

ABKLÄRUNGEN VERFAHRENSEIGNUNG OZONUNG

ERKENNTNISSE AUS MEHRJÄHRIGEN ERFAHRUNGEN

Die VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» wurde 2017 veröffentlicht. Seit-her haben zahlreiche Kläranlagen diese Abklärungen im Rahmen der Verfahrenswahl für die Elimination von Mikroverunreinigungen durchgeführt. Die vorhandenen Daten und Erfahrungen wurden durch die VSA-Plattform zusammengetragen und ausgewertet und die Entscheidungsgrundlagen dadurch weiter verbessert.

Julie Grelot*, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen»

Pascal Wunderlin, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen»

Hélène Bleny, BAFU

RÉSUMÉ

VÉRIFICATIONS RELATIVES À L'ADEQUATION DU PROCESSUS D'OZONATION – LES RÉSULTATS DE PLUSIEURS ANNÉES D'EXPÉRIENCE

La recommandation du VSA «Vérifications relatives à l'adéquation du processus d'ozonation» a été publiée en 2017. Depuis, de nombreuses stations d'épuration (STEP) ont procédé à ces vérifications dans le cadre de l'étude de variante pour le traitement des micropolluants. Les données et expériences actuellement disponibles de 40 STEP ont été collectées et analysées pour améliorer et faciliter la prise de décision. Basé là-dessus, les points suivants de la recommandation sont adaptés:

1. Exploiter davantage le potentiel de l'étude du bassin versant (module 1): Une étude systématique du bassin versant est une partie importante des vérifications et devrait être davantage utilisée dans les projets futurs. En plus des indications sur les rejets potentiellement problématiques, on peut en déduire des aspects importants pour l'échantillonnage et sa représentativité.
2. Pour faciliter l'interprétation des résultats des modules 2 (mesures à l'entrée de l'ozonation planifiée) et 3 (analyses en laboratoire), la base de décision est précisée comme suit. Les eaux usées sont à considérer comme non-suspectes si:
 - Concentration de nitrosamines (tot) à l'entrée de l'ozonation planifiée < 50 ng/l

EINFÜHRUNG

Mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe zur Elimination von Mikroverunreinigungen wird eine grosse Bandbreite von Stoffen aus dem kommunalen Abwasser entfernt und die Wasserqualität signifikant verbessert. Als mögliche Verfahren stehen aktuell die Adsorption an Aktivkohle oder die Ozonung zur Verfügung [1]. Die Ozonung hat sich als Verfahren zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf Abwasserreinigungsanlagen (ARA) bewährt. Es ist jedoch bekannt, dass sich gewisse Abwässer nicht für eine Ozonung eignen, insbesondere bei bedeutenden Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitungen im Einzugsgebiet. In diesen Fällen können unerwünschte Oxidationsnebenprodukte (z.B. Bromat) übermässig gebildet werden, was zu vermeiden ist. Im Sinne eines sachgemässen Gewässerschutzes ist es daher wichtig, frühzeitig abzuklären, ob sich ein bestimmtes Abwasser für eine Ozonbehandlung eignet oder nicht.

Ein systematisches Vorgehen zur Überprüfung der Eignung der Ozonung wurde durch den VSA gemeinsam mit verschiedenen Experten entwickelt. Die VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» [2] erschien 2017 und ist modular aufgebaut. Die vier Module sind in *Figur 1* zusammengefasst sowie in [2] und [3] im Detail beschrieben:

* Kontakt: julie.grelot@vsa.ch

(© assistant/123RF.com)

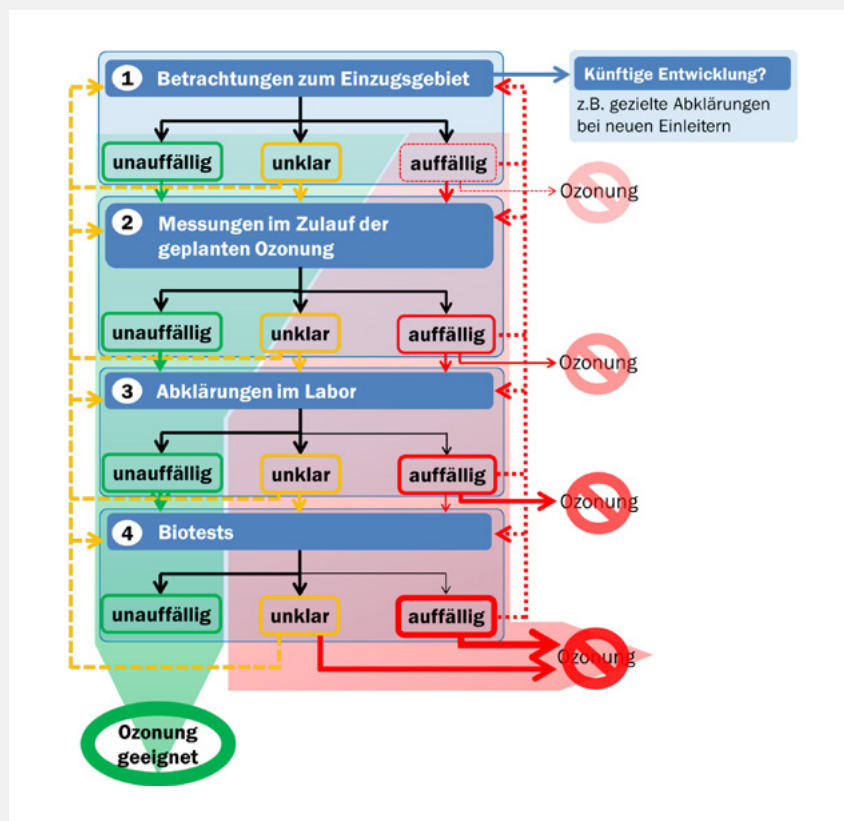


Fig. 1 Schematische Darstellung des stufenweisen Vorgehens gemäss VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» [2].

- Modul 1: Betrachtungen zum Einzugsgebiet
- Modul 2: Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung
- Modul 3: Abklärungen im Labor
- Modul 4: Biotests

In diesen einzelnen Modulen erlauben die Untersuchungen eine Einteilung des zu reinigenden Abwassers in unauffällig, unklar oder auffällig. Basierend darauf wird eine Gesamtbeurteilung – geeignet

oder ungeeignet – abgeleitet. Bei klar auffälligem Abwasser können die Untersuchungen frühzeitig abgebrochen werden, da die Ozonung in diesem Fall keine geeignete Verfahrensoption darstellt. Der vorliegende Artikel zeigt eine Auswertung der Daten und Erfahrungen aus den bisher durchgeführten Untersuchungen. Basierend darauf wurde die Entscheidungsgrundlage für künftige Abklärungen verbessert. Die entsprechend angepasste Interpretationshilfe

der VSA-Empfehlung wird bis Ende 2020 veröffentlicht.

DATENGRUNDLAGE

Bis April 2020 wurden bei rund 40 ARA Abklärungen gemäss diesem empfohlenen Vorgehen durchgeführt (momentan ist davon auszugehen, dass ca. 135 ARA ausbauen werden). Von den 40 untersuchten Abwässern wurden 16 als geeignet und 12 als ungeeignet eingestuft. Bei 5 Abwässern war die Datenlage nach einer ersten Durchführung zu wenig klar für eine eindeutige Beurteilung. Weitere Untersuchungen (u. a. Wiederholung einzelner Module) folgten und führten in allen Fällen zu einer eindeutigen Einschätzung (geeignetes oder ungeeignetes Abwasser; siehe finale Einordnung in Fig. 2 rechts). Mit diesen zusätzlichen Messungen und den 7 Projekten, die zum Zeitpunkt der Datenauswertung noch nicht abgeschlossen waren, sind Daten aus insgesamt 48 Abklärungen in diesen Artikel eingeflossen.

In Figur 2 ist links dargestellt, welche Module wie häufig durchgeführt wurden (über alle durchgeführten Abklärungen summiert). Bei den «Betrachtungen zum Einzugsgebiet» (Modul 1) wurde das Einzugsgebiet oftmals nicht systematisch auf mögliche problematische Einleiter untersucht. Demgegenüber wurden die Module 2 «Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung» und 3 «Abklärungen im Labor» bei allen bzw. fast allen Projekten angewendet. Das Modul 4 «Biotests» kam in der Regel nur bei unauffälligen Abwässern zum Einsatz. Das bedeutet, dass bei auffälligen Abwässern bereits nach den

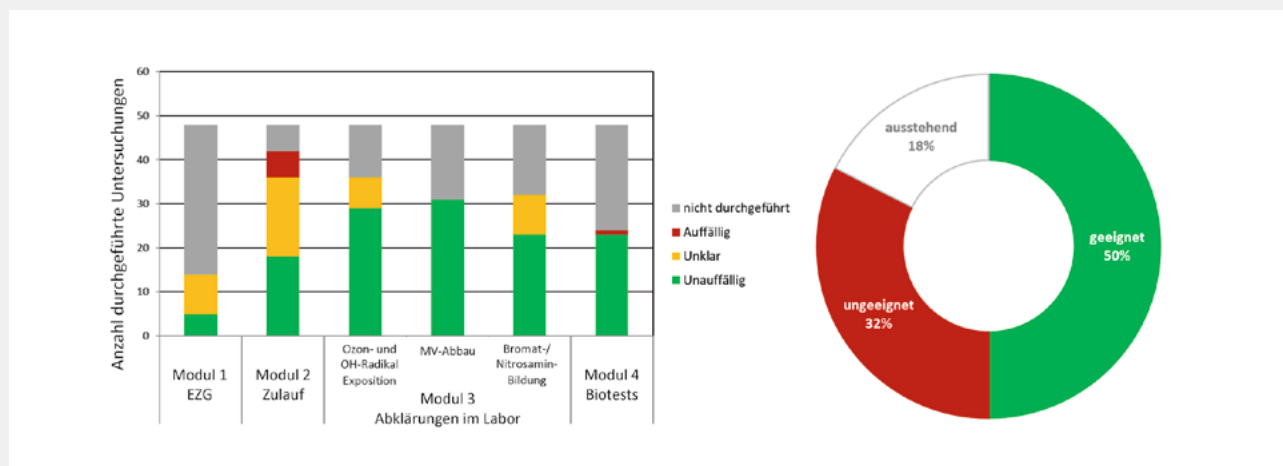


Fig. 2 Links: Übersicht über die Häufigkeit der Anwendung der einzelnen Module in den 48 durchgeführten Abklärungen. Bei Unklarheiten wurden meistens nur einzelne Module wiederholt. Rechts: Finale Einteilung der 40 ARA (nach allfälligen weiteren Untersuchungen/Wiederholungen wurden unklare Abwässer als geeignet oder ungeeignet eingeordnet). EZG = Einzugsgebiet, MV = Mikroverunreinigungen

Modulen 1 bis 3 klar war, dass das Abwasser für eine Ozonung ungeeignet ist, und daher die Untersuchungen vor dem kostenintensiveren Modul 4 abgebrochen wurden.

In *Figur 2* sind rechts die finalen Einteilungen der 40 untersuchten Abwässer

dargestellt (d.h. unklare Abwässer wurden nach weiteren Untersuchungen als geeignet oder ungeeignet eingestuft). Es resultierten 20 geeignete Abwässer (50% der Abklärungen) und 13 ungeeignete Abwässer (32% der Abklärungen). Bei 7 Projekten waren die Abklärungen zur Zeit der Datenauswertung noch nicht abgeschlossen (in *Fig. 2* als «ausstehend» bezeichnet).

ALLGEMEINE ERKENNTNISSE AUS DEN BISHERIGEN ABKLÄRUNGEN

Die Abklärungen laufen wie in der Empfehlung vorgeschlagen ab: Das beauftragte Umweltlabor koordiniert die Probenahme, führt die Abklärungen im Labor durch und leitet die entsprechenden Proben an die Speziallabore weiter. Es stellt die Resultate aller Module zusammen und diskutiert sie in einem Bericht. Der Planer und der Betreiber entscheiden in enger Absprache mit der zuständigen kantonalen Behörde über das weitere Vorgehen.

Es zeigte sich, dass oftmals die Resultate des Moduls 2 für die Einteilung der Abwassereignung entscheidend waren. Denn mithilfe der klar definierten Referenzbereiche – insbesondere für Bromid – ist es einfach, eine Einstufung des Abwassers vorzunehmen. Somit werden ungeeignete Abwässer anhand des Moduls 2 gut erkannt. In vielen Fällen gaben jedoch gleichzeitig auch andere Module Hinweise auf problematische Abwasserinhaltsstoffe. Bei einer ARA variierten beispielsweise die Bromidkonzentrationen im Zulauf zwischen 100 und 300 µg/l. Zudem war die Bromatbildung leicht erhöht. In diesem Fall wurde das Abwasser als ungeeignet eingestuft. Das zeigt, dass mithilfe dieser Abklärungen ungeeignete Abwässer zuverlässig identifiziert werden und dass sich ein modulares Vorgehen bewährt.

Die Auswertung der aktuellen Daten zeigt auch, dass es nicht immer eindeutig ist, ob die Resultate als unklar oder auffällig einzustufen sind (insbesondere im Modul 3). Deshalb wurden die aktuell zur Verfügung stehenden Daten zusammengetragen, analysiert und in den nachfolgenden Kapiteln vorgestellt.

MODUL 1: BETRACHTUNGEN ZUM EINZUGSGEBIET

In diesem Modul geht es um eine erste grobe Einteilung des Abwassers anhand

von verfügbaren Informationen und anhand von bekannten problematischen Einleitern. Insbesondere sind auch Hinweise auf die Variabilität der Abwasserzusammensetzung von Bedeutung (beispielsweise deuten grosse Schwankungen des chemischen Sauerstoffbedarfs [CSB] auf Industrie-einleiter hin). Eine solche Variabilität beeinflusst die Anzahl an Durchführungen der Abklärungen und sollte bei der Probenahme für die Module 2, 3 und 4 in Betracht gezogen werden.

Durchgeführte Abklärungen

Es zeigt sich, dass dieses Modul lediglich in 14 der 40 Projekte systematisch angewendet wurde. Die Abklärungen beschränkten sich jedoch meistens auf die Identifikation von möglichen Bromidquellen anhand der Zusammenstellung aus [4]. Vertiefte Abklärungen resultierten insbesondere bei erhöhten Bromidkonzentrationen im Modul 2 (Beispiele siehe *Box 1*).

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen

Eine systematische Einzugsgebietsbetrachtung stellt einen wichtigen Teil der Abklärungen dar. Die Erfahrungen zeigen jedoch, dass deren Potenzial bisher wenig genutzt wird. Die Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen» erarbeitet daher gegenwärtig gemeinsam mit Experten einen Leitfaden zur Unterstützung dieses Moduls. Daraus lassen sich zudem relevante Informationen für den künftigen Betrieb der Ozonung ableiten.

MODUL 2: MESSUNGEN IM ZULAUF ZUR GEPLANTEN OZONUNG

Im Rahmen dieses Moduls werden im Zulauf zur geplanten Ozonung bekannte problematische Stoffe, wie Bromat und Nitrosamine, sowie Vorläufersubstanzen wie Bromid oder Chrom gemessen. Ziel ist, aufbauend auf den Betrachtungen zum Einzugsgebiet problematische Einleiter zu identifizieren.

BROMID

Bei der Ozonung wird Bromid in Bromat umgewandelt, wobei eine höhere Ozonosis typischerweise zu einer erhöhten Bromatbildung führt [4]. Bromat ist möglicherweise kanzerogen. In der Umwelt – unter aeroben Bedingungen – wird Bromat nicht abgebaut und kann bis ins Grundwasser gelangen. Für Trinkwasser liegt der Höchstwert bei 10 µg/l [5]. Das

BEISPIEL 1

Modul 1 – Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Ca. 10–15% der organischen Fracht, die auf die ARA geleitet wird, stammt aus verschiedenen Betrieben im Einzugsgebiet. Darunter befindet sich jedoch keine Bromidquelle gemäss [4].

Modul 2 – Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung

Bromid-Konzentrationen mit regelmässigen Spitzen von bis zu 110 µg/l sind periodisch (ca. alle 4 Wochen) aufgetreten.

Weitere Untersuchungen

Anhand der Sicherheitsdatenblätter der verwendeten Produkte konnte die Bromidquelle nachträglich in einem der Betriebe im ARA-Einzugsgebiet identifiziert werden. In diesem Fall konnte eine Massnahme an der Quelle umgesetzt und das Abwasser als geeignet eingestuft werden.

BEISPIEL 2

Modul 1 – Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Ca. 25–30% der organischen Fracht, die auf die ARA geleitet wird, stammt aus verschiedenen Betrieben im Einzugsgebiet. Darunter befindet sich eine Bromidquelle gemäss [4].

Modul 2 – Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung

Die Bromid-Konzentrationen schwankten über ein Jahr zwischen 60 und 280 µg/l mit einer Bromid-Konzentrationsspitze bei rund 900 µg/l.

Weitere Untersuchungen

Zur Identifizierung der Bromidquelle wurden nachträglich eine systematische Bromidmesskampagne im Kanalnetz sowie eine Frachtbilanzierung durchgeführt. Diese erlaubten jedoch keine klare Identifizierung der Bromidquelle. Das Abwasser wurde daher als ungeeignet eingestuft.

Box 1 Beispiele der Untersuchung und Beurteilung verschiedener Abwässer gemäss VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung»

Oekotoxzentrum hat ein akutes und chronisches Qualitätskriterium für Bromat in Oberflächengewässern von 50 µg/l vorge schlagen [6].

Durchgeführte Abklärungen

In *Figur 3* sind die Bromidkonzentrationen der 40 untersuchten ARA dargestellt. In vielen Fällen waren diese für die Gesamtbeurteilung ausschlaggebend. Das heisst, unklare oder ungeeignete Abwässer wiesen meist auch hohe Bromidkonzentrationen auf. Die Einordnung der Bromidkonzentrationen erfolgte gemäss den Referenzwerten der VSA-Empfehlung [2]:

- unter 100 µg/l: unauffällig
- 100 bis 400 µg/l: unklar
- über 400 µg/l: auffällig

Es zeigt sich, dass in gewissen Abwässern die Bromidkonzentrationen sehr stark schwanken (*Fig. 3*): z.B. bei der ARA

33 bewegen sich die Bromidkonzentrationen zwischen 20 und 244 µg/l. Derartige Schwankungen fallen nur bei Untersuchungen über mehrere Monate auf.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen Die Bromidkonzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung sind ein zentrales Kriterium zur Beurteilung der Verfahrenseignung. Die Dynamik der Bromidkonzentrationen sollte bei künftigen Abklärungen daher noch besser berücksichtigt werden. Weil Beispiele zeigen, dass auch an Wochenenden erhöhte Bromidkonzentrationen auftreten können, werden neu 5-Tages-Mischproben mit unterschiedlichen Start-Wochentagen empfohlen.

Ausserdem ist es empfehlenswert, zusätzlich zu den Wochenmischproben auch ausgewählte Tagesmischproben zu untersuchen. Aufgrund der Verdünnung lassen sich starke Konzentrationsschwan-

kungen in Wochenmischproben nicht ausreichend erfassen.

BROMAT

Das Vorhandensein von Bromat im Zulauf hat zwar keinen direkten Einfluss auf die Ozonung, erhöhte Bromatkonzentrationen im Zulauf können aber auf gewerbliche und industrielle Aktivitäten im ARA-Einzugsgebiet hinweisen. Unabhängig von der Verfahrenseignung der Ozonung wird bei erhöhten Bromatkonzentrationen im Zulauf empfohlen, die Quelle im Einzugsgebiet zu identifizieren und Massnahmen an der Quelle zu prüfen.

Durchgeführte Abklärungen

Bromat im Zulauf zur geplanten Ozonung wurde nur im Rahmen der Labortests (Modul 3) gemessen, um die Bromat-Bildungsrate zu eruieren. Bei 11 von 35 ARA konnten Bromatkonzentrationen zwischen 1 und 9 µg/l nachgewiesen wer-

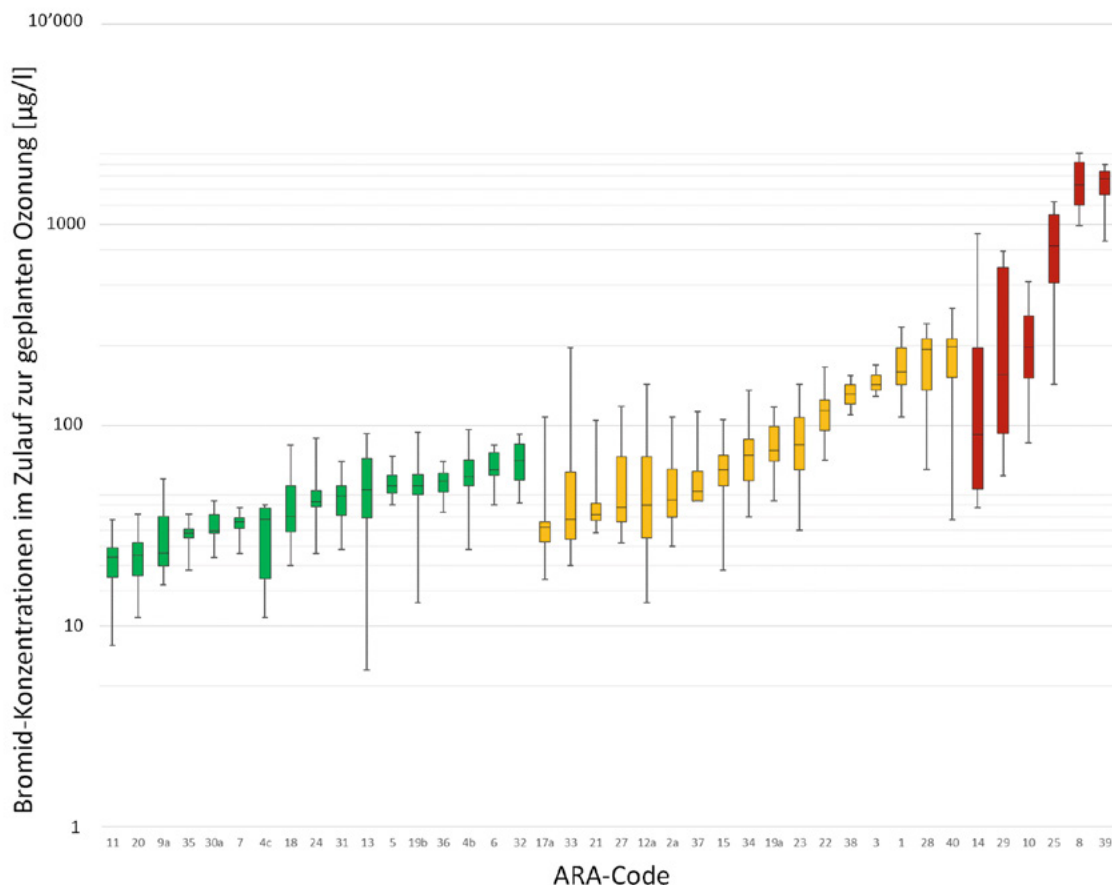


Fig. 3 Bromidkonzentrationen der 40 untersuchten Abwässer, farblich gekennzeichnet nach Auffälligkeit (die Maximalkonzentration war jeweils ausschlaggebend für die Einstufung gemäss [2]): grün: unauffällig (Bromidkonzentrationen < 100 µg/l); orange: unklar (Bromidkonzentrationen zwischen 100 und 400 µg/l); rot: auffällig (Bromidkonzentrationen > 400 µg/l). Dargestellt sind der Median, die Verteilung von 50% der Daten und die tieferen/höheren Werte der Verteilung.

den (bei den 24 restlichen ARA lag die Bromatkonzentration unter der Bestimmungsgrenze von $1\text{ }\mu\text{g/l}$). Ein direkter Zusammenhang zwischen den gemessenen Bromid- und Bromatkonzentrationen im Zulauf konnte nicht festgestellt werden.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen Erhöhte Bromatkonzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung können Hinweise auf relevante industrielle Aktivitäten im ARA-Einzugsgebiet geben, aus diesem Grund wird diese Messung empfohlen [2]. Bis anhin wurde Bromat aber lediglich im Rahmen der Labortests (Modul 3) analysiert. Daher sollte bei künftigen Abklärungen parallel zu den Bromidmessungen während mindestens einem Monat auch Bromat im Zulauf zur geplanten Ozonung analysiert werden. Bromatkonzentrationen im tiefen einstelligen Bereich sind unauffällig.

NITROSAMINE

Die Nitrosamine umfassen eine Gruppe von Stoffen (u. a. N-Nitroso-dimethylamin [NDMA], -methylethylamin [NMEA], -diethylamin [NDEA], -di-n-propylamin [NDPA], -di-iso-propylamin [NDIPA], -di-n-butylamin [NDBA], -morpholin [NMOR],

-piperidin [NPIP], -pyrrolidin [NPYR]), die eine kanzerogene Wirkung haben. Im Gegensatz zu Bromat können Nitrosamine unter aeroben Bedingungen (z. B. in der biologischen Nachbehandlung) teilweise abgebaut werden. Die nicht abgebauten Nitrosamine können über die Gewässer bis in die Trinkwasserressourcen gelangen. Der von der WHO empfohlene Trinkwasserrichtwert für NDMA liegt bei 100 ng/l [7], während die Meldepflicht in Kalifornien bei 10 ng/l liegt [8].

Nitrosamine können durch die Ozonung gebildet werden, wenn entsprechende Vorläufersubstanzen vorliegen. Diese sind vielfältig und grösstenteils unbekannt. Es wird vermutet, dass sie oftmals schon in den industriellen Prozessen zu Nitrosaminen umgewandelt werden. Somit können im Zulauf zur geplanten Ozonung vorhandene Nitrosamine wichtige Hinweise auf relevante industrielle Aktivitäten liefern. Ob weitere Vorläufersubstanzen für Nitrosamine vorhanden sind, kann aber erst mit den Abklärungen im Labor (Modul 3) ermittelt werden.

Durchgeführte Abklärungen

Bisher wurden Nitrosamine bei 33 von 40 ARA analysiert und bei 18 konnten sie

nachgewiesen werden. Meist wurden lediglich eine 5-Tagesmischprobe und nur in wenigen Fällen weitere Proben – verteilt über mehrere Monate – auf Nitrosamine untersucht. Daher ist die Datenlage zu Nitrosaminen im ARA-Ablauf gering. In *Figur 4* sind die Konzentrationen der detektierten Nitrosamine (NDMA, NMOR, weitere) aus den einzelnen Abklärungen dargestellt. Es zeigt sich, dass in geeigneten Abwässern sowohl die NDMA- als auch die NMOR-Konzentrationen weit unterhalb von 50 ng/l lagen. Die höchsten NDMA- und NMOR-Konzentrationen (35 ng/l bzw. 67 ng/l) wurden in einem Abwasser gefunden, das als ungeeignet eingestuft wurde. Bei diesem Abwasser wurde zudem in einer von 46 untersuchten Proben NDEA- und NDBA-Konzentrationen von je ca. 240 ng/l gemessen. Diese Einleitungen konnten auf industrielle Aktivitäten im ARA-Einzugsgebiet zurückgeführt werden.

Bei den meisten Abklärungen wurden neben NDMA und NMOR keine weiteren Nitrosamine nachgewiesen. NDMA und NMOR sind also keine Indikatoren für weitere Nitrosamine. Aus diesem Grund sind im Abwasser jeweils alle analytisch erfassbaren Nitrosamine zu bestimmen. Es hat sich zudem gezeigt, dass die in der VSA-Empfehlung festgelegten NDMA-Konzentrationsbereiche ($<5\text{ ng/l}$, $>5\text{ ng/l}$, $>>5\text{ ng/l}$; basierend auf den Untersuchungen aus [9]) u. a. wegen der analytischen Möglichkeiten (Bestimmungsgrenze je nach Abwasser und Nitrosamine bei 5 ng/l oder höher) zu tief liegen. Diese Bereiche kamen daher in den bisherigen Abklärungen nicht zur Anwendung.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen Das Vorhandensein von Nitrosaminen im Zulauf zur geplanten Ozonung gibt wichtige Hinweise auf relevante industrielle Prozesse im ARA-Einzugsgebiet. Um eine bessere Datengrundlage für die Abklärungen zu erhalten, sollten die Nitrosamine im Zulauf zur geplanten Ozonung in einer 5-Tagesmischprobe einmal pro Monat während 3 bis 6 Monaten gemessen werden, wie es aktuell in der VSA-Empfehlung steht [2].

Basierend auf dem 90%-Wert der vorhandenen Daten (inklusive Daten aus [9]) wird der Referenzbereich wie folgt angepasst: Eine Gesamtnitrosamin-Konzentration (Summe der 9 aufgelisteten Nitrosamine) im Zulauf zur geplanten Ozonung $<50\text{ ng/l}$ ist als unauffällig ein-

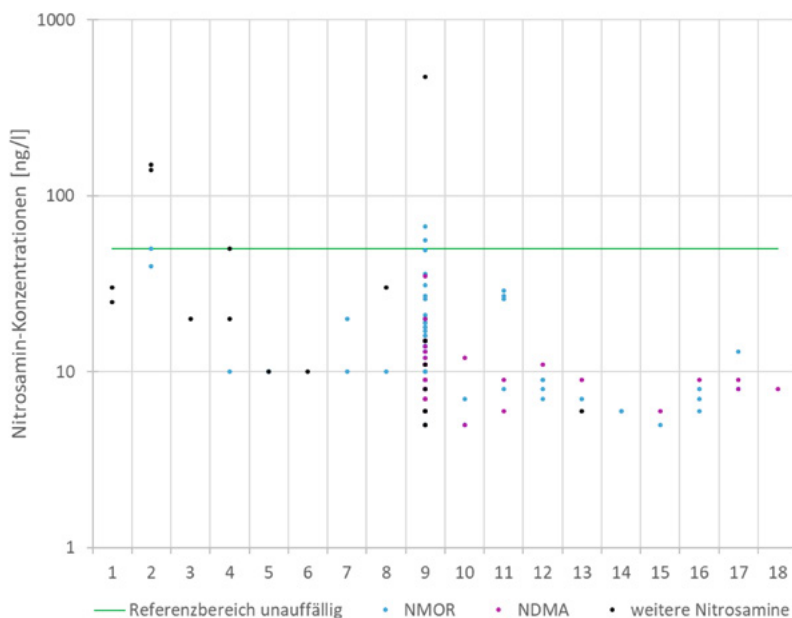


Fig. 4 Nitrosaminkonzentrationen [ng/l] im Zulauf zur geplanten Ozonung von 18 ARA, bei denen Nitrosamine nachgewiesen wurden. Z. T. wurden mehrere Wochenmischproben analysiert. Der neue Referenzbereich von 50 ng/l ist grün eingetragen; Werte $<50\text{ ng/l}$ werden als unauffällig betrachtet.

zuordnen. Demzufolge sind Konzentrationen $> 50 \text{ ng/l}$ als unklar einzustufen.

CHROM

Chromat (Chrom[VI]) hat eine potenziell kanzerogene Wirkung und wird bei der Ozonung sehr langsam aus Chrom(III) gebildet [10]. Für Trinkwasser liegt der Höchstwert bei $20 \mu\text{g/l}$ [5]. Gemäss GSchV Anhang 2 [11] liegt die Anforderung an die Wasserqualität für oberirdische Gewässer bei $2 \mu\text{g/l}$ für Chrom(III) und Chrom(VI). Für die Einleitung von Industrieabwasser in die öffentliche Kanalisation gilt gemäss GSchV Anhang 3.2 [11] eine Anforderung von 2 mg/l für Chrom (gesamt). Besondere Anforderungen gelten für bestimmte Branchen, wie beispielsweise für die Oberflächenbehandlung/Galvanik.

Durchgeführte Abklärungen

Die Chromkonzentrationen im Zulauf wurden in den meisten Projekten nicht gemessen oder lagen unter der Bestimmungsgrenze von $2 \mu\text{g/l}$. In zwei Projekten wurden Chromkonzentrationen bis zu $4,8 \mu\text{g/l}$ gemessen und als unproblematisch eingestuft.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Die vorhandenen Daten zeigen, dass die Chromkonzentration im Zulauf zur geplanten Ozonung in den meisten Fällen sehr gering ist. Dazu kommt, dass die Chromatbildung bei der Ozonung sehr langsam abläuft. Deshalb kann künftig auf Chrommessungen im Zulauf zur geplanten Ozonung verzichtet werden, ausser wenn es Hinweise auf mögliche Chromeinleitungen im ARA-Einzugsge-

biet gibt (z.B. aus der Einzugsgebietsbetrachtung oder bei erhöhten Schwermetall-Gehalten im Klärschlamm).

WEITERE HINWEISE AUS DEM ARA-BETRIEB

Die Einleitung von Industrieabwasser darf den ARA-Betrieb weder stören noch erschweren. In der Praxis kommt es aber immer wieder zu solchen Ereignissen. Das ist der Fall, wenn ein oder mehrere Stoffe (z.B. organischer Kohlenstoff, Salze, stark basische oder saure Lösungen, Schwermetalle) stossweise und in entsprechenden Mengen auf die ARA abgeleitet werden. Solche Informationen zu Auswirkungen auf den ARA-Betrieb können für weitergehende Abklärungen nützlich sein.

In die bisherigen Abklärungen sind solche Hinweise aus dem ARA-Betrieb

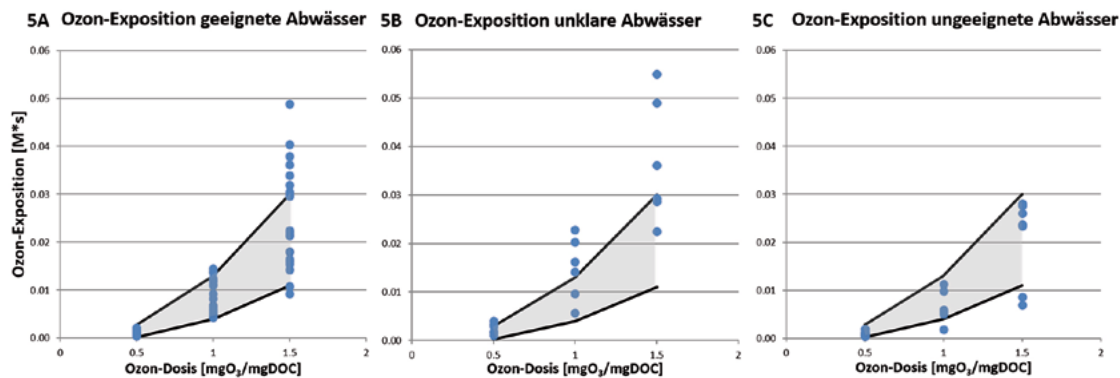


Fig. 5 Übersicht der Ozonexpositionen bei 0,5, 1 und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ für (A) geeignete Abwässer, (B) unklare Abwässer und (C) ungeeignete Abwässer. Der hellgraue Bereich zeigt den Referenzbereich basierend auf Daten aus [12].

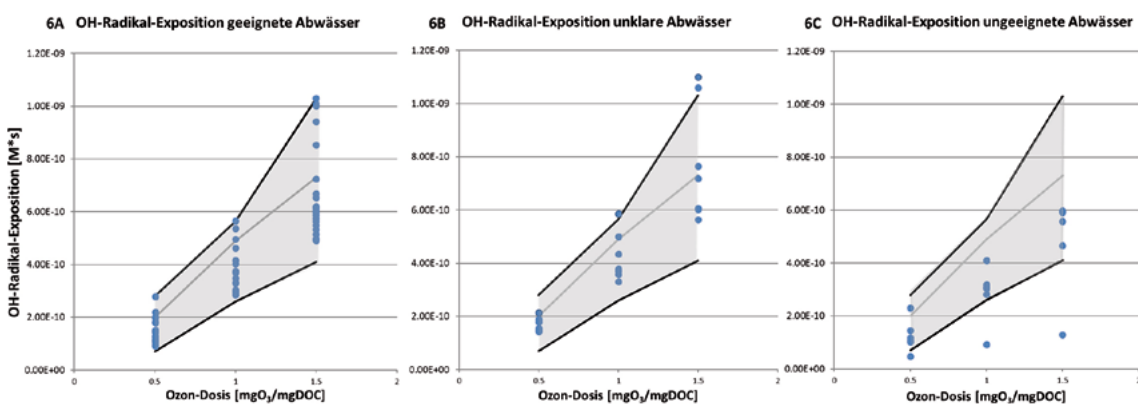


Fig. 6 Übersicht der OH-Radikal-Expositionen bei 0,5, 1 und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ für (A) geeignete Abwässer, (B) unklare Abwässer und (C) ungeeignete Abwässer. Der hellgraue Bereich zeigt den neuen Referenzbereich. Die obere Grenze des alten Referenzbereiches aus [12] ist als hellgrauer Strich gekennzeichnet.

jedoch nur bedingt eingeflossen. Es wird daher empfohlen, diese Aspekte in künftigen Projekten stärker zu berücksichtigen.

MODUL 3: ABKLÄRUNGEN IM LABOR

Dieses Modul umfasst spezifische Untersuchungen im Labor. Dazu wird im Zulauf zur geplanten Ozonung eine 5-Tages-Mischprobe entnommen, die für das Einzugsgebiet der ARA möglichst repräsentativ sein soll. Die Untersuchungen im Labor werden bei drei spezifischen Ozondosen ($0,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$; $1 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) durchgeführt. Auf diese Weise werden normale und extreme Betriebszustände simuliert.

OZON- UND OH-RADIKAL-EXPOSITION

Durchgeführte Abklärungen

Die Resultate der bisher durchgeführten Ozon- und OH-Radikal-Expositionen sind in den Figuren 5 und 6 dargestellt. Dabei wird zwischen geeigneten (A), unklaren (B) und ungeeigneten (C) Abwässern unterschieden. Die Ozon- und OH-Radikal-Expositionen von geeigneten Abwässern liegen bei den spezifischen Ozondosen von $0,5$ und $1,0 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ im oder nahe am Referenzbereich. Diese Referenzberei-

che basieren auf Daten aus [12]. Bei ungeeigneten Abwässern liegen die Ozon- und OH-Radikal-Expositionen im oder unter dem Referenzbereich. Eine tiefe Exposition ist auf eine industriell geprägte Abwasserzusammensetzung zurückzuführen. Bei diesen Abwässern waren auch andere Module auffällig.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Bisher wurden die Expositionen wie folgt interpretiert: Bei unauffälligen Abwässern liegen die Ozon- und OH-Radikal-Exposition im Bereich der Referenzdaten, während Abweichungen (nach unten oder oben) ein Indiz für auffällige Abwässer sind. Anhand der aktuellen Daten konnte jedoch gezeigt werden, dass Expositionen oberhalb des Referenzbereichs (vor allem bei den spezifischen Ozondosen von 1 und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$) Artefakte sein können, die auf die Nitrit-Kompensation zurückzuführen sind. Diese Kompensation kann zu einer Überdosierung von Ozon führen.

Bei einigen geeigneten Abwässern liegt die OH-Radikal-Exposition bei $0,5$, 1 und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ höher als erwartet, weswegen der Referenzbereich basierend auf der aktuellen Datenlage angepasst wird (Erhöhung des Bereiches; Fig. 6).

Auch die Interpretation der Ozon- und OH-Radikal-Expositionen wird den neu-

en Erkenntnissen angepasst: Abwässer, die innerhalb des Referenzbereiches liegen, werden weiterhin als unauffällig eingestuft; Abwässer, die unterhalb liegen, sind auffällig. Abwässer, bei denen sowohl die Ozon- wie auch die OH-Radikal-Exposition oberhalb des jeweiligen Referenzbereichs liegen, sind als unklar einzustufen.

ABBAU VON MIKROVERUNREINIGUNGEN

Die beiden Substanzen Phenytoin und Atrazin reagieren sehr langsam mit Ozon. Sie werden hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut. Anhand der gemessenen Eliminationsleistung dieser Stoffe lässt sich die ermittelte OH-Radikal-Exposition überprüfen.

Durchgeführte Abklärungen

In den Abklärungen wurden meistens nur die Abbauraten von Atrazin ermittelt. Die Atrazin-Abbauraten liegen bei den als ungeeignet eingestuften Abwässern am tiefsten. Eine klare Einteilung anhand der Abbauraten ist jedoch schwierig.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Diese Untersuchungen dienen insbesondere der Überprüfung der OH-Radikal-Exposition und haben sich diesbezüglich bewährt. Es werden daher keine Anpassungen vorgenommen.

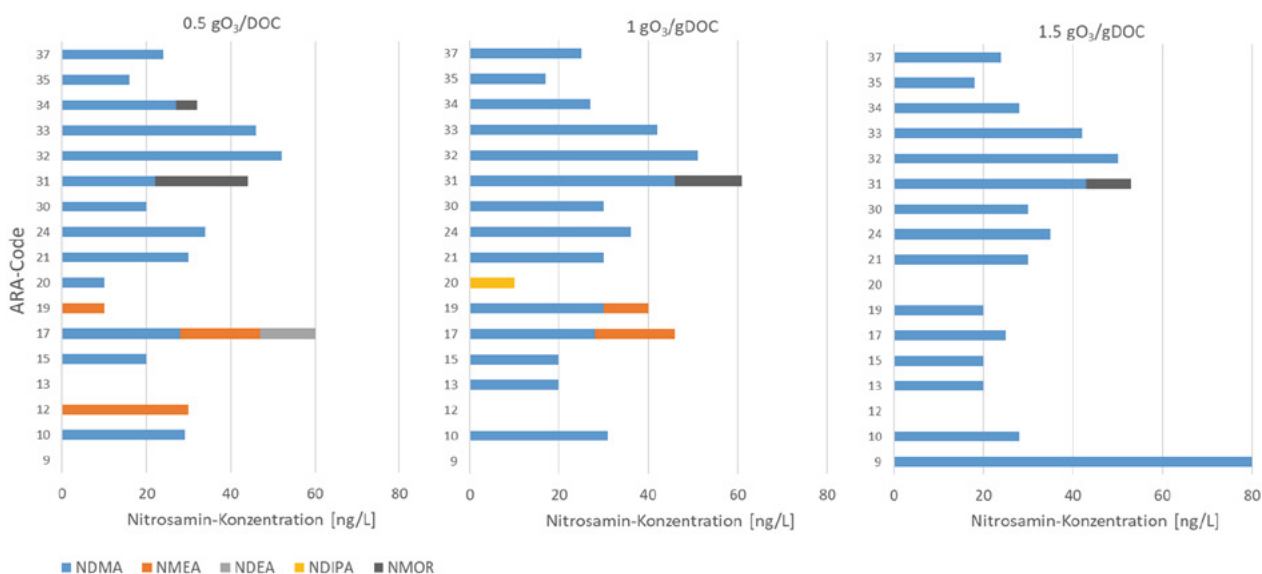


Fig. 7 Nitrosaminbildung bei den Ozondosen $0,5$, 1 und $1,5 \text{ gO}_3/\text{gDOC}$ für verschiedene Abwässer. Weitere Nitrosamine, die nicht bestimmt werden konnten, sind nicht dargestellt.

BROMATBILDUNG

Bromat wird bei der Ozonung aus Bromid gebildet, wobei eine höhere Ozondosis typischerweise zu einer höheren Bromatbildung führt. Die Bromatbildung in der Ozonung muss auf ein Minimum reduziert werden.

Durchgeführte Abklärungen

In den bisher durchgeführten Abklärungen wurde die Bromatbildung jeweils bei den spezifischen Ozondosen von 0,5, 1 und 1,5 gO₃/gDOC bestimmt. Es zeigt sich, dass bei den geeigneten Abwässern die Bromatbildung bei 0,5 gO₃/gDOC minimal war. Sie lag deutlich unter 5 µg/l, im tiefen einstelligen µg/l-Bereich. Bei den meisten Abwässern ist die Bromatbildungsrate tief. Bei Abwässern mit einer hohen Rate ist jedoch auch bei Bromidkonzentrationen im unauffälligen Bereich (<100 µg/l) eine erhöhte Bromatbildung möglich.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Bei 0,5 gO₃/gDOC wird eine Bromatbildung unter 5 µg/l als unauffällig eingestuft. Wird mehr Bromat gebildet, sind weitere Abklärungen zu empfehlen. Für künftige Abklärungen wird zudem vorgeschlagen, die Bromatbildung zusätzlich auch bei der spezifischen Ozondosis von 0,2 gO₃/gDOC zu bestimmen. Gemäss aktuellem Stand des Wissens sollte bei dieser Ozondosis die Bromatbildung vernachlässigbar sein.

NITROSAMINBILDUNG UND -ABBAU

Nitrosamine können durch die Ozonung gebildet werden, wenn entsprechende Vorläufersubstanzen vorliegen. Solche Vorläufersubstanzen sind vielfältig und grösstenteils unbekannt. Da es sich dabei zumeist um Mikroverunreinigungen handelt, hängt die Nitrosaminbildung von der Einleitung solcher Substanzen in den ARA-Zulauf ab. Deshalb kann das Nitrosamin-Bildungspotenzial, das durch diese Untersuchungen bestimmt wird, recht variabel sein.

Durchgeführte Abklärungen

In den meisten Fällen wurde bei den spezifischen Ozondosen von 0,5, 1 und 1,5 gO₃/gDOC einzig NDMA in tiefen Konzentrationen (<50 ng/l) gebildet. In wenigen Abwässern wurden auch weitere Nitrosamine wie NMOR, NMEA, NDEA und NDIPA gebildet (Fig. 7). In all diesen Fällen gab es jedoch keine Korrelation zwischen der Nitrosaminbildung und

der spezifischen Ozondosis. Entgegen der Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» [2] wurde der biologische Nitrosaminabbau im Labor nicht bestimmt (dies war der Fall bis Ende 2018); es handelt sich somit jeweils um eine Worst-Case-Abschätzung.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Die bisherigen Abklärungen zeigten, dass die Analytik der Nitrosamine schwierig und nicht immer zuverlässig ist. Insbesondere die Spezifität (GC-TEA), aber auch die Sensitivität (GC-TEA, GC-MS) waren, je nach Abwasserzusammensetzung, problematisch. Eine kritische Auseinandersetzung und Plausibilisierung der resultierenden Nitrosamin-Konzentrationen sind daher sehr wichtig.

Anhand der bisherigen Abklärungen kann die Nitrosaminbildung wie folgt eingeschätzt werden: Gebildete Gesamtnitrosamin-Konzentrationen <50 ng/l sind unauffällig, Konzentrationen >50 ng/l bzw. >100 ng/l sind als unklar bzw. auffällig einzustufen. Ein weiterer Hinweis auf industrielle Einleitungen ist die Bildung von Nitrosaminen, wie z. B. NMEA oder NDIPA (Fig. 7). Solche eher selten im kommunalen Abwasser vorkommende Nitrosamine deuten auf eine spezielle Abwasserzusammensetzung hin.

Falls Nitrosamine durch die Ozonung gebildet werden, ist es wichtig, dass sie in der biologischen Nachbehandlung wieder signifikant eliminiert werden. Seit Anfang 2019 wird daher der Abbau der gebildeten Nitrosamine durch eine im Labor simulierte Nachbehandlung untersucht, so wie es in den «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» empfohlen wird. Es ist anzumerken, dass die Simulation der biologischen Nachbehandlung im Labormassstab schwierig ist. Daher wird in einem Folgeprojekt untersucht, wie repräsentativ dieser Abbaustest für den Nitrosamin-Abbau in einer grosstechnischen Nachbehandlungsstufe – wie beispielsweise einem Sandfilter – ist.

ERWEITERUNG DER UNTERSUCHTEN OZONDOSEN

Im grosstechnischen Betrieb von Ozonanlagen liegen die Ozondosen tendenziell tiefer als bisher angenommen. Das bedeutet, dass die im Labor getesteten spezifischen Ozondosen auch für diese Abklärungen anzupassen sind. Eine zusätzliche spezifische Ozondosis von 0,2 gO₃/gDOC wird daher empfohlen.

MODUL 4: BIOTESTS

In diesem Modul werden Abklärungen mittels ökotoxikologischer Tests vorgenommen, um mögliche negative Effekte von unbekannten Oxidationsnebenprodukten zu erfassen.

Durchgeführte Abklärungen

Bisher wurden Biotests bei 24 ARA eingesetzt, mehrheitlich bei unauffälligen oder unklaren Abwässern, denn bei auffälligen Abwässern wurden die Untersuchungen bereits vorher abgebrochen. Deshalb zeigen die Biotests in ca. 90% der durchgeführten Untersuchungen eine Eignung für die Ozonung an.

Es wurden insbesondere die in der VSA-Empfehlung empfohlenen drei Biotests durchgeführt: *Ames*-Test, Wasserfloh-Fortpflanzungstest und kombinierter Algentest, teilweise auch der optionale Fischeitest (mehr Informationen dazu in [3]). Die Biotests haben in den meisten Fällen weder vor noch nach der Ozonung (mit simulierter biologischer Nachbehandlung) einen Effekt gezeigt. Das belegt, dass diese Abwässer richtigerweise als geeignete Abwässer eingestuft wurden. Der *Ames*-Test zeigte lediglich bei einer ARA eine mutagene Wirkung nach der Ozonung und der simulierten biologischen Nachbehandlung an. Dieses Abwasser wurde als ungeeignet eingestuft, vor allem weil auch die beiden anderen Biotests ökotoxikologische Effekte nachweisen konnten. Weitere Daten zeigen, dass bei ungeeigneten Abwässern häufig ökotoxische Effekte in mehreren Biotests gleichzeitig auftreten. Diese Erfahrungen belegen, dass das Modul 4 ein wichtiger finaler Bestandteil der Abklärungen ist und die empfohlenen Biotests geeignet sind.

Erkenntnisse aus den bisherigen Abklärungen
Die empfohlenen und durchgeführten Biotests trugen zur Identifikation von unklaren und auffälligen Abwässern bei und sind somit ein wichtiges Element der Abklärungen. Der *Ames*-Test und der Wasserfloh-Fortpflanzungstest sind geeignet zur Erfassung toxischer Oxidationsnebenprodukte. Der kombinierte Algentest hingegen dient als Erfolgskontrolle der Abklärungen, denn die Algtoxizität wird in der Regel gut durch die Ozonung eliminiert. Vor diesem Hintergrund sind keine weiteren, ergänzenden Biotests notwendig. Der Fischeitest wird weiterhin im Testset (als fakultativ) beibehalten,

weil er mit Fischen einen Vertreter der Wirbeltiere und damit eine weitere trophische Stufe sowie einen zusätzlichen toxikologischen Endpunkt repräsentiert. Dieses Minimalset an Biotests kann nach Bedarf mit anderen geeigneten Tests ergänzt werden.

Gemäss der VSA-Empfehlung [2] müssen Abwasserproben auch nach der Behandlung mit Ozon (vor der anschliessenden biologischen Nachbehandlung) mit den Biotests untersucht werden. Es wurde festgestellt, dass dies bis anhin selten gemacht wurde, wodurch wertvolle Informationen verloren gingen. Es ist zu empfehlen, dass bei künftigen Abklärungen auch diese Proben mit den Biotests untersucht werden.

Bisher wurden die Biotests mit Abwasserproben durchgeführt, die mit einer spezifischen Ozondosis von 1 gO₃/gDOC behandelt worden waren. Da jedoch bei grosstechnischen Anlagen die spezifische Ozondosis tiefer liegt als angenommen, ist auch die Dosis im Test anzupassen. Es wird daher empfohlen, bei künftigen Abklärungen die Biotests nach einer Behandlung mit 0,5 gO₃/gDOC durchzuführen.

PROBENAHME UND REPRÄSENTATIVITÄT

Die vorhergehenden Kapitel zeigen die Relevanz der Repräsentativität der untersuchten Proben, da die Abwasserzusammensetzung aufgrund von dynamischen Einleitungen stark variieren kann.

