

Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon

von

Ulf Miehe, Michael Stapf, Pia Schumann,
Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH
Cicerostr. 24, 10709 Berlin

Johannes Völker

Goethe University Frankfurt am Main
Institut für Ökologie, Evolution und Diversität. Abteilung Aquatische Ökotoxikologie
Max-von-Laue-Str. 13, 60438 Frankfurt

Diese Studie wurde finanziert von der Senatsverwaltung für Umwelt, Verkehr und Klimaschutz Berlin (Fachbereich Wasserwirtschaft II B 2)

Important Legal Notice

Disclaimer: The information in this publication was considered technically sound by the consensus of persons engaged in the development and approval of the document at the time it was developed. KWB disclaims liability to the full extent for any personal injury, property, or other damages of any nature whatsoever, whether special, indirect, consequential, or compensatory, directly or indirectly resulting from the publication, use of application, or reliance on this document. KWB disclaims and makes no guaranty or warranty, expressed or implied, as to the accuracy or completeness of any information published herein. It is expressly pointed out that the information and results given in this publication may be out of date due to subsequent modifications. In addition, KWB disclaims and makes no warranty that the information in this document will fulfill any of your particular purposes or needs. The disclaimer on hand neither seeks to restrict nor to exclude KWB's liability against all relevant national statutory provisions.

Wichtiger rechtlicher Hinweis

Haftungsausschluss: Die in dieser Publikation bereitgestellte Information wurde zum Zeitpunkt der Erstellung im Konsens mit den bei Entwicklung und Anfertigung des Dokumentes beteiligten Personen als technisch einwandfrei befunden. KWB schließt vollumfänglich die Haftung für jegliche Personen-, Sach- oder sonstige Schäden aus, ungeachtet ob diese speziell, indirekt, nachfolgend oder kompensatorisch, mittelbar oder unmittelbar sind oder direkt oder indirekt von dieser Publikation, einer Anwendung oder dem Vertrauen in dieses Dokument herrühren. KWB übernimmt keine Garantie und macht keine Zusicherungen ausdrücklicher oder stillschweigender Art bezüglich der Richtigkeit oder Vollständigkeit jeglicher Information hierin. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die in der Publikation gegebenen Informationen und Ergebnisse aufgrund nachfolgender Änderungen nicht mehr aktuell sein können. Weiterhin lehnt KWB die Haftung ab und übernimmt keine Garantie, dass die in diesem Dokument enthaltenen Informationen der Erfüllung Ihrer besonderen Zwecke oder Ansprüche dienlich sind. Mit der vorliegenden Haftungsausschlussklausel wird weder bezweckt, die Haftung der KWB entgegen den einschlägigen nationalen Rechtsvorschriften einzuschränken noch sie in Fällen auszuschließen, in denen ein Ausschluss nach diesen Rechtsvorschriften nicht möglich ist.

Impressum

Dieser Bericht wurde nach den Vorgaben des Qualitätsmanagements gemäß DIN EN ISO 9001:2008 erarbeitet.

Titel

Studie über Effekte und Nebeneffekte bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon

Autoren

Michael Stapf, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (Abschnitt Verfahrenstechnik)

Pia Schumann, Studentische Mitarbeiterin am Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (Abschnitt Verfahrenstechnik)

Johannes Völker, Goethe Universität Frankfurt am Main (Abschnitt Ökotoxikologie)

Dr. Ulf Miehe, Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH (Projektleitung)

Endversion

Datum: 30.05.2017

Version	Veranlassung Erstellung/Änderung	Ausgeführt durch
16.03.2017	Erstellung Abschlussbericht zur Ansicht vor Projektabschlussstreffen Ende April	Auftragnehmer
30.05.2017	Finaler Abschlussbericht	Auftragnehmer

Inhaltverzeichnis

Einleitung	1
Kapitel 1: Standortübersicht	2
1.1 Ehemalige und aktive Ozonungsstufen auf kommunalen Klärwerken	2
1.2 Geplante oder in Bau befindliche Ozonungsstufen auf Klärwerken	4
Kapitel 2: Verfahrenstechnik, Betriebsgrößen und chemische Parameter	6
2.1 Begriffe	6
2.2 Verfahrenstechnische Beschreibung einer Ozonungsstufe auf Klärwerken	7
2.2.1 Ozonproduktion	8
2.2.2 Ozoneintrag und –reaktor	11
2.2.3 Ozonvernichtung	14
2.2.4 (Biologische) Nachbehandlung	15
2.2.5 Messen, Steuern und Regeln	16
2.3 Chemischen Leitparameter	22
2.3.1 Einfluss der Wasserqualität auf die Ozonung	22
2.3.2 Standortvergleich: DOC, Nitrit und pH	23
2.3.3 Änderung der chemischen Leitparameter durch Ozonung und Nachbehandlung	24
2.4 Spurenstoffelimination	32
2.4.1 Grundlagen	32
2.4.2 Spurenstoffelimination an den untersuchten Standorten	33
2.4.3 Spurenstoffelimination in der Nachbehandlungsstufe	35
2.5 Desinfektion	38
2.5.1 Desinfektionswirkung der Ozonung auf Indikatororganismen und Viren	38
2.5.2 Zusätzliche Wirkung der Nachbehandlung auf Indikatororganismen	41
2.6 Transformationsprodukte der Ozonung	42
2.6.1 Bromat	42
2.6.2 Nitrosamine, COFA und Tramadol-N-Oxid	44
Kapitel 3: Ökotoxikologische Testverfahren	47
3.1 Effekt-basiertes Monitoring	47
3.2 Übersicht ökotoxikologische Testverfahren	48
3.2.1 In-vitro-Testverfahren	49
3.2.2 In-vivo-Testverfahren	55

3.3 Probenahme und -aufbereitung.....	57
3.3.1 Vergleich der Testung nativer Proben und angereicherten Proben	58
3.3.2 Festphasenextraktion zur Anreicherung von Abwasserproben	59
3.4 Ergebnisse der In-vitro-Versuche	60
3.4.1 Genotoxizität/Mutagenität.....	65
3.5 Ergebnisse der In-vivo-Versuche	68
3.5.1 In-vivo-Laborversuche	68
3.5.2 On-site In-vivo-Versuche	70
3.6 Effekte der eingesetzten Nachbehandlungen	73
3.7 Methoden zur Bewertung von ökologischen Effekten einer Abwassereinleitung.....	75
3.8 Zusammenfassung der In-vitro-/In-vivo-Befunde	78
Kapitel 4: Zusammenfassung und Empfehlungen	81
4.1 Verfahrenstechnische Auslegung der Ozonung	81
4.2 Nachbehandlung.....	83
4.3 Ökotoxikologische Testverfahren.....	84
Referenzen	85
Anhang	94

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema einer Ozonungsanlage zur Spurenstoffelimination in Kläranlagenablauf (verändert nach [52]).	8
Abbildung 2: Vorgehensweise zur Ermittlung der Auslegungswassermenge (entn. aus [46]).....	10
Abbildung 3: Übersicht der untersuchten biologischen Nachbehandlungsstufen.....	16
Abbildung 4: Korrelation zwischen Eliminationsgrad von Gabapentin und Methyl-Benzotriazol bezüglich des ΔSAK_{254} bzw. des spezifischen Ozoneintrags unter Berücksichtigung evtl. vorhandenem Nitrits ($E_{\text{DOC,korr}}$). Die Korrelation zwischen ΔSAK_{254} und $E_{\text{DOC,korr}}$ ist im kleinen Kasten rechts dargestellt (Laborversuche, verändert nach [58]).....	17
Abbildung 5: Schematisch Darstellung der am häufigsten untersuchten Steuerungs- und Regelungsstrategien.....	17
Abbildung 6: Standortübersicht der DOC-Konzentration im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.	24
Abbildung 7: DOC Verringerung durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei unterschiedlichen spezifischen Ozondosen. Die dargestellten Werte für die Aktivkohlefilter entsprechen dem des langfristigen Betriebs mit überwiegend biologischem Abbau. Bei vorhandener Adsorptionskapazität ist der Eliminationsgrad höher.....	25
Abbildung 8: CSB Verringerung durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei unterschiedlichen Ozondosen. Die dargestellten Werte für die Aktivkohlefilter entsprechen dem langfristigen Betrieb mit überwiegend biologischem Abbau bzw. der mittleren Abnahme über die gesamte Filterlaufzeit (MW). Bei vorhandener Adsorptionskapazität ist der Eliminationsgrad höher.	29
Abbildung 9: Kinetische Reaktionsgleichung für die direkte (Ozon) und indirekte Reaktion (OH-Radikale) bei der Ozonung.	32
Abbildung 10: Standortübersicht der Elimination von Diclofenac (DCF) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe I: $K_{\text{O}_3,\text{DCF}} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $K_{\text{OH},\text{DCF}} = 7,5 \pm 1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66].	33
Abbildung 11: Elimination von Benzotriazol (BTA) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung aufgeteilt nach Standorten. Stoffgruppe II: $K_{\text{O}_3,\text{BTA}} \approx 240 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei pH 7 bzw. $K_{\text{OH},\text{BTA}} = 7,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [65].	35
Abbildung 12: Effekt der Nachbehandlung von konventionellen bzw. GAK-Filtern auf die Elimination von Benzotriazol. Die Verschlechterung der Gesamtelimination am Standort Neugut war auf eine unvollständig geschlossene Umfahrung der Ozonung zum Filter zurückzuführen, über welche unozonierter Klarlauf auf den Sandfilter gelangte (wurde inzwischen behoben).....	36
Abbildung 13: Standortübersicht der Escherichia coli im Zulauf der Ozonung (Mediane).	39

Abbildung 14: Standortübersicht der Verringerung von Escherichia coli bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	40
Abbildung 15: Standortübersicht der Verringerung viraler Parameter bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	41
Abbildung 16: Verringerung hygienischer Parameter in nachgeschalteten Raumfiltern (konventionell, Aktivkohle).	42
Abbildung 17: Anstieg der Anti-Estrogenität mit steigender Ozondosis [90].	63
Abbildung 18: Mutagenität in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis (A) und Lagerzeit (B). Mutations-Induktionsfaktoren in 10fach-konzentrierten Abwasserproben. FS= Nachklärung (final sedimentation); OZ = Abfluss der Ozonbehandlung; OZ + S = Nachbehandlung mittels Sandfiltration. Die spezifische Ozondosis der gelagerten Abwasserproben (B) war 0,7 g/g DOC [19].	66
Abbildung 19: Ergebnisse des Ames-Assays mit dem Stamm YG7108 an der Pilotanlage in Eriskirch (A) sowie an der Pilotanlage in Darmstadt (B). Bezeichnungen in A: PT = Zulauf; SC = konventionelle Abwasseraufbereitung; FF = Flockungsfilter; GAC = granuliert Aktivkohle; OZ = Ozonierung; SF = Sandfiltration. Bezeichnung in B: konv. = konventionelