eine zusätzliche Eliminierung von 0.5 (S/T/T) bzw. 0.8 (N/C) log-Stufen erreicht (Abbildung 78 A), bzw. steigen Resistenzgene sogar leicht an (Abbildung 78 B). Da der relative Anteil von multiresistenten Bakterien und Resistenzgenen im Sandfilter abnimmt (Abbildung 78 C + D) und ähnliche Beobachtungen auch in einer deutschen Studie im Pilotmassstab gemacht wurden (Lüddeke et al. 2015)., spielen selektive Prozesse vermutlich eine untergeordnete Rolle. Multiresistente Bakterien, welche im Ablauf des Sandfilters zu finden sind, gehören im Fall von S/T/T vor allem zu den Gattungen *Aeromonas*, *Chryseobakterium*, *E. coli* & *Shewanella*. Mit N/C-Resistenz wurden häufig Flavobakterien, Mikrobakterien und *Elizabethkingia* identifiziert. Alle diese Gattungen, bis auf *Shewanella* wurden bereits im Ablauf der Nachklärung mit diesen Resistenzen gefunden, was ggf. für eine Erholung dieser Spezies während der Nachbehandlung trotz vormaliger starker Dezimierung durch Ozonung spricht.

Die durchgeführte Studie auf der ARA Neugut zeigt, dass durch Ozonung unter Bedingungen, welche für eine effektive Eliminierung von Mikroschadstoffen optimiert wurden (0.45 - 0.55 gO₃/gDOC), zusätzlich multiresistente Bakterien aus der Nachklärung inaktiviert werden. Allerdings wird dieser Effekt z.T. durch einen Wiederaufwuchs von MRB während der biologischen Nachbehandlung neutralisiert. Eine Zerstörung von intrazellulären Resistenzgenen unter diesen Bedingungen scheint nicht der Fall zu sein. Vermutlich treten leichte, die Funktionalität ggf. aber nicht beeinträchtigende Schäden auf, sodass davon auszugehen ist, dass die Gewässer trotz Ozonung mit ähnlichen Frachten wie aus der Nachklärung belastet werden. Vergleichende Laboruntersuchungen mit unbehandelten bzw. 10 µm-gefilterten NKB-Proben, zeigten, dass eine Steigerung der bakteriellen Inaktivierung und ggf. auch der Zerstörung von ARG durch Entfernung von Partikeln und Flocken > 10 µm aus dem Abwasser erreicht werden kann.

Laborexperimente suggerierten ausserdem, dass Ozondosierungen zwischen 0.75-1.5 gO₃/gDOC eine deutliche Schädigung intrazellulärer Resistenzgene hervorrufen könnten, Um diese Hinweise zu bestätigen, bedarf es jedoch weiterer Untersuchungen. Schliesslich könnten durch Membranfiltration des Sandfilterablaufes aufgewachsene multiresistente Bakterien und ihre ARG zurück gehalten werden.

10 Wirtschaftlichkeitsbetrachtung

Im Rahmen eines Variantenstudiums zur Realisierung der Spurenstoffelimination für eine mittelgrosse Kläranlage wurde seitens der Ingenieurbüro Gujer AG ein Kostenvergleich vorgenommen. Basis der Spurenstoffelimination ist die Ozonung des biologisch gereinigten Abwassers mit anschliessender biologischer Nachbehandlung. Das Variantenstudium beinhaltet auch Verfahren bzw. Verfahrenskombinationen, welche im Projekt ReTREAT betrachtet wurden. Der Verfahrensvergleich beinhaltet neben der Schätzung der Investitionskosten auch die Abschätzung der Jahreskosten verschiedener Verfahrensführungen.

Als Varianten wurden betrachtet:

- Bau einer Ozonung und Bau einer klassischen Sandfiltration als Nachbehandlung (Referenzvariante), **Filtergeschwindigkeit bei Trocken- bzw. Regenwetter 6 bzw. 14 m/h, HRT Sandfiltration bei Trockenwetter 15 min**
- Bau einer Ozonung und Bau einer Filtration mittels granulierter Aktivkohle (GAK) als Nachbehandlung, **Filtergeschwindigkeit bei Trocken- respektive Regenwetter 4 bzw. 10 m/h, HRT bei Trocken- bzw. Regenwetter der GAK-Filtration 35 bzw. 15 min, Filterbetthöhe 2.5 m, 8 Zellen (davon 7 in Betrieb)**
- Bau einer Ozonung und Bau einer Nachbehandlung mittels Wirbelbett, **Kontaktzeit bei Trockenwetter 53 min, bei Regenwetter 20 min**
- Bau einer Ozonung und Bau einer Nachbehandlung mittels Wirbelbett und nachgeschalteten Tuchfiltration (TF), die **Filtergeschwindigkeit des Tuchfilters beträgt bei Trockenwetter 3 m/h bzw. bei Regenwetter 8 m/h**

Die Ausbaugrösse der ARA beträgt 93'500 EW. Als spezifische zu behandelnde Abwassermenge bei Trockenwetter wurde 309 l/EW*d angenommen (inklusive aller internen Rückläufe). Die Abschätzung der Kosten kann mit einer Genauigkeit von $\pm 15\%$ angenommen werden.

Investitionskosten

Für alle Varianten ist ein Hebewerk vor der Ozonung vorgesehen und in den Investitionskosten beinhaltet. Die Ausrüstung der Ozonung und Sauerstoffversorgung ist ebenfalls für alle Varianten gleich. Für einen Vergleich wird die Ozonung in Kombination mit einer klassischen Sandfiltration als Referenz angenommen.

Die Investitionskosten für die Realisierung der Spurenstoffelimination betragen für die betrachtete Kläranlage zwischen 15.2 bis 18.3 Mio. Sfr. respektive spezifisch zwischen 163 bis 196 Sfr./EW. Die totalen Investitionskosten für die Referenzvariante Ozonung/Sandfiltration betragen 16 Mio. Sfr. (vgl. Abbildung 79).

Mit 800'000 Sfr. ist die Variante Ozonung mit Wirbelbett als biologische Nachbehandlung 5% günstiger als die Referenz-Variante. Kombiniert man die Variante Ozonung mit Wirbelbett zudem mit einer Tuchfiltration zum Rückhalt von Feststoffen, erhöht sich diese Variante um etwa 1.6 Mio. und ist somit 5% teurer als die Referenzvariante. Bei

optimierten Betrieb der Tuchfiltration kann die Filtration in der Regel den gleichen Feststoffrückhalt erbringen wie eine GAK- oder Sandfiltration.

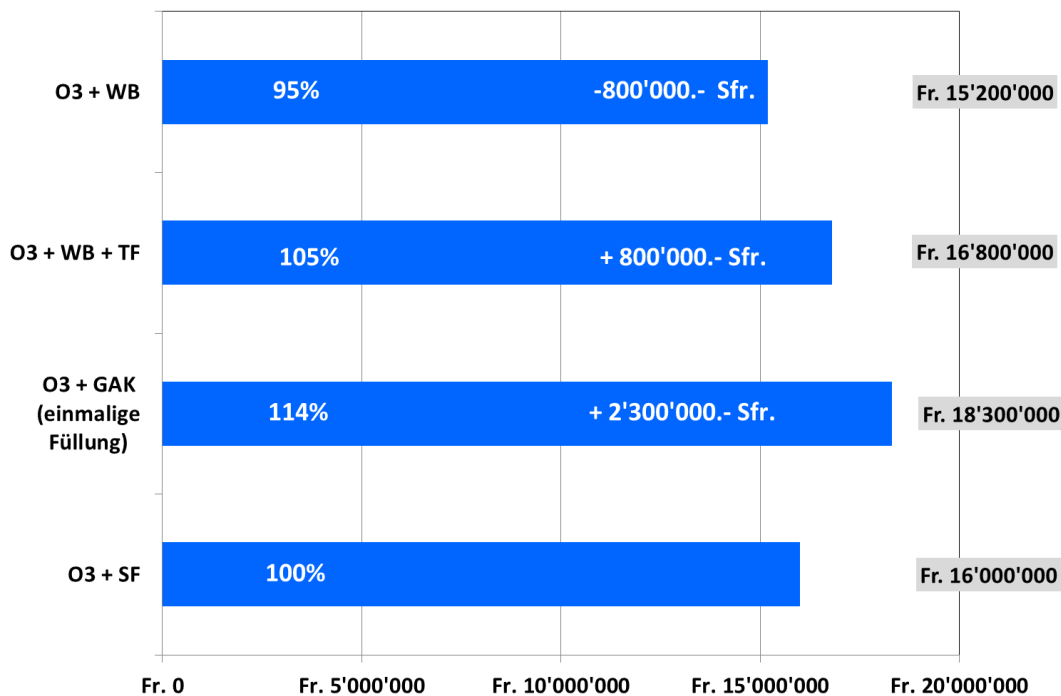


Abbildung 79 Investitionskosten für die Realisierung einer Ozonung und verschiedener biologischer Nachbehandlungen für die betrachtete Kläranlage mittlerer Ausbaugrösse (O₃ = Ozonung; SF = Sandfiltration; GAK = Filtration mit granulierter Aktivkohle, WB = Wirbelbett; TF = Tuchfiltration). Die Kosten für eine einmalige GAK-Füllung betragen etwa 0.9 Mio. Sfr., entsprechend etwa 900 m³ GAK oder rund 400 Tonnen GAK.

Unter Berücksichtigung der Genauigkeit der Kostenschätzung kann argumentiert werden, dass bezüglich der Investitionskosten verbunden mit dem Wunsch eines hohen Feststoffrückhaltes die Variante Ozonung mit Sandfiltration bzw. Wirbelbett mit Tuchfiltration gleichwertig zu bewerten sind. Verzichtet man auf den zusätzlichen Effekt eines Feststoffrückhalts mittels Filtration, welches nicht Bestandteil der biologischen Nachbehandlung nach Ozonung ist, so ist die Variante Ozonung mit Nachbehandlung durch Wirbelbett die günstigste Variante, wobei hier der Investitionskostenvorteil von 5% gegenüber der Referenz gering ist und vor dem Hintergrund der Genauigkeit der Kostenschätzung betrachtet werden muss. Absolut sind dies bei der betrachteten Kläranlagengrösse etwa 800'000 Sfr. Investitionskostenreduktion bei Wahl eines Wirbelbettes als biologische Nachbehandlung.

Die teuerste Variante ist die Variante mit Raumfiltration mit granulierter Aktivkohle (18.3 Mio. Sfr.). Im Fall der GAK-Filtration entstehen höhere Investitionskosten aufgrund der einmaligen Füllung mit granulierter Aktivkohle (+ ~900'000 Sfr.) und höheren Kosten für vergleichsweise aufwendigere Bautechnik gegenüber der Raumfiltration mittels Sand (Austauscheinrichtungen für die GAK). Mit 14 % mehr Investitionskosten (+2.3 Mio. Sfr.) für die Kombination Ozonung mit GAK-Filtration ist diese Variante die teuerste, wobei hier Vorteile für die Ozonung resultieren. Die Ozonung wird bei dieser Variante mit einer

tieferen Ozondosis betrieben, so dass geringere Betriebskosten durch reduzierten Strom und Sauerstoffbedarf generiert werden. Ein Teil der Spurenstoffelimination wird durch die Sorptionskapazität der GAK erbracht. Ein Austausch der GAK in Intervallen bei Erreichen eines definierten Bettvolumina wurde bei dieser Betrachtung nicht berücksichtigt. Bei dieser Variante wird davon ausgegangen, dass sich durch entsprechenden Betrieb der GAK-Filtration eine gewisse stetige Regeneration der Sorptionskapazität der Aktivkohle ergibt durch biologische Aktivität. Aufgrund der reduzierten Ozondosis entstehen weniger Oxidationsnebenprodukte wie Bromat (vgl. Abschnitt 4.5.5.).

Jahreskosten

Die Jahreskosten der verschiedenen Varianten variieren zwischen 1.6 bis 1.85 Mio. Sfr. jährlich. Die Jahreskosten werden durch den Kapitaldienst dominiert.

Die günstigste Variante ist die Ozonung kombiniert mit einem Wirbelbettreaktor (vgl. Abbildung 80). Es ergeben sich bei dieser Variante Minder-Jahreskosten von rd. 116'000 Sfr. jährlich (- 7 %) im Vergleich zur Referenzvariante. Wird eine Tuchfiltration hinzugenommen ergeben sich Mehr-Jahreskosten von + 3 %.

Die höchsten Jahreskosten ergeben sich für die Kombination Ozonung und GAK-Filtration (+ 8 %). Dies begründet sich im Wesentlichen aufgrund der höheren Investitionskosten und dem daraus resultierenden Kapitaldienst.

Muss die GAK alle 4 Jahre ersetzt werden, ergeben sich nochmals Mehrkosten von 170'000 Sfr. jährlich oder total von 230'000 Sfr. Mehrkosten beziehungsweise + 15 %.

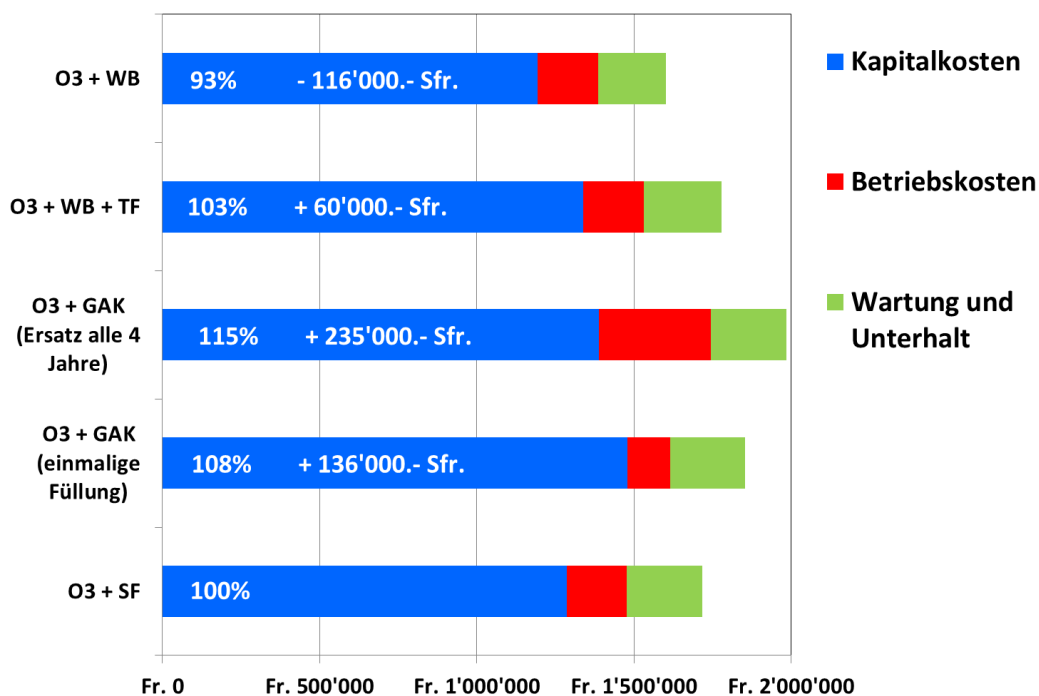


Abbildung 80 Jahreskosten der betrachteten Verfahrenskombinationen. Die Investitionskosten bzw. Kapitaldienst für die Variante mit Austausch der GAK beinhaltet nicht die Kosten für die GAK-Füllung

Die Jahreskapitalkosten der betrachteten Varianten unterscheiden sich relativ untereinander wie die absoluten Investitionskosten. Die höchsten Kapitalkosten ergeben sich daher für die Kombination Ozonung mit GAK-Filtration.

Aufgrund der verschiedenen Verfahren ergeben sich auch unterschiedliche Kosten für den Betrieb sowie Unterhalt und Wartung.

Bezüglich der Betriebskosten verhalten sich die vorgestellten Varianten nahezu gleich (rd. 192'000 Sfr. jährlich) mit Ausnahme der Kombination Ozonung mit GAK-Filtration. Bei dieser Variante sind wie bereits genannt deutlich geringere Betriebskosten zu verzeichnen aufgrund der geringeren Verbräuche bezüglich Reinsauerstoff und elektrischer Energie. Bei dieser Variante wird eine tiefere Ozondosis appliziert (etwa 1.0 mgO₃/l im Vergleich zur Voll-Ozonung von rd. 2.7 mgO₃/l).

Müsste aber die granulierten Aktivkohle alle 4 Jahre ersetzt werden, steigen die Betriebskosten trotz eines geringeren Ozoneinsatzes um rund 100'000 Sfr. bzw. 70%

Die Wartungs- und Unterhaltskosten sind nahezu gleich bei allen Varianten.

Spezifische Kosten

Es wurden die spezifischen Kosten je Einwohner und zu behandelnde Wassermenge ermittelt. Die spezifischen Investitionskosten sind erwartungsgemäss für die Ozonung mit Wirbelbett als Nachbehandlung am geringsten. Die spezifischen Jahreskosten bewegen sich zwischen 17 und 20 Sfr. je Einwohner und Jahr und entsprechen den üblichen Kostenschätzungen für die Spurenstoffelimination. Die Jahreskosten für die Ozonung mit anschliessender GAK-Filtration sind aufgrund der höheren Investitionen am höchsten. Wird ein Austausch der GAK in Intervallen vorgesehen, so erhöhen sich die spezifischen Betriebskosten und daher die Jahreskosten.

Tabelle 9 Übersicht über die anfallenden spezifischen Kosten für die Realisierung der Spurenstoffelimination

		O ₃ + Sand-filtration	O ₃ + GAK-Filtration (einmalige Befüllung)	O ₃ + GAK-Filtration (Austausch der GAK)	O ₃ + Wirbelbett + Tuch-Filtration	O ₃ + Wirbelbett
Investitionskosten	Sfr./EW	171	196	165 *	180	163
Jahreskosten	Sfr./EW*a	18.38	19.83	21	19.02	17.13
	Sfr./m ³ *a	0.16	0.18	0.19	0.17	0.15

* beinhaltet nicht die Kosten für die GAK-Füllung

11 Empfehlungen und Bewertung der verschiedenen Nachbehandlungen

Aufgrund der in diesem Bericht beschriebenen Untersuchungen können die folgenden Empfehlungen abgegeben werden:

- Ein konventionell dimensionierter Sandfilter mit einer Aufenthaltszeit (Filterbettdicke / Filtergeschwindigkeit) von rund 15 Minuten bei mittlerem Trockenwetterzufluss ist effektiv in der biologischen Nachbehandlung und weist zusätzliche Reinigungseffekte auf.
- Der GAK-Filter scheint ein alternatives, effizientes Nachbehandlungsverfahren zu sein, allerdings mit einer zusätzlichen MV-Elimination, was über die gesetzlichen Anforderungen einer Nachbehandlung hinausgeht. Es gibt aber nach wie vor Unsicherheiten bezüglich einer optimalen Auslegung einer Verfahrenskombination.
- Das Wirbelbettsystem ist grundsätzlich als Nachbehandlungsverfahren geeignet. Zusätzliche Untersuchungen sind jedoch zu empfehlen.
- Das Festbettsystem ist in der untersuchten Ausführung aufgrund eines massiven Schneckenbefalls bedingt geeignet.

Nachstehende Tabelle 10 versucht einen Überblick und eine Bewertung der verschiedenen Nachbehandlungen zu geben. Die Bewertung basiert auf den gemachten Erfahrungen und Versuchsergebnissen im Projekt ReTREAT auf der ARA Neugut. Andere Verfahrensführungen der betrachteten Technologien können grundsätzlich zu anderen Ergebnissen und Erfahrungen führen. Die aufgeführten Kriterien entsprechen den betrachteten Aspekten in den Einzeluntersuchungen. Die durchgeführte Wirtschaftlichkeitsbetrachtung basiert auf einer Genauigkeit von $\pm 15 \%$.

Tabelle 10 Übersicht und Einschätzung der verschiedenen Nachbehandlungen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit sowie Wirtschaftlichkeit. Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: + + + = sehr gut / sehr hoch, + + = gut / hoch, + = gering / mässig, o =neutral / keine Wirkung, - = negative Auswirkung.

	Kriterium:	Ozonung	Sand-filtration	GAK-Filtration 2 (frisch)	GAK-Filtration 3 (beladen)	Wirbelbett	Wirbelbett+ T.-filter	Festbett
AP1:Verfahrens-technik	DOC-Reduktion	+	++	++	++	+	+	+
	AOC-Reduktion	-	+++	+++	+++	+	+	+
	Feststoff-rückhalt (Schwermetalle, sorbierte MVs, Nährstoffe)	o	+++	+++	+++	o	++	+
AP2: Mikroverunreinigungen Oxidationsneben- und Transformationsprodukte	NDMA	-	+	+	+	+	+	+
	Bromat	-	o	o	o	o	o	o
	Mikroverunreinigungen	+++	o	+++	+	o	o	o
	Transformationsprodukte	-	o	++	o	o	o	o
AP3: Biotests	Ames-Test		o	o	o		o	o
	Leuchtbakterien	+++	o	+	o		o	o
	Grünalgen	+++	o	++	+		o	o
	Wasserflöhe	o	o	o	o		o	o
	Glanzwürmer	o	o	o	o		o	o
	FELST mit Regenbogen	o	o	o	o		o	o

	-forelle							
	Histo- pathologie (FELST)	-	0	++	0		0	0
	Gen- expression (FELST)	++	0	++	0		0	++
Mikro- biologie	Desinfektion	+	0	+	0	0	0	0
	Antibiotika- resistenz	++	-	keine Aussage	keine Aussage	keine Aussage	keine Aussage	keine Aussage
Wirtschaft- lichkeit	Investitions- kosten*	keine Aussage	--	--	--**	-	--	keine Aussage
	Betriebs- kosten	keine Aussage	-	---***	--	0	-	keine Aussage
	Jahres- kosten	keine Aussage	-	---	--	0	-	keine Aussage

* Sandfiltration als Referenzvariante

** höhere Investitionskosten u.a. aufgrund einmalige Füllung mit granulierter Aktivkohle (GAK)

*** höhere Betriebskosten aufgrund Austausch der GAK alle 4 Jahre

Verzeichnisse:

Abkürzungen

AOC	Assimilable Organic Carbon - assimilierbarer organischer Kohlenstoff
AP	Arbeitspaket
ARA	Abwasser-Reinigungs-Anlage
BAFU	Schweizer Bundesamt für Umwelt
BDOC	biodegradable dissolved organic carbon (biologisch abbaubarer DOC)
BV	Bettvolumina, Abwasser pro Filtervolumen behandelt
CI	Change Index
DEMEAU	EU-Projekt: „DEMEAU – Demonstration of promising technologies to address emerging pollutants in water and waste water“
DOC	Dissolved organic carbon (gelöster organischer Kohlenstoff)
Eawag	Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
ECx	ECx ist die Konzentration (oder % der Probe), bei der x % des maximal induzierbaren Effekts erreicht werden (z.B. Hemmung der Reproduktion)
EW	Einwohnerwerte
Eng	Abteilung Verfahrenstechnik der Eawag
EU	Europäische Union
GAK = GAC	Granulierte Aktivkohle, Kornkohle
GF/F	Glasfaser-Filter
GSchV	Gewässer Schutz Verordnung (Schweiz)
HPLC	High performance liquid chromatography (Hochleistungsflüssigkeitschromatographie)
LOEC	Lowest Observed Effect Concentration ist die niedrigste getestete Konzentration die einen statistisch signifikanten Effekt im Vergleich zur Kontrolle hervorruft
LOQ	Limit of quantitation (Bestimmungsgrenze)
MP	Mikroverunreinigung, Spurenstoff
NDMA	Dimethylnitrosamin ist eine chemische Verbindung aus der Gruppe der Nitrosamine
NKB	Nachklärbecken

NOEC	No Observed Effect Concentration ist die höchste getestete Konzentration, die noch keinen statistisch signifikanten Effekt im Vergleich zur Kontrolle bewirkt
NPOK	Non purgeable organic carbon
NRW	Nordrheinwestfalen, deutsches Bundesland
MRB	multiresistente Bakterien
PAK	Pulveraktivkohle
PLS	Prozessleitsystem
SAK254	Spektraler Absorptionskoeffizient bei einer Wellenlänge von 254nm
SF	Sandfiltration
SPE	Solid phase extraction (Festphasenextraktion)
TEQ/BEQ	Die toxische Äquivalenzkonzentration (TEQ) (je nach Testendpunkt auch bioanalytische Äquivalenzkonzentration (BEQ) genannt ist definiert als jene Konzentration einer Referenzsubstanz, die den gleichen Effekt wie die Umweltprobe hat
TOC	Total organic carbon (Gesamtkohlenstoff im Abwasser)
TS	Trockensubstanz
TP	Transformationsprodukt (durch Ozonung aus Matrix Abwasser)
Uchem	Abteilung Umweltchemie der Eawag
UTF	Umwelttechnologieförderung des Bundes
UVEK	Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation
VKB	Vorklärbecken
VSA	Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute
WB	Wirbelbett
QT	Quelltopf: ARA Neugut interne Bezeichnung Ablauf Ozonreaktor bzw. Verteilbauwerk zu den Sandfiltern

Abbildungen:

Abbildung 1	Detaillierte Übersicht über das Vorgehen sowie die Aufteilung der Module auf die verschiedenen Abwasserproben. Die Module 1 bis 4 werden im Labor durch Einzelmessungen und Versuche durchgeführt, Modul 5 ist nicht dargestellt, dieses wird bei Bedarf direkt auf der jeweiligen ARA im Pilotmassstab durchgeführt und betrachtet die Ozonung über einen längeren Zeitraum (Wunderlin et al. 2015).....	12
Abbildung 2	Aus der Abwassermatrix entstehen durch die Behandlung mit Ozon stabile und labile Oxidationsnebenprodukte und aus den Mikroverunreinigungen Transformationsprodukte (z.B. N-Oxide). Die Darstellung ist in Anlehnung an Lee und von Gunten (2016).....	13
Abbildung 3	Bromatausbeute bei der Ozonung von Abwässern aus verschiedenen ARA. Die Bromatausbeute steigt erst für eine spezifische Ozondosis > 0,4–0,6 mg O ₃ /mg DOC nahezu linear mit der spezifischen Ozondosis an. Die Bromatausbeute war unabhängig von der Bromidkonzentration (40–700 µg/L, je nach Abwasser) Soltermann et al. (2017).	14
Abbildung 4	Verfahrensschema der ARA Neugut (www.neugut.ch). Neben der Reinigung des Abwasser werden zudem erhebliche Aufwendungen für die Behandlung und Entsorgung der anfallenden Klärschlämme vollzogen (Quelle: ARA Neugut).....	18
Abbildung 5	Grundschema der Ozonungsanlage der ARA Neugut. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse und vorhandener Freifläche in der Filtrationshalle der ARA wurde der Ozonreaktor neben den vorhandenen Sandfiltern errichtet. Für Revisionsarbeiten kann die Ozonung mit dem Ablauf der Nachklärung umfahren werden, der Ablauf der Nachklärung befindet sich auf Dachniveau der zwei geschössigen Belebungsanlage der ARA Neugut, das Abwasser fließt im Freigefälle durch die Anlagenkomponenten Nachklärung, Ozonung und Sandfiltration.	20
Abbildung 6	Schematische Darstellung der Ozonerzeugung mittels elektrischer Entladung, (Quelle: www.ozonia.com).	21
Abbildung 7	Installierte Messtechnik, auf der ARA Neugut. Im Zulauf zum Ozonreaktor werden die Betriebsparameter DOC, Nitrit und UV-Absorbanz online erfasst. Im Ablauf wird zusätzlich nur die UV-Absorbanz online gemessen.	22
Abbildung 8	Elimination der zwölf Leitsubstanzen bei unterschiedlichen Ozondosierungen auf der ARA Neugut (von Vorklärbecken zu Ablauf Ozonung); aus Bourgin et al. 2018. Bedingungen: 2 - 5 mg/l O ₃ , 0.35 – 0.92 gO ₃ /gDOC; jeweils Mittelwerte von drei 24-h Sammelproben. Pfeile zeigen eine minimale Elimination, wenn die Konzentration im Ablauf der Ozonung unter der Bestimmungsgrenze lag. In diesem Fall wurde eine Elimination bezüglich der Bestimmungsgrenze berechnet.	24
Abbildung 9	Korrelation der Absorbanzabnahme (UV _{delta,254nm}) sowie der Elimination der Leitsubstanz Benzotriazol relativ zur applizierten Ozondosis in (gO ₃ /m ³)/(E/m) bezogen auf das UV _{in,254nm} -Signal ohne und mit der biologischen Stufe (ohne Sandfiltration).	28
Abbildung 10	Abbau von ausgewählten Mikroverunreinigungen (MV) und Bildung der quantifizierbaren Transformationsprodukte (TP) durch Ozonung des biologisch behandelten Abwassers der ARA Neugut bei einer spezifischen Ozondosis von 0.54 gO ₃ /gDOC (Bourgin et al. 2018).....	29

Abbildung 11	Aufbau des Projektes ReTREAT mit den einzelnen Arbeitspaketen, neben den Arbeitspaketen erfolgten zusätzliche Untersuchungen.....	30
Abbildung 12	Fliessschema der Ozonung ARA Neugut und der biologischen Nachbehandlungen. Rote Kreise zeigen die Probennahmestellen an. GAK-Filtration 1 behandelt Ablauf der Nachklärung. Die GAK-Filtration 3 ist bereits vorbeladen mit DOC sowie Spurenstoffen und wurde bereits zwischen 2012 und 2013 betrieben.	32
Abbildung 13	Strukturplan des Datenmanagement und der Datenerhebung. Zusammenarbeit zwischen ARA Neugut und Eawag.....	32
Abbildung 14	Zulaufwassermenge zur ARA Neugut mit ausgeprägter Tagesdynamik bei Trockenwetter.....	34
Abbildung 15	Zulaufwassermenge zu den verschiedenen Behandlungen im Projekt ReTREAT korrespondierend zu der Tagesdynamik des Zulaufes zur ARA Neugut. GAK-Filtration 1 erhält eine konstante Zulaufwassermenge.	34
Abbildung 16	Zulaufdynamik und Tagesmittelwert des Abwasserzulaufes zur GAK-Filtration 2. GAK-Filtration 2 wurde in Kalenderwoche 7 zweimal rückgespült.....	35
Abbildung 17	Auswertung verschiedener Prozessdaten über eine Woche. Hier exemplarisch die Kalenderwoche 39 mit Zulauf-proportionaler Steuerung der Ozondosierung (Zielwert: 0.55 gO ₃ /gDOC bzw. 3 gO ₃ m ³ , Annahme 5.5 gDOC/m ³).	35
Abbildung 18	Sandfilter der ARA Neugut in der Filtrationshalle. Die Sandfilteranlage der ARA Neugut besteht aus zwei Filtern mit je zwei Kammern, welche über einen Quelltopf beschickt werden. Bei Rückspülungen kann der Zulauf nur über einen Filter geleitet werden. Über Schieber kann der Ablauf der Nachklärung auch direkt auf die Filter geleitet werden bzw. können für Revisionen auch die Filter umfahren werden.	36
Abbildung 19	Fliessschema eines von oben nach unten durchströmten Abwasserfilters. Das Filtermedium ist ausgetauscht mit einer Kornkohle bzw. GAK (aus Abegglen und Siegrist, 2012).	38
Abbildung 20	Verlauf der Beladung (oben) bzw. Konzentrationsprofil eines gelösten Stoffes (unten) im Ablauf von Filtern mit mehreren Filterzellen in Parallelschaltung mit granulierter Aktivkohle (aus Beier 2010, nach Sontheimer et al. 1995).	39
Abbildung 21	Schematischer Aufbau der GAK-Filtration 1 und 2. Beide Kolonnen sind baugleich und als Druckfilter aufgebaut. Diese sind abwärtsdurchströmt und wurden beide mit frischer Kohle (Reaktivat) aufgestartet. Die Kolonnen und das GAK-Material wurden durch die Firma ChemVironCarbon zur Verfügung gestellt.	41
Abbildung 22	Standort der beiden GAK-Filtrationen 1 und 2. GAK-Filtration 1 erhält den Ablauf der Nachklärung, welcher vor der GAK-Kolonne in 2014 mittels eines Tuchfilters filtriert wurde. Der Tuchfilter steht oberhalb der Kolonnen auf dem Podest und wurde von der Firma Mecana zur Verfügung gestellt, Die Schmutzwasserkammer des Filters wurde belüftet.	42
Abbildung 23	Bilder der GAK-Filtration 3 in der Versuchshalle der Eawag 2012 bis 2013 und schematischer Aufbau der Filtration. Zu dieser Zeit wurde die Kolonne mit DOC und Spurenstoffen des Ablauf der Nachklärung der Versuchskläranlage der Eawag bis etwa 16'000 BV beladen. Nach Abbau und Wiederaufbau in der Versuchshalle der ARA Neugut (vgl. auch Abbildung 25) wird der Überstau über ein gesteuertes Ablaufventil	

	auf 1 m Überstau eingeregelt und wird automatisiert rückgespült. Die GAK-Kolonne wurde von der Firma Wabag zur Verfügung gestellt.43
Abbildung 24	Abwärts durchströmter Festbettreaktor mit strukturierte Packung (Wabenpackung) mit $240\text{m}^2/\text{m}^3_{\text{Packung}}$ als Aufwuchsträger. Das Foto links zeigt eine zylindrisch zugeschnittene Wabenpackung (neu), welche in der Reaktorsäule eingebaut ist. Insgesamt sind 14 derartiger Packungselemente im Reaktor. Das gesamte Packungsvolumen beträgt 220 Liter.45
Abbildung 25	Festbettreaktor als Kolonne mit strukturierter Wabenpackung in der Versuchshalle der ARA Neugut. Die Packungshöhe beträgt 3.1 m. Gesamtbauhöhe der Kolonne ist rd. 6.20m. Rechts neben der Festbettkolonne die GAK-Filtration 3. Beide Systeme besitzen am Fuss der Kolonnen einen Polsterraum bzw. Fussstück, welches mit Ablaufregelventil und Anschlussstutzen für Druckluft und Brauchwasser zur Rückspülung ausgestattet sind. Die Festbett-Kolonne als auch der GAK-Filter wurden von der Firma Wabag zur Verfügung gestellt.....45
Abbildung 26	Schema des Wirbelbett-Reaktors.47
Abbildung 27	Wirbelbett-Reaktor mit nachgeschalteter Tuchfiltration (Minifilter) der Firma Mecana Umwelttechnik AG.47
Abbildung 28	Biofilmträger BWT 15 ohne Biofilmbewuchs und zunehmender Bewuchs im Verlauf der Betriebszeit. Das zweite Bild oberste Reihe zeigt bereits eine feine Biofilmausbildung (hellbraune Einfärbung) nach knapp 6 Wochen Betrieb. Die Carrier wurden freundlicher Weise durch die Firma JS Umwelttechnik AG (Hottwil, CH) kostenlos zur Verfügung gestellt...48
Abbildung 29	Standard-Polstoff zur Tuchfiltration. Aufgrund seiner Struktur und Aufbau ermöglicht der Pol-Stoff die Verbindung von Oberflächenfiltration und Raumfiltration. Feststoffe lagern sich im Wesentlichen oberflächlich an, können aber auch in den Polstoff eindringen.49
Abbildung 30	Schematischer Aufbau des Mecana-Mini-Filters. Der verwendete Filter ist ein Pilotfilter. In einer grosstechnischen Anwendung sind die Filtertücher auf Trommeln aufgespannt, welche bei der Rückspülung bzw. Reinigung drehen.....50
Abbildung 31	DOC-Konzentrationen im Zulauf zum Ozonreaktor ARA Neugut.53
Abbildung 32	Relativer Abbau des DOC durch Ozonung mit unterschiedlichen spezifischen Ozondosen. Eine Abhängigkeit des relativen DOC-Abbaus von der spezifischen Ozondosis besteht nicht.54
Abbildung 33	Relative Elimination des DOC im Sandfilter der ARA Neugut nach der Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen. Eine Abhängigkeit des relativen DOC-Abbaus von der spezifischen Ozondosis besteht nicht.55
Abbildung 34	Relativer DOC-Abbau durch Ozonung und anschliessender Sandfiltration der ARA Neugut bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen zwischen 0.45 und 1.1 mgO_3/gDOC56
Abbildung 35	Relativer Abbau des DOC in der grosstechnischen Sandfiltration und der GAK-Filtration 3 nach Ozonung mit unterschiedlichen spezifischen Ozondosen.....57
Abbildung 36	Relative DOC-Elimination in der GAK-Filtration 3. Vor Einsatz der GAK-Filtration im ReTREAT wurde diese bereits 2012 bis 2013 mit Ablauf der Nachklärung der ARA Eawag betrieben (bis rund 16'000 Bettvolumen (BV). Der Hintergrund DOC war um rund 2 mg/l höher als beim Zulauf nach Ozonung. Die Elimination bezieht sich auf den DOC-Gehalt im Zulauf zur Filtration.....58

Abbildung 37	Die DOC-Reduktion in GAK-Filtration 1 und 2 verringert sich mit zunehmender behandelter Abwassermenge bzw. Bettvolumina. C0 ist die DOC-Zulauf-konzentration zum Filter, welche durch die Ozonung für GAK-Filtration 2 geringer ist.	59
Abbildung 38	Vergleich des Verlaufes der DOC-Beladung respektive der DOC-Eliminations-leistung der GAK-Filtrationen 1, 2 sowie 3. Diese nimmt bei allen GAK-Filtrationen mit zunehmender behandelter Abwassermenge bzw. durchgesetzten Bettvolumina ab. Nach Erlöschen der Sorptionskapazität verbleibt bei allen drei GAK-Filtern eine Restelimination von zwischen 15 und 20%.....	60
Abbildung 39	DOC-Eliminationen im Festbett und Wirbelbett im Vergleich.	61
Abbildung 40	Übersicht über die mittleren DOC-Eliminationen im Sandfilter, GAK-Filtration 3 sowie Festbett-Reaktor und Wirbelbett (n = Anzahl der Messungen).	61
Abbildung 41	Bildung und Abbau von assimilierbarem, organischem Kohlenstoff (AOC) in der biologischen Stufe (Ablauf NKB), Ozonung (QT) und den Nachbehandlungen (GAK-Filtrationen 2 und 3 (GAK 2 und 3), Wirbelbett (WB) sowie Sandfiltration (SF), Tuchfilter (TF). GAK-Filtration 1 (GAK1) erhält den Ablauf der Nachklärung. Die Resultate basieren auf drei unabhängigen Messungen durch die Abteilung Mikrobiologie (Frederik Hammes und Jürg Sigrist).	62
Abbildung 42	Relative Elimination des AOC bezogen auf den Ablauf der Ozonung. ..	63
Abbildung 43	Feststoffgehalte der verschiedenen Abläufe der Behandlungsstufen. Die Tuchfiltration war im Fall der GAK-Filtration 1 vorgeschaltet respektive beim Wirbelbett nachgeschaltet.....	65
Abbildung 44	Relativer Rückhalt von Feststoffen in den betrachteten Nachbehandlungen.	66
Abbildung 45	Tubifex aus dem Überlaufgefäß der Probenahmeeinrichtung von GAK-Filtration 2.	67
Abbildung 46	Befall des Festbettes mit Schnecken. Nach Abstellen des Zulaufes über Tage sammeln sich die Schnecken aufgrund des Sauerstoffmangels an der Oberfläche und können entnommen werden Diese Massnahme hat jedoch nur vorübergehend Erfolg. Nach Ausbau der Wabenpackungselementen wurde kein Biofilm vorgefunden, jedoch massenhaft Schneckenhäuser.	68
Abbildung 47	Screening der ARA Neugut nach 550 Substanzen bei einer spezifischen Ozondosis von 0.55 gO ₃ /gDOC. Summe der Konzentrationen der gefunden Substanzen (links) sowie deren Eliminationen (rechts) in der biologischen Behandlung (Zulauf ARA zu Zulauf Ozonung), in der Ozonung und über die ganze ARA (Zulauf zu Ablauf ARA nach Sandfilter).	73
Abbildung 48	Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	74
Abbildung 49	Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	74
Abbildung 50	Durchschnittliche Elimination der 6 ausgewählten Leitsubstanzen über GAK 1 (parallel zur Ozonung) und GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	75
Abbildung 51	Elimination aller Leitsubstanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. (a) 6 Leitsubstanzen Gruppe 1 (sehr gut eliminierbar). (b) 4 Leitsubstanzen Gruppe 2 (schwerer eliminierbar).	76

Abbildung 52	Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 1 (parallel zur Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	76
Abbildung 53	Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 2 (nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	76
Abbildung 54	Elimination ausgewählter Substanzen über GAK-Filtration 3 (vorbeladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben.	77
Abbildung 55	Elimination weiterer Substanzen über GAK-Filtration 3 (beladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben...	78
Abbildung 56	Durchschnittliche Elimination der 6 ausgewählten Leitsubstanzen über GAK-Filtration 3 (beladen, nach Ozonung) in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina. Bis zu 16'000 BV wurde der Filter mit biologisch behandeltem Abwasser betrieben.....	79
Abbildung 57	Abbau ausgewählter Substanzen über Sandfilter (oben), Festbett (Mitte) und Wirbelbett (unten).	80
Abbildung 58	Elimination quantifizierbarer Transformationsprodukte über (a) GAK-Filtration 2 und (b) GAK-Filtration 3 in Abhängigkeit der gefahrenen Bettvolumina.	84
Abbildung 59	Vergleich der Elimination von vier Mikroverunreinigungen (gefüllte Symbole) mit deren Transformationsprodukten (leere Symbole) in GAK-Filtration 2 (Dreiecke) und GAK-Filtration 3 (Quadrate) für (a) Hydrochlorothiazide/Chlorothiazid, (b) Tramadol*/Tramadol-N-oxid, (c) Venlafaxin/Venlafaxin-N-oxid, und (d) Fexofenadin/Fexofenadin-N-oxid.	85
Abbildung 60	Elimination der quantifizierbaren Transformationsprodukte in den biologischen Systemen Sandfilter (SF), Festbett (FB) und Wirbelbett (WB).....	85
Abbildung 61	Elimination von nicht quantifizierbaren Transformationsprodukten in den Nachbehandlungen (GAK-Filtration 3: BV 37'000).....	86
Abbildung 62	Konzentrationen von Bromid (rot) sowie Bromat vor (blau) und Bromat nach (grün) der Ozonung bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen.	88
Abbildung 63	Konzentrationen von Bromid (rot) und Bromat (grün) nach der Ozonung (Ozondosis 4 mg/l, 0.67 gO ₃ /gDOC) und nach den Nachbehandlungen (GAK-Filtration 2: 4'900 BV; GAK-Filtration 3: 27'000 BV).....	88
Abbildung 64	Konzentrationen von NDMA vor (blau) und nach (rot) der Ozonung und nach dem Sandfilter (grün) bei einer spezifischen Ozondosierungen von 0.54-0.55 gO ₃ / gDOC.	90
Abbildung 65	Prozentualer Abbau von NDMA im Sandfilter (n=8) und in den anderen Nachbehandlungen (n=4) (GAK-Filtration 2: 12'500-20'000 BV, GAK-Filtration 3: 35'000-43'000 BV).	90
Abbildung 66	Beispiel einer Dosis-Wirkungsbeziehung mit den Toxizitätsparametern NOEC, LOEC und EC50. ♦ Kontrolle, ◇ Behandlung, * signifikante Unterschiede zur Kontrolle (Abbildung 66 A). Abbildung 66 B zeigt die Ableitung von Toxizitäts-Äquivalenzkonzentrationen (TEQs) bzw. bioanalytischen Äquivalenz-konzentrationen (BEQ) durch den Vergleich der Effektkonzentrationen einer Umweltprobe mit jener einer Referenzsubstanz, z.B. Diuron. Die TEQ bzw. BEQ ist definiert als jene Konzentration der Referenzsubstanz, die den gleichen Effekt hat wie die Umweltprobe. NOEC No observed effect concentraton, LOEC lowest	

	observed effect concentration, EC Effektkonzentration, LC Lethale Konzentration.	99
Abbildung 67	Semi-quantitative Auswertung der histopathologischen Leberveränderungen mit Regenbogenforellen. Gewebssklassen: 1 = Kontroll-Status, 2 = Zwischenstadium, 3 = Reaktionsstadium, 4 = Zwischenstadium, 5 = Stadium der Zerstörung. Gewebssklasse 1 und 5 kamen bei diesem Versuch nicht vor. C = künstlich aus de-ionisiertem Wasser hergestelltes Kontrollmedium, SC = NKB: Nachklärbecken, O3 = OZ: Ozonung, SF: Sandfilter, GAC2 = GAK-Filtration 2: Granulierte Aktivkohle (frisch), GAC 3 = GAK-Filtration 3: vorbeladene GAK, TFB = WB: Wirbelbett, FB: Festbett.	108
Abbildung 68	Hauptkomponentenanalyse aller getesteten Biomarker in Regenbogenforellen auf der ARA Neugut. NKB: Nachklärbecken, O3: Ozonung, SF: Sandfilter, GAK-Filtration 2: Granulierte Aktivkohle (frisch), GAK-Filtration 3: vorbeladene GAK, WB: Wirbelbett, FB: Festbett. n Kontrolle = 4, n Behandlung = 3. Umso näher die Daten liegen umso ähnlicher verhalten sich die Biomarker in den Behandlungen.	109
Abbildung 69	Konzentration der intakten Zellen an den verschiedenen Probenahmestellen über einen Zeitraum von 2 Monaten. Alle Messungen wurden mit dem BD Accuri C6 Durchflusszytometer durchgeführt. Die Diskriminierung zwischen intakten und geschädigten Zellen erfolgte mittels SYBR Green I und Propidium Iodid Färbung. Ozondosis zu Beginn (Messungen 1-4) ca. 0.8 mgO ₃ /mgDOC, anschliessend 0.6 mgO ₃ / mgDOC (Messungen 5-20).	116
Abbildung 70	Box-Whisker-Plot Darstellung der Zellkonzentration an den verschiedenen Probenahmestellen. Grau eingezeichnet das obere sowie untere Quartil und den Median der Werte. Die schwarzen Punkte stellen einzelne Ausreisser dar.	118
Abbildung 71	„Fingerabdruck“ der verschiedenen Proben berechnet nach Prest et al. 2014 (links); Überlagerung des Fluoreszenzsignals von GAK-Filtration 2 und Festbett (rechts).	118
Abbildung 72	Durchflusszytometrische Dichte Plots (Grün- versus Rotfluoreszenz aufgetragen). Von links nach rechts Quelltopfprobe (Reaktor), Sammelprobe QT und Zulauf Pilotanlagen. Zellen sind mit SYBR Green I und Propidium Iodid angefärbt. Das rote elektronische Gate grenzt den Bereich der Membran intakten Zellen ab.	119
Abbildung 73	Überlagerung der Intensität der Grünfluoreszenz folgender Proben: QT Reaktor (rot), QT Sammelprobe (schwarz) und Zulauf Nachbehandlung (blau).	120
Abbildung 74	Anzahl kultivierbarer Zellen pro mL über einen Zeitraum von 2 Monaten. Die unterschiedlichen Farben symbolisieren die einzelnen Entnahmestellen.	121
Abbildung 75	Übersicht der Konzentrationen an den entsprechenden Probenahmestellen von <i>Bacillus cereus</i> , <i>Staphylococcus aureus</i> , <i>Vibrio parahaemolyticus</i> und <i>Listeria sp</i> an zwei aufeinander folgenden Tagen (blau = 21.12.2014; rot = 22.12.2014). Keine Probe vom Wirbelbett da außer Betrieb.	122
Abbildung 76	Konzentration der Indikatoren E. coli, Enterokokken und Pseudomonaden an den einzelnen Probenahmestellen. Angegeben sind die Mittelwerte sowie Standardabweichung (n=3).	123
Abbildung 77	Durchflusszytometrische Messung der Abnahme der intakten Zellzahl in Abhängigkeit der Ozondosis (n=3). In rot die gefilterte NKB	

	Wasserprobe sowie in grün die ungefilterte Wasserprobe. Als Orientierung wurden die Messungen der ARA Neugut in das Diagramm eingefügt.	124
Abbildung 78 A - D	Diagramm A (links, obere Reihe) Auswirkungen verschiedener Reinigungsstufen auf die gesamte mikrobielle Fracht (Total), sowie Bakterien mit multipler Resistenz gegen Sulfametoxazol/ Trimetoprim/ Tetrazyklin (S/T/T) oder Norfloxacin/Ceftazidim (N/C) sowie Diagramm B, links untere Reihe auf intrazelluläre Genkopien des universellen bakteriellen 16S rRNA Gens und des Sulfonamidresistenzgens <i>su1</i> . Diagramme C und D, rechts obere und untere Reihe: Verändert sich der relative Anteil von Resistenzfaktoren bezogen auf die Gesamtpopulation, weist dies auf selektive Prozesse hin, VKB = Vorklärbecken, NKB = Nachklärbecken, QT = Quelltopf/Ozonreaktor, SFin = Abfluss Ozonreaktor/Zufluss zum Sandfilter, SF = Sandfilter, CFU = engl. Abkürzung für Koloniebildende Einheiten (colony forming units).	127
Abbildung 79	Investitionskosten für die Realisierung einer Ozonung und verschiedener biologischer Nachbehandlungen für die betrachtete Kläranlage mittlerer Ausbaugrösse (O ₃ = Ozonung; SF = Sandfiltration; GAK = Filtration mit granulierter Aktivkohle, WB = Wirbelbett; TF = Tuchfiltration). Die Kosten für eine einmalige GAK-Füllung betragen etwa 0.9 Mio. Sfr., entsprechend etwa 900 m ³ GAK oder rund 400 Tonnen GAK.	130
Abbildung 80	Jahreskosten der betrachteten Verfahrenskombinationen. Die Investitionskosten bzw. Kapitaldienst für die Variante mit Austausch der GAK beinhaltet nicht die Kosten für die GAK-Füllung.	131

Tabellen:

Tabelle 1	Eliminationsleistung der ARA Neugut (Quelle: www.neugut.ch , Stand 2016)	18
Tabelle 2	Übersicht der Betriebsgrössen der eingesetzten GAK-Filtrationen im Projekt.....	44
Tabelle 3	Reaktivität ausgewählter Stoffe, von denen die Transformationsprodukte identifiziert und einige käuflich sind. Konzentration der Stoffe im Ablauf der biologischen Stufe und deren Abbau bei einer Ozondosis von 3 mg/L (0.54 ± 0.05 g O ₃ /g DOC).....	81
Tabelle 4	Reaktivität ausgewählter Stoffe, von denen die Transformationsprodukte anhand der genauen Masse nachgewiesen aber nicht käuflich und quantifizierbar sind. Konzentration der Stoffe im Ablauf der biologischen Stufe und deren Abbau bei einer Ozondosis von 3 mg/L (0.54 ± 0.05 g O ₃ /g DOC).....	82
Tabelle 6	Change Indices (CI) für in vitro- und in vivo-Biotests der kombinierten Reinigungsstufen. Ein roter Hintergrund bedeutet CI ≤ 0.75 = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet CI ~ 1 = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet CI ≥ 1.25 = abnehmende Effekte in der Mehrzahl der Messkampagnen (≥ 2). Ausgestrichene Felder bedeuten, dass keine Proben aus dem Vorklärbecken bzw. dem Nachklärbecken gemessen wurden und daher die Wirkung der biologischen Behandlung nicht untersucht werden konnte.....	105
Tabelle 7	Change Indices (CI) für in vitro- und in vivo-Biotests der Nachbehandlungen. Ein roter Hintergrund bedeutet CI ≤ 0.75 = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet CI ~ 1 =	

	gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte in der Mehrzahl der Messkampagnen (≥ 2). Var. und # bezeichnen variierende Ergebnisse zwischen verschiedenen Messkampagnen (in grau). * bezeichnet Ergebnisse die nicht numerisch belegt werden können, da sie unterhalb der Mutagenitätsgrenze liegen.	106
Tabelle 8	Change Indices (CI) der kombinierten Reinigungsstufen für in vivo-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte. Ausgestrichene Felder bedeuten, dass keine Proben aus dem Vorklärbecken gemessen wurden und daher die Wirkung der biologischen Behandlung nicht untersucht werden konnte	110
Tabelle 9	Change Indices (CI) der Nachbehandlungen für in vivo-Biotests im Durchfluss auf der ARA Neugut. Ein roter Hintergrund bedeutet $CI \leq 0.75$ = zunehmende Wirkung, ein grauer Hintergrund bedeutet $CI \sim 1$ = gleichbleibende Effekte und ein grüner Hintergrund bedeutet $CI \geq 1.25$ = abnehmende Effekte	111
Tabelle 9	Übersicht über die anfallenden spezifischen Kosten für die Realisierung der Spurenstoffelimination	132
Tabelle 10	Übersicht und Einschätzung der verschiedenen Nachbehandlungen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit sowie Wirtschaftlichkeit. Die in der Tabelle verwendeten Symbole sind wie folgt definiert: + + + = sehr gut / sehr hoch, + + = gut / hoch, + = gering / mässig, o = neutral / keine Wirkung, - = negative Auswirkung	134
Tabelle 11	MS Parameter für die Analyse der Mikroverunreinigungen	157
Tabelle 12	Festphasenextraktion für Biotests (nach Escher et al., 2008b): Überblick über die Arbeitsschritte der für die biologische Analytik von allgemein toxischen, mutagenen und Photosystem II-hemmenden Substanzen verwendete Probenaufbereitungsmethode	159
Tabelle 13	Anreicherungsfaktoren der Abwasserproben für die <i>in vitro</i> Biotests im Labor	160
Tabelle 14	Definition der Mutagenität im Ames Test	160

Gleichungen

Gleichung 1	$M_{Ozon} = d_{soll} \times Q_{Abwasser}$	26
Gleichung 2	$M_{Ozon} = d_{soll} \times Q_{Abwasser}$	26
Gleichung 3	$\Delta SAK_{254} = (1 - (SAK_{254,OUT} / SAK_{(254,IN)}) \times 100 [\%]$	27
Gleichung 4	$O_3 + NO_2^- \rightarrow O_2 + NO_3^-$	27
Gleichung 5	$BVT \text{ oder } EBV = BV = V_{behandelt} / V_{Filter}$	39
Gleichung 6		
CI	= ECx- oder NOEC oder LOEC-Werte nach Reinigungsstufe ECx- oder NOEC oder LOEC-Werte vor Reinigungsstufe	100
Gleichung 7	$CI = BEQ \text{ nach Reinigungsstufe} - BEQ \text{ vor Reinigungsstufe} - 1$	100

Literatur

- Abegglen, C., Escher, B., Hollender, J., Koepke, S., Ort, C., Peter, A., Siegrist, H., von Gunten, U., Zimmermann, S., Koch, M., Niederhauser, P., Schärer, M., Braun, C., Gälli, R., Junghans, M., Brocker, S., Moser, R. und Rensch, D., (2009): Schlussbericht Pilotversuche Regensdorf. Eawag, AWEL, Bafu, BMG, Hunziker BetaTech.
- Abegglen, C. und Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen. Bundesamt für Umwelt – Wissen Nr. 1214: 210 S.
(<http://www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01661/index.html?lang=de>).
- Acero, J. L.; Stemmler, K.; von Gunten, U. (2000) Degradation kinetics of atrazine and its degradation products with ozone and OH radicals: A predictive tool for drinking water treatment. Environ. Sci. Technol. 34, 591–597.
- Alt, K. (2016): schriftliche Mitteilung vom 19.04.2016 an die Eawag, Ingenieurbüro Hydroingenieure, Düsseldorf (D).
- ARGE (2014): Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen, Untersuchungs- und Entwicklungsvorhaben im Bereich Abwasser zum Themenschwerpunkt: Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen, Abschlussbericht zur Phase 2 (Januar 2012 bis Juni 2013), Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren, Vergabenummer 08-058/1, Arge Spurenstoffe NRW, Teilprojekt 6, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes NRW
https://www.lanuv.nrw.de/uploads/tx_mmkresearchprojects/Phase2_Abschlussbericht_2014.pdf
- Antakyali, D. (2015): schriftliche Mitteilung vom 30.09.2015 an die Spurenstoffplattform VSA, Kompetenzzentrum-Mikroschadstoffe, NRW.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H. und Pinnekamp, J. (2016a): Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen, Ein Überblick über halbtechnischer und volltechnischer Untersuchungen – Teil 1: Veranlassung, Zielsetzung und Grundlagen, Korrespondenz Abwasser, Abfall, 2016 (63) – Nr. 3, S. 187 - 192
- Benitez, F.J., Acero, J.L., Garcia-Reyes, J.F., Real, F.J., Roldan, G., Rodriguez, E. and Molina-Díaz, A. (2013) Determination of the reaction rate constants and decomposition mechanisms of ozone with two model emerging contaminants: deet and nortriptyline. Ind. Eng. Chem. Res. 52(48), 17064-17073.
- Benstöm, F., Nahrstedt, A., Böhler, M., Knopp, G., Montag, D., Siegrist, H. und Pinnekamp, J. (2016b): Leistungsfähigkeit granulierter Aktivkohle zur Entfernung organischer Spurenstoffe aus Abläufen kommunaler Kläranlagen, Ein Überblick über halbtechnischer und volltechnischer Untersuchungen – Teil 1: Veranlassung, Zielsetzung und Grundlagen, Korrespondenz Abwasser, Abfall, 2016 (63) – Nr. 4, S. 267 – 289.

- Boehler, M., Zwickenspflug, B., Hollender, J., Thernes, J., Joss, A. and Siegrist, H. (2012a): Removal of micropollutants in municipal wastewater treatment plants by powder-activated carbon. *Water Science and Technology*, Vol. 66 Issue: 10 (2012), pp. 2115-21.
- Böhler, M., Wittmer, A., Heisele, A., Wohlhausser, A., Salhi, L., Gunten, U. von, Siegrist, H., McArdell, C., Longrée, P., Beck, B. (2012b): Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut, Hrsg.: EAWAG, Zürich.
- Böhler, M., Fleiner, J., Siegrist, H. und McArdell, C.S. (2015): Praxisanwendung von Regelung und Steuerung der Ozon-Dosierung bei der Spurenstoffelimination via Absorbanz-Messung, 11. Aachener Tagung Wassertechnologien, 27./28.10.2015, Eurogress, Aachen
- Böhler, M., Fleiner, J., McArdell, C.S., Teichler, R., Siegrist, H., Kienle, K., Langer, M. und Wunderlin, P. (2017): Projekt ReTREAT – Untersuchungen zur biologischen Nachbehandlung nach Ozonung, *Aqua & Gas*, Nr. 5, 2017
- Borowska, E., Bourgin, M., Hollender, J., Kienle, C., McArdell, C.S., von Gunten, U. (2016): Oxidation of cetirizine, fexofenadine and hydrochlorothiazide during ozonation: Kinetics and transformation products, *Water Research* 94, 350-362.
- Bourgin, M., Borowska, E., Helbing, J., Hollender, J., Kaiser, H.-P., Kienle, C., McArdell, C.S., Simon, E. and von Gunten, U. (2017): Effect of operational and water quality parameters on conventional ozonation and the advanced oxidation process O₃/H₂O₂: Kinetics of micropollutant abatement, transformation product and bromate formation in a surface water. *Water Res.* 122, 234-245.
- Bourgin, M., Beck, B., Boehler, M., Borowska, E., Fleiner, J., Salhi, E., Teichler, R., von Gunten, U., Siegrist, H., McArdell, C.S. (2018): Evaluation of a full-scale wastewater treatment plant upgraded with ozonation and biological post-treatments: Abatement of micropollutants, formation of transformation products and oxidation by-products. *Water Research* 129, 486-498.
- Christophoridis, C., Nika, M.-C., Aalizadeh, R., Thomaidis, N. S. (2016): Ozonation of ranitidine: Effect of experimental parameters and identification of transformation products. *Science of the Total Environment* 557–558, 170–182.
- Deutscher, R. (2016), schriftliche Mitteilung vom 7.04.2016 an die VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen", Mitarbeiter der Kläranlage Duisburg-Vierlinden.
- Dodd, M.C., Buffle, M.-O. and von Gunten, U. (2006): Oxidation of antibacterial molecules by aqueous ozone: Moiety-specific reaction kinetics and application to ozone-based wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 40(6), 1969-1977.
- Escher, B. I., Bramaz, N., Mueller, J. F., Quayle, P., Rutishauser, S. und Vermeirssen, E. L. M. (2008): Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples. *J Environ Monit* 10(5), pp 612-621.
- Escher, B. I., Neale, P. A. und Leusch, F. D. L. (2015): Effect-based trigger values for in vitro bioassays: Reading across from existing water quality guideline values. *Water Res* 81, pp 137-148.

- Fent, K. (2013): Ökotoxikologie, Umweltchemie - Toxikologie - Ökologie. Stuttgart, New York, Georg Thieme Verlag.
- Fleiner J., Wittmer A., Böhler M., McArdell, C.S., Teichler R, Bourgin M., Schachtler M., Siegrist, H. (2015): „Ozonung ARA Neugut, Dübendorf - Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung“, Schlussbericht BAFU, 2015.
- Fux, C., Kienle, C., Joss; A., Wittmer, A. und Frei, R. (2015): Ausbau der ARA Basel mit 4. Reinigungsstufe – Pilotstudie: Elimination Mikroverunreinigungen und ökotoxikologischer Wirkungen, Aqua & Gas, Nr. 7/8 | 2015
- Fux, C., (2016), schriftliche Mitteilung vom 31.03.2016 an die Eawag, Ingenieurbüro TBF, Zürich.
- Gerity, D., Gamage, S., Jones, D., Korshin, G.V., Lee Y., Pisarenko, A., Trenholm R.A., Von Gunten, U., Wert, E.C. and Snyder, A. A.(2012): "Development of surrogate correlation models to predict trace organic contaminant oxidation and microbial inactivation during ozonation", Water Research 46, 6257-6272, 2012.
- Hoang, T. C., Tomasso, J. R. und Klaine, S. J. (2004): Influence of water quality and age on nickel toxicity to fathead minnows (*Pimephales promelas*). Environmental Toxicology and Chemistry 23(1), pp 86-92.
- Hollender, J., Zimmermann, S. G., Koepke, S., Krauss, M., McArdell, C. S., 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. Environ. Sci. Technol. 43 (20), 7862–7869.
- Hübner, U., Seiwert, B., Reemtsma, T., Jekel, J. (2014): Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment e Indications from column experiments. Wat. Res. 49, 34-43.
- Jekel, M., Altmann, J., Ruhl, A. S., Sperlich, A., Schaller, J., Gnirss, R., Miehe, U., Stapf, M., Remy, C. und Mutz, D. (2016): Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken, Projekt IST4R, Hrsg.: Jekel, M., Ruhl, A.J., Universitätsverlag der TU Berlin.
- Kaiser, H.-P., Köster, O., Gresch, M., Périsset, P.M.J., Jäggi, P., Salhi, E. and von Gunten, U. (2013): Process control for ozonation systems: A novel real-time approach. Ozone Sci. Eng. 35(3), 168-185.
- Keen, O.S., Ferrer, I., Michael Thurman, E. and Linden, K.G. (2014): Degradation pathways of lamotrigine under advanced treatment by direct UV photolysis, hydroxyl radicals, and ozone. Chemosphere 117, 316-323.
- Keysers C., Thöle D. und Pinnekamp J.: „Steuer- und Regelungskonzepte des dynamischen Rezirkulationsbetriebs zur Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Schwerte des Ruhverbands“. Institut für Siedlungswasserwirtschaft (ISA) der RWTH Aachen. Beitrag zur DWA Fachtagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen, Tagungsband, Fulda, 2013.

- Kienle, C., Baumberger, D., Schifferli, A., Santiago S., Weil M. und Werner I. (2013): Evaluation der Ökotoxizität von Kläranlagenabwasser der ARA Basel mit Biotests vor und nach der Anwendung erweiterter Abwasserbehandlungsmethoden. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf.
- Kienle, C., Kase, R., Schärer M. und Werner I. (2015): Ökotoxikologische Biotests - Anwendung von Biotests zur Evaluation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. *Aqua & Gas* 7/8, pp 18-26.
- Kienle, C., Kase R. und Werner I. (2011): Evaluation of bioassays and wastewater quality - In vitro and in vivo bioassays for the performance review in the project "Strategy Micropoll". Swiss Centre for Applied Ecotoxicology Eawag-EPFL, Dübendorf.
- Kienle, C., Langer, M., Ganser, B., Gut, S., Schifferli, A., Thiemann, C., Vermeirssen, E. und Werner, I. (2017): Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung – ReTREAT: Teilprojekt Biotests. Studie im Auftrag des Bundesamtes für Umwelt (BAFU), Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie
- Eawag-EPFL, Dübendorf Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung – ReTREAT: Teilprojekt Biotests. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, Dübendorf. (in preparation).
- Klaer, K., Montag, D., Pinnekamp, J., Veith, M. und Stürznickel, K.-H. (2015): Spurenstoff-elimination durch den kombinierten Einsatz von granulierter Aktivkohle und Ozon am Beispiel der Kläranlage Leverkusen, 10. Aachener Tagung, Wasser und Membranen, 29. und 30. Oktober 2013, Eurogress, Aachen.
- Kosaka, K., Asami, M., Konno, Y., Oya, M., Kunikane, S. (2013): Identification of antiyellowing agents as precursors of N-nitrosodimethylamine production on ozonation from sewage treatment plant influent. *Environmental Science & Technology* 43 (14), 5236-5241.
- Kovalova L., Siegrist H., Singer H., Wittmer A., McArdell C.S. (2012): Hospital Wastewater Treatment by Membrane Bioreactor: Performance and Efficiency for Organic Micropollutant Elimination. *Environ. Sci. Technol.* 46, 1536-1545, [dx.doi.org/10.1021/es203495d](https://doi.org/10.1021/es203495d).
- Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J. (2009): Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. *Wat. Res.* 43, 4381-4391.
- Krasner, S.W., Mitch, W.A., McCurry, D.L., Hanigan, D., Westerhoff, P. (2013). Formation, precursors, control, and occurrence of nitrosamines in drinking water: a review. *Water Res.* 47 (13), 4433-4450.
- Kreuzinger, N., Haslinger, J., Kornfeind, L., Schaar, H., Saracevic, E., Winkelbauer, A., Hell, F., Walder, C., Müller, M., Wagner, A. und Wieland, A. (2015): Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe, KOMOZAK Endbericht, Hrsg.: Bundesministerium für Land- und Forst, Umwelt und Wasserwirtschaft, Wien (A).

- Lajeunesse, A., Blais, M., Barbeau, B., Sauvé, S., Gagnon, C. (2013): Ozone oxidation of antidepressants in wastewater –Treatment evaluation and characterization of new by-products by LC-QToFMS. *Chemistry Central Journal* 7:15, 1-11.
- Lange, F., Cornelissen, S., Kubac, D., Sein, M.M., von Sonntag, J., Hannich, C.B., Golloch, A., Heipieper, H.J., Möder, M., von Sonntag, C. (2006): Degradation of macrolide antibiotics by ozone: A mechanistic case study with clarithromycin. *Chemosphere* 65, 17–23.
- Lee, Y., Gerrity, D., Lee, M., Encinas Bogeat, A., Salhi, E., Gamage, S., Trenholm, R.A., Wert, E.C., Snyder, S.A., V and Urs von Gunten, U. (2013) Prediction of Micropollutant Elimination during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: Use of Kinetic and Water Specific Information. *Environ. Sci. Technol.* 47, 5872-5881.
- Leikam, K. und Huber, S. (2015): Abwasserwerk Rosenbergsau, Strategie Zukunft - Behandlungsstufe für Mikroverunreinigungen, Pilotierung Ozonung, Bericht zur Pilotierung, Pöyry Schweiz AG, https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/02_Ozonung/BER_AWR_MV_Pilotierung_01_150930.pdf
- Lüddecke, F., Heß, S., Gallert, C., Winter, J., Güde, H., Löffler, H. (2015): Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques, *Water Res.*, 69 (2015), pp. 243–251.
- Magdeburg, A., Stalter D. und Oehlmann, J. (2012): Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species. *Chemosphere* 88(8), pp 1008-1014.
- Margot J., Magnet A., Thonney D., Chèvre N., de Alencastro F., Rossi L. (2011) : Traitement des micropolluants dans les eaux use – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne), Ed. Ville de Lausanne, (2011).
- Margot, J., Kienle, C., Magnet, A., Weil, M., Rossi, L., de Alencastro, L. F., Abegglen, C., Thonney, D., Chèvre, N., Schärer, M. und Barry, D. A. (2013): Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment* 461-462, pp 480-498.
- McArdell, C.S., Bourgin, M., Teichler, R., Borowska, E., Beck, B., Böhler, M., Fleiner, J., Salhi, E., von Gunten, U., Hollender, J., Siegrist, H., Kienle, C., Schifferli, A., Ganser, B., Gut, S., Simon, E., Werner, I., Besselink, H., van der Burg, B., (2015) Demonstration of design, application, controlling and long-term stability of wastewater oxidation. Deliverable D31.1, FP7 EU project DEMAU, Grant Agreement no. 308339, www.demau-fp7.eu.
- Metzger, S. (2010): Einsatz von Pulveraktivkohle zur weitergehenden Reinigung von kommunalem Abwasser. Dissertation TU Berlin, Oldenbourg Industrieverlag München.
- Miao, H.-F., Cao, M., Xu, D.-Y., Ren H.-Y., Zhao, M.-X., Huang, Z.-X., Ruan W.-Q. (2015) Degradation of phenazone in aqueous solution with ozone: influencing factors and degradation pathways. *Chemosphere* 119, 326-333.

- OECD (1992): OECD Guideline for testing of chemicals 210: Fish, Early-life Stage Toxicity Test. 210.
- Pehlivanoglu-Mantas, E., Hawley, E.L., Deeb, R.A., Sedlak, D.L. (2006). Formation of nitrosodimethylamine (NDMA) during chlorine disinfection of wastewater effluents prior to use in irrigation systems. *Water Res.* 40 (2), 341–347.
- Plumlee, M.H., Reinhard, M. (2007). Photochemical attenuation of N-nitrosodimethylamine (NDMA) and other nitrosamines in surface water. *Environ. Sci. Technol* 41 (17), 6170–6176.
- Prest, E. I., et al., (2013): "Monitoring microbiological changes in drinking water systems using a fast and reproducible flow cytometric method." *Water research* 47.19: 7131-7142.
- Prest, E. I., et al., (2014): "Combining flow cytometry and 16S rRNA gene pyrosequencing: a promising approach for drinking water monitoring and characterization", *Water research* 63 (2014): 179-189.
- Ratte, M. und Ratte, H. T. (2009): Beurteilung des Effektes von Abwasserbehandlung mittels Ozonung anhand von Toxizitätsparametern aus in vitro- und in vivo-Biotests. Daten aus Projekt „MicroPoll“ (Ozonung von gereinigtem Abwasser), Pilotversuch Regensdorf, Teil: „Effektbasierte Testsysteme mit Aufkonzentrierung“ und „Standardisierte Testverfahren“.
- Reungoat J., Macova M., Escher B., Carswell S., Mueller J., Keller J. (2010): Removal of micropollutants and reduction of biological activity in a full scale reclamation plant using ozonation and activated carbon filtration, *Wat.Res.* 44(2), p. 477–492.
- Reungoat J., Escher B., Macova M., Keller J. (2011): Biofiltration of wastewater treatment plant effluent: Effective removal of pharmaceuticals and personal care products and reduction of toxicity, *Wat.Res.* 45, p. 2751–2762.
- Reungoata, J., Escher, B.I., Macova, M., Argaud, F.X., Gernjak, W. and J. Keller, J. (2012): Ozonation and biological activated carbon filtration of wastewater treatment plant effluents, *Water Research* Volume 46, Issue 3, pp. 863–872.
- Richter, M., Quayle, P., Rutishauser, S. und Escher B. (2008): Standard Operation Procedure (SOP): Bacterial Bioluminescence Inhibition Test, Determination of the inhibition of light emission of *Vibrio fischeri* (Luminescent bacteria test, Microtox) by concentrated water samples in 96-Well Microtiter plate. Eawag Aquatic Research.
- Rodayan, A., Roy, R., Yargeau, V. (2010) Oxidation products of sulfamethoxazole in ozonated secondary effluent, *J. Hazardous Materials* 177, 237-243.
- Salhi, E., von Gunten, U. (1999). Simultaneous determination of bromide, bromate and nitrite in low $\mu\text{g l}^{-1}$ levels by ion chromatography without sample pretreatment. *Water Res.* 33 (15), 3239-3244.
- Schachtler, M. und Hubaux, N. (2016): BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung, UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen, *Aqua & Gas*, Nr. 5, 2016.

- 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. *Wat. Res.* 75, 324-335.
- Schmidt, C.K., Brauch, H.J. (2008). N, N-dimethosulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment. *Environmental Science & Technology* 42 (17), 6340-6346.
- Sedlak, D.L., Deeb, R.A., Hawley, E.L., Mitch, W.A., Durbin, T.D., Mowbray, S., Carr, S. (2005): Sources and fate of nitrosodimethylamine and its precursors in municipal wastewater treatment plants. *Water Environ. Res.* 77 (1), 32–39.
- Sein, M.M., Zedda, M., Tuerk, J., Schmidt, T.C., Golloch, A. and von Sonntag, C. (2008): Oxidation of diclofenac with ozone in aqueous solution. *Environ. Sci. Technol.* 42(17), 6656-6662.
- Soltermann, F., Abegglen, C., Tschui, M., Stahel, S. and von Gunten, U. (2017): Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. *Water Res.* 116, 76-85.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Oehlmann, J. (2010a). Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery. *Water Res.* 44(8), 2610–2620.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Weil, M., Knacker, T., Oehlmann, J. (2010b): Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout. *Water Res.* 44(2), 439–448.
- Stalter, D., Magdeburg, A., Wagner, M., Oehlmann, J., (2011) Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: removal of endocrine activity and cytotoxicity. *Water Res.* 45 (3), 1015-1024.
- Stapf, M., Miehe, U., Lesjean, B., Jekel, M. (2013): Vergleichende Untersuchungen von Steuerungskonzepten für nachgeschaltete Ozonanlagen, DWA Tagung Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen, Fulda, 2013.
- Siegrist H., Boehler M., Borowska E., Bourgin M., Fleiner J., Teichler R., von Gunten U., McArdell C. S., (2015): First full-scale ozonation at a Swiss WWTP – Ozone control with UV sensors for optimal dosage and mitigation of bromate formation. *Micropol & Ecohazard Conference 2015, 9th IWA Specialist Conference on Assessment and Control of Micropollutants and Hazardous Substances in Water*, 22 – 25 November 2015, Singapore.
- Solis, R.R., Rivas, F.J., Martinez-Piernas, A., Agüera, A. (2016): Ozonation, photocatalysis and photocatalytic ozonation of diuron. Intermediates identification. *Chemical Engineering Journal* 292, 72-81.
- Tchounwou, P. B., Wilson, B. A., Ishaque, A. B. und Schneider, J. (2001): Toxicity tests to assess pollutants removal during wastewater treatment and the quality of receiving waters in Argentina. *Environmental Toxicology* 16(3)pp 217-224.

- Thiemann, C. (2015): Advanced wastewater treatment and fish: Investigations of effects in rainbow trout early life stages including histopathological alterations and oxidative stress. Masterthesis Universität Tübingen, Germany.
- Vindimian, E. (2008): REGTOX v. 7.0.5 software. Paris, France.
- Vital, Marius, et al., (2012): Flow cytometry and adenosine tri-phosphate analysis: alternative possibilities to evaluate major bacteriological changes in drinking water treatment and distribution systems, *Water research* 46.(2012): 4665-4676.
- Vogna, D., Marotta, R., Napolitano, A., Andreozzi, R., d'Ischia, M. (2004): Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone. *Wat. Res.* 38, 414-422.
- Von Gunten, U., Salhi, E., Schmidt, C.K., Arnold, W.A. (2010): Kinetics and mechanisms of N-nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N, N-dimethylsulfamide containing waters: bromide catalysis. *Environmental Science & Technology* 44 (15), 5762-5768.
- Von Sonntag, C. und von Gunten, U. (2012): *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*, IWA Publishing, ISBN 1843393131, 302 S., 2012.
- VSA (2017): Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung»
- West Inc. und Gulley D. D. (1994): TOXSTAT, version 3.4. W. E. Technology. Cheyenne, WY.
- Wittmer, A., Böhler, M., Ramisberger, M., Heisele, A., Longrée, P., Mc Ardell, C., Hollender, J. und Siegrist, H. (2013): UV-Messung zur Regelung der Ozondosis und Überwachung der Reinigungsleistung - Labor- und halbtechnische Pilotversuche, Abschlussbericht an das Bundesamt für Umwelt (Bafu).
- Wunderlin, P., Mestankova, H., Salhi, E., Schindler Wildhaber, Y., Schärer, M., Schirmer, K. und von Gunten, U. (2015): Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Testverfahren zur Beurteilung, *AQUA & GAS*, Nr. 7/8 2015.
- Zhang, S., Zhao, Y., Yu, G., Wang, B., Huang, J. and Deng, S. (2015): Dual roles of hydroxyl radicals and effects of competition on ozonation kinetics of two phenazone-type pollutants. *Emerging Contaminants* 1(1), 2-7.
- Zimmermann, S.G., Schmukat, A., Schulz, M., Benner, J., von Gunten, U. and Ternes, T.A. (2012): Kinetic and mechanistic investigations of the oxidation of tramadol by ferrate and ozone. *Environ. Sci. Technol.* 46(2), 876-884.
- 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. *Wat. Res.* 45, 605-617.
- Zietzschmann, F., Mitchell, R.-L., Jekel, M., (2015): Impacts of ozonation on the competition between organic micropollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Research* 84, 153-160.

Zietzschmann, F., Stützer, C., Jekel M. (2016): Granular activated carbon adsorption of organic micro-pollutants in drinking water and treated wastewater aligning breakthrough curves and capacities. Water Research 92, 180-187.

Anhänge

Anhang 1 Hintergrundinformation zur chemischen Analyse der Mikroverunreinigungen

A 1.1 Probenaufbereitung

Vollautomatisierte Festphasenextraktion (on-line SPE)

Die Proben wurden in 1 Liter Schott-Flaschen gesammelt und bei 4 °C aufbewahrt. Falls die Analyse nicht innerhalb einer Woche erfolgte, wurden die Proben bei -20 °C gelagert. Für die Messung wurden die Proben (mind. 40-100 ml) aufgetaut und durch zwei Glasfaserfilter filtriert (GF/F, Porengrösse 0.7 µm, Whatman, und darüber: GF/D, Porengrösse 2.7 µm, Whatman). Das Filtrat wurde mit Reinstwasser (Barnstead Nanopure, Thermo Scientific) mit folgenden Verdünnungsfaktoren verdünnt: Ablauf Vorklärung 5x, Ablauf Nachklärung 4x, Ablauf Ozonung und Nachbehandlungen 2x. Vor der Einspritzung der Probe in das on-line SPE System wurde der pH-Wert mit automatischer Zugabe einer Citratpufferlösung (pH 7) eingestellt.

Kalibrationslösungen wurden im Konzentrationsbereich 1-1000 ng/l in Reinstwasser hergestellt. Für Substanzen mit hohen Konzentrationen in der ARA oder mit niedriger Empfindlichkeit in der Analytik wurde der Konzentrationsbereich entsprechend angepasst. Isotopenmarkierte interne Standards wurden zu allen Proben (nach Filtration und Verdünnung) und Kalibrationslösungen in einer Konzentration von je 200 ng/l zugegeben (1000 ng/l für Acesulfam und 2000 ng/L für Iopromid). Zur Qualitätssicherung wurden bei jeder Messung ausgewählte Proben mit 250 ng/l der untersuchten Analyten (1000 ng/l der Substanzen mit hohen Konzentrationen und 2500 ng/l Iopromid) aufgestockt. Für Aufstockungen wurde von jeder Matrix (Ablauf Vorklärung, Ablauf Nachklärung, Ablauf Ozonung und GAK-Filtration 1) eine Probe ausgewählt. Da alle Proben nach der Ozonung ähnliche Matrixbelastungen aufwiesen, wurde nur der Ablauf der Ozonung aufgestockt, als Stellvertretung für die Nachbehandlungen.

Manuelle Festphasenextraktion (off-line SPE)

Für das Screening von 550 Substanzen wurden die Proben (mind. 0.5 - 1 Liter) aufgetaut und pro Liter mit 1 ml einer 1 Mol Ammoniumacetat-Pufferlösung (pH = 6.5) versetzt. Die Proben wurden durch zwei Glasfaserfilter filtriert (GF/F, Porengrösse 0.7 µm, Whatman, und darüber: GF/D, Porengrösse 2.7 µm, Whatman). Das Filtrat wurde mit Reinstwasser (Barnstead Nanopure, Thermo Scientific) mit folgenden Verdünnungsfaktoren verdünnt: Ablauf Vorklärung 10x, Ablauf Nachklärung 5x, Ablauf Ozonung und Nachbehandlungen 2x. Das Endvolumen betrug bei allen Proben 1 Liter.

Kalibrationslösungen mit den Analyten wurden im Konzentrationsbereich 0.5-1000 ng/l in Reinstwasser hergestellt. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Analysenmethode für die per- und polyfluorierten Verbindungen war der Kalibrationsbereich für diese Stoffe niedriger (0.05-50 ng/l). 196 Isotopenmarkierte interne Standards wurden zu allen

Proben (nach Filtration und Verdünnung) und Kalibrationslösungen in einer Konzentration von je 200 ng/l zugegeben (10 ng/l für die per- und polyfluorierten Verbindungen). Die Aufstockung für die Qualitätssicherung wurde der entsprechenden Matrix angepasst mit folgenden Endkonzentrationen: 200 ng/L für Ablauf Vorklärung und Ablauf Nachklärung und 100 ng/l für Ablauf Ozonung und GAK-Filtration 1 (50 bzw. 25 ng/l für die per- und polyfluorierten Verbindungen). Der pH-Wert wurde mit Zugabe von Ameisensäure oder Ammoniumhydroxid (verdünnte Lösungen) auf 6.5 nachjustiert.

Die Festphasenextraktion (SPE) erfolgte über eine geschichtete Mischbett-Kartusche (mix-bed cartridge). Die Absorbermaterialien wurden in drei Schichten eingefüllt: Oasis HLB (200 mg, Waters), eine Mischung aus Strata X-AW (Anionenaustauscher, Phenomenex), Strata X-CW (Kationenaustauscher, Phenomenex) und Env+ (Biotage) im Verhältnis 1:1:1.5 (350 mg) und zuletzt Supelclean ENVI-Carb (200 mg, Supelco). Die Kartuschen wurden mit Methanol (10 ml) und Reinstwasser (15 ml) konditioniert. Bei Unterdruck wurden die Proben (1 l) über die Kartuschen gesaugt bei einer maximalen Fließgeschwindigkeit von 10 ml/min. Die Elution der angereicherten Analyten erfolgte im Rückspülmodus mit basischer Lösung (6 ml Ethylacetat:Methanol 1:1 (v/v) mit 0.5 % Ammoniak), saurer Lösung (3 ml Ethylacetat:Methanol 1:1 (v/v) mit 1.7 % Ameisensäure) und Methanol (2 ml). Das Eluat wurde mit einem leichten Stickstoff-Fluss über der Oberfläche auf 100 µl eingeeengt und mit Reinstwasser bis auf 1 ml Endvolumen verdünnt. Das Extrakt wurde bei 4000 rpm während 30 - 45 min zentrifugiert und der Überstand wurde in ein Messgefäß abpipettiert. Die Extrakte wurden bei 4 °C gelagert und innerhalb einer Woche gemessen.

A 1.2 Analytische Methode

On-line SPE-LC-Aufbau und Chromatographie für on-line-Messung

Die Kartusche (rostfreier Stahl, BGB Analytik AG) wurde mit Oasis HLB (9 mg, Waters) als erste Schicht und einer Mischung (9 mg) aus Strata X-AW (Anionenaustauscher, Phenomenex), Strata X-CW (Kationenaustauscher, Phenomenex) und Env+ (Biotage) im Verhältnis 1:1:1.5 als zweite Schicht gepackt. Nach maximal 150 Proben (inklusive Standards, Blind- und Blankproben) wurde die Kartusche gewechselt. Das on-line-SPE-System war mit dem LC-System gekoppelt und bestand aus drei Schritten: Ladevorgang, Anreicherung und Elution. 20 mL Probe wurden mit einem Dosiersystem aufgezogen, während die Kartusche mit Acetonitril und der Ladelösung (2 mM Ammoniumacetat in Reinstwasser) konditioniert wurde, und danach über die Kartusche gespült. Die angereicherten Analyten wurden mit Eluent A (Methanol, Optima® LC/MS Grade, Fisher Scientific, mit 0.1 % vol. Ameisensäure) im Rückspülmodus eluiert. Das Eluat wurde mit Eluent B (Reinstwasser mit 0.1 % vol. Ameisensäure) entsprechend dem LC-Gradienten gemischt und auf die Säule aufgetragen.

Zur chromatographischen Trennung wurde eine Atlantis T3 Säule (3 µm, 3.0 x 150 mm, Waters) mit einer Vorsäule bei einer Ofentemperatur von 30 °C eingesetzt. Der HPLC-Gradient startete isokratisch mit 13 % Eluent A (Methanol) und begann bei 4 min den Methanol-Anteil linear zu erhöhen, bis bei 14 min das Verhältnis 93:7 für Eluent A:Eluent

B erreicht wurde und während mindestens 12 min isokratisch eingespritzt wurde. Die Gesamtflussrate der Eluenten betrug 300 µl/min.

Chromatographie für off-line-Messung

20 µL des angereicherten Probeextraktes wurde auf eine XBridge Säule (3.5 µm, 2.1 x 50 mm, Waters) mit einer Vorsäule bei einer Ofentemperatur von 30 °C aufgetragen. Der HPLC-Gradient startete mit dem Eluenten-Verhältnis 10:90 (Methanol: Reinstwasser, beide mit 0.1 % vol. Ameisensäure). Der Methanol-Anteil wurde während 4 min linear von 10 % auf 50 % erhöht. Von 4-17 min wurde der Methanol-Anteil erneut erhöht, so dass ein Verhältnis von 95:5 (Methanol:Wasser) erreicht wurde, welches während 8 min konstant blieb. Anschliessend wurden die Anfangskonditionen wieder übernommen. Die Gesamtflussrate der Eluenten betrug 200 µl/min.

Massenspektrometrie

Die Analyten wurden mittels Elektrospray-Ionisation (ESI) ionisiert und mit einem hochauflösenden Massenspektrometer (Q Exactive (Plus), Thermo Scientific) detektiert. Parameter für ESI und MS sind in Tabelle 1 aufgelistet. Full-Scan-Spektren wurden aufgezeichnet und anhand einer Liste mit den Zielsubstanzen wurden zusätzlich datenabhängige MS/MS Spektren aufgenommen, welche die Fragmente der fünf intensivsten Ionen enthielten. Externe Massenkalkulation wurde durchgeführt, um eine Massengenauigkeit von weniger als 5-8 ppm zu erreichen. In seltenen Fällen trat eine Abweichung der Massengenauigkeit bis zu maximal 15 ppm auf.

Tabelle 11 MS Parameter für die Analyse der Mikroverunreinigungen.

Ionenquelle	Messung mit on-line SPE	Messung mit off-line SPE
Sprayspannung (positiver Modus)	4000 V	4000 V
Sprayspannung (negativer Modus)	- 3000 V	- 3000 V
Kapillartemperatur	320 °C	350 °C
Sheathgas (Stickstoff)	40 l/min	40 l/min
Hilfsgas (Stickstoff)	20 l/min	10-15 l/min
Massenspektrometer (Orbitrap)		
Full-Scan MS		
Scan-Bereich	60-900 m/z	100-1000 m/z
Massenauflösung	70'000	140'000
MS/MS		
Scan-Bereich	60-900 m/z	200-2000 m/z
Massenauflösung	17'500	17'500

Die Proben wurden im positiven und negativen Ionisierungsmodus separat gemessen, um eine ausreichende Anzahl an Datenpunkten pro Peak zu erhalten.

A 1.3 Datenauswertung

Die Datenauswertung erfolgte mit der Software TraceFinder™ (Versionen 3.1 und 3.2). Das Signal einer Substanz wurde anhand der exakten Masse und der Retentionszeit identifiziert. Zur Quantifizierung wurden die Peakflächen integriert. Das Verhältnis der Peakfläche des Analyten zur Peakfläche des isotopenmarkierten internen Standards wurde anhand der Kalibrationsgeraden einer Konzentration zugeordnet.

Tramadol kann nicht direkt quantifiziert werden, sondern nur als Summe von Tramadol und o-Desvenlafaxin (biologisches TP von Venlafaxin), da beide Stoffe die genau gleiche Masse haben und die fast gleiche Retentionszeit in der chromatographischen Säule aufweisen. Im weiteren wird diese Summe als Tramadol* bezeichnet. 5-Methylbenzotriazol bezeichnet die Summe von co-eluierenden 4- und 5-Methylbenzotriazol.

Die Bestimmungsgrenzen (LOQ) wurden anhand von LOQ's im Reinstwasser und Matrixfaktoren abgeschätzt, wie in Kovalova et al. (2012) beschrieben. Bei Substanzen mit „Carry-over“ (Verschleppung von vorhergehender Probe) wurden die Bestimmungsgrenzen erhöht, um falsche positive Ergebnisse zu vermeiden. Das „Carry-over“ wurde mit Blind-Proben quantifiziert. Zur Qualitätssicherung wurden relative Wiederfindungsraten anhand von aufgestockten Proben bestimmt (Kovalova et al. 2012). Substanzen wurden mit der relativen Wiederfindungsrate korrigiert, wenn kein eigener isotopenmarkierter interner Standard vorhanden war.

Die Qualitätssicherung der chemischen Analytik zeigt, dass die Messwerte verlässlich sind. Wiederfindung der Leitsubstanzen lagen generell zwischen 80-120%. Die LOQ lagen zwischen 6-80 ng/L im VKB und 4-30 ng/L im NKB bzw. nach der Ozonung und Nachbehandlungen. Bestimmungsgrenzen und Wiederfindungen aller Substanzen in allen Matrices sind in Bourgin et al. 2018 wiedergegeben.

Anhang 2 Hintergrundinformation zu den Biotests der ökotoxikologischen Untersuchungen

Probenaufbereitung für Biotests mit aufkonzentrierten Proben

Tabelle 12 Festphasenextraktion für Biotests (nach Escher et al., 2008b): Überblick über die Arbeitsschritte der für die biologische Analytik von allgemein toxischen, mutagenen und Photosystem II-hemmenden Substanzen verwendete Probenaufbereitungsmethode.

Allgemeine Informationen	
Probentyp	Wasserproben
Probenvolumina	500 ml Abwasserablauf 200 ml Abwasserzulauf
Leerprobe/Blank	500 ml Reinstwasser
Probenvorbereitung	
Filtration	Ja, z.B. mit Glasfaserfiltern Typ APFD 09050 (1 µm) (Millipore)
Ansäuerung	ja, mit HCl auf pH 3
Addierung von Isotopenmarkierter interner Mischstandardlösung (IS)	Nein, zur Kontrolle der Wiederfindung in der SPE Standardadditionen möglich
Probenaufbereitung	
Anreicherung	Festphasenextraktion (SPE)
SPE Kartuschen	LiChrolut EN RP-18 (100 mg LiChrolut EN unten, 200 mg LiChrolut RP 18 oben) (Merck, Darmstadt, Deutschland)
Konditionierung	2 ml Hexan 2 ml Aceton 6 ml Methanol 6 ml Wasser (pH 3.0)
Waschen	Nein, nur Auffüllen der Kartusche mit Wasser (pH 3.0)
Elution	4 ml Aceton 1 ml Methanol
Einengen	mit N ₂ auf ca. 500 µl einengen, dann auf 1000 µl mit Ethanol auffüllen
Aufkonzentrierungsfaktor	500-fach Abwasserablauf 200-fach Abwasserzulauf
Lagerung	Dunkel, bei -20°C

Tabelle 13 Anreicherungsfaktoren der Abwasserproben für die *in vitro* Biotests im Labor.^{1,2,3}: Messkampagne 1, 2,3

	VKB	NKB	O ₃	GAK2	GAK3	WB	FB
Ames-Test	-	0.625-20	0.625-20	0.625-20	0.625-20	0.625-20	0.625-20
Leucht-bakterientest	25	125	167	167	167	167	167
Grünalgentest	27 ¹ , 40 ² , 53 ³	100 ¹ , 117 ² , 133 ³	133 ^{1,2,3}	133 ^{1,2,3}	133 ^{1,2,3}	133 ^{1,2,3}	133 ^{1,2,3}

Tabelle 14 Definition der Mutagenität im Ames Test

Fold increase (über MW + Stabw. der Lösungsmittelkontrolle)	Dosis-Wirkungsbeziehung	Mutagenität
< 2	jede	negativ
≥ 2	keine	wahrscheinlich negativ ^a
≥ 2	ja	wahrscheinlich positiv ^b positiv

^aeinzelner fold increase ≥2, ^bmehrfache fold increase ≥2 oder eine einfacher fold increase ≥2 in der höchsten Konzentration