Insbesondere werden die Module 3 und 4 anhand von einer 5-Tages-Mischprobe untersucht, es handelt sich also um eine Momentaufnahme. Aus diesem Grund ist es umso wichtiger, dass die Module 3 und

4 mit einer repräsentativen Abwasserprobe durchgeführt werden. Anhand der Resultate des Moduls 2 sind die mittleren Bromid- und Nitrosamin-Konzentrationen eines spezifischen Abwassers bekannt. Die für die Module 3 und 4 vorgesehene Probe sollte vergleichbare Bromid- und Nitrosamin-Konzentrationen aufweisen. Eine mehrfache Durchführung macht insbesondere bei unklaren oder auffälligen Abwässern sowie bei komplexen Einzugsgebieten Sinn [2]. Bei Wiederholungen der Module 3 und 4 ist zu empfehlen, die Probenahme über einen längeren Zeitraum zu verteilen (unterschiedliche Wochentage und Jahreszeiten), damit die Aussage möglichst repräsentativ ist. Grundsätzlich gilt, dass von einer Ozonung abzusehen ist, falls es schwierig ist, das Abwasser repräsentativ zu beproben, und somit nur eine bedingt aussagekräftige Beurteilung des Abwassers vorgenommen werden kann.

FAZIT UND AUSBLICK

Die «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» [2] werden standardmässig im Rahmen der Wahl des Verfahrens zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem kommunalen Abwasser durchgeführt. Sie haben sich in der Praxis bewährt und ungeeignete Abwässer konnten zuverlässig identifiziert werden. Es zeigt sich jedoch, dass die Interpretation der Resultate sehr anspruchsvoll sein kann. Dies ist vor allem dann der Fall, wenn das untersuchte Abwasser weder eindeutig geeignet noch eindeutig ungeeignet ist. Um die Entscheidungsgrundlage zu verbessern, wurden die Daten und Erfahrungen aus den bisher durchgeführten Abklärungen zusammengetragen und ausgewertet. Folgende Anpassungen sind hervorzuheben:

Potenzial der Einzugsgebetsbetrachtung stärker nutzen

Eine systematische Einzugsgebetsbetrachtung stellt einen wichtigen Teil der Abklärungen dar und ist in künftigen Projekten stärker zu nutzen und zu gewichten. Neben Hinweisen auf potenziell problematische Einleiter sind daraus auch wichtige Aspekte für die Probenahme und deren Repräsentativität abzuleiten.

Entscheidungsgrundlagen erweitern
Zur Unterstützung der Interpretation der Daten aus den Modulen 2 und 3 werden

folgende Aspekte konkretisiert. Als unauffällig gelten:

- Nitrosamin-Zulaufkonzentration (total) < 50 ng/l
- Nitrosaminbildung (total) < 50 ng/l bei allen getesteten Ozondosen
- Bromatbildung < 5 µg/l bei 0,5 gO₃/gDOC

Technische Anpassungen

Folgende technischen Anpassungen werden vorgenommen:

- Modul 2: Untersuchung der Bromidkonzentrationen im ARA-Zulauf basierend auf mehreren 5-Tages-Mischproben mit verschiedenen Start-Wochentagen und einzelnen Tagesmischproben.
- Modul 2: Chrommessungen im ARA-Zulauf nicht mehr zwingend notwendig.
- Modul 3: Spezifische Ozondosen um 0,2 gO₃/gDOC erweitern.
- Modul 4: Biotests mit Proben bei einer spezifischen Ozondosis von 0,5 gO₃/gDOC durchführen.

Es ist hervorzuheben, dass die Module 3 und 4 auf einer 5-Tages-Mischprobe basieren. Die Repräsentativität dieser Probe ist daher wesentlich. Bei einem einfachen, kommunalen Einzugsgebiet kann eine ein- bis zweifache Durchführung dieser Module ausreichend sein, während dies bei einer stark variierenden Abwasserzusammensetzung nicht unbedingt der Fall ist. Entscheidend ist hierbei, dass die wesentlichen Einleiter im Einzugsgebiet bekannt sind. Die angepasste Interpretationshilfe der VSA-Empfehlung und die entsprechende Laboranleitung werden bis Ende 2020 auf der Webseite der Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen» (www.micropoll.ch) verfügbar sein.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Wunderlin, P. et al. (2017): Elimination von Mikroverunreinigungen auf ARA - Aktueller Stand der Verfahren und künftige Entwicklungen. *Aqua & Gas* 11/2017: 60-70
- [2] VSA (2017): Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung»
- [3] Wunderlin, P. et al. (2015): Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas* 7/8-2015: 25-38
- [4] Soltermann, F. et al. (2016): Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation. *Aqua & Gas* 10/2016: 64-71
- [5] EDI (2016): Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen (TBDV; SR 817.022.11)

DANKSAGUNG

Der Inhalt dieses Artikels wurde im Rahmen einer fachlichen Begleitgruppe erarbeitet. Ein grosses Dankeschön gilt folgenden Personen: *Damian Dominguez* (BAFU), *Urs von Gunten* (Eawag), *Alessandro Piazzoli* (Envilab), *Christian Abegglen* (ERZ/VSA), *Christian Götz* (AWEL), *Miriam Langer* (FHNW), *Cornelia Kienle* (Oekotoxzentrum), *Sergio Santiago* (Soluval Santiago), *Jonas Margot* (RWB), *Jakob Helbing* (WVZ), *Lubomira Kovalova* (AWEL), *Edith Durisch-Kaiser* (AWEL) und *Adriano Joss* (Eawag). Wir möchten uns auch bei allen Kläranlagen für die Zurverfügungstellung der Daten bedanken.

- [6] Oekotoxzentrum: <https://www.oekotoxzentrum.ch/expertenservice/qualitaetskriterien/qualitaetskriterienvorschlage-oekotoxzentrum/> (Stand Juni 2020)
- [7] WHO (2008): *Guidelines for Drinking-Water Quality, 3rd edition including 1st and 2nd addenda*
- [8] CDPH (2009): *NDMA and Other Nitrosamines – Drinking Water Issues. Department of Public Health. www.cdph.ca.gov*
- [9] Krauss, M. et al. (2009): *Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. Water Research 43: 4381–4391*
- [10] Katsoyiannis, I. A.; Gachet, C.; von Gunten, U. (2018): *Fate of Cr(III) during Ozonation of Secondary Municipal Wastewater Effluent. Ozone: Science & Engineering 40(6): 441–447*
- [11] GSchV: *Gewässerschutzverordnung vom 28. Oktober 1998 (SR 814.201; Stand am 1. April 2020)*
- [12] Lee, Y. et al. (2013): *Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information. Environmental Science & Technology 47: 5872–5881*

> SUITE DU RÉSUMÉ

- Formation de nitrosamines (tot) < 50 ng/l pour toutes les doses d’ozone testées
- Formation de bromates < 5 µg/l à 0,5 gO₃/gCOD

3. Les ajustements techniques suivants doivent être effectués:

- Module 2: Étude des concentrations de bromures en entrée de l’ozonation planifiée sur la base d’échantillons composites sur 5 jours (en variant le premier jour d’échantillonnage) et de quelques échantillons journaliers
- Module 2: Les mesures du chrome en entrée de l’ozonation planifiée sont rendus facultatifs.
- Module 3: Tester également une dose spécifique d’ozone de 0,2 gO₃/gCOD.
- Module 4: Réalisation des biotests avec des échantillons traités avec une dose d’ozone spécifique de 0,5 gO₃/gCOD

Les données et expériences démontrent que les «vérifications relatives à l’adéquation du processus d’ozonation» ont fait leurs preuves dans la pratique et que les eaux usées inadéquates pour une ozonation sont identifiées de manière fiable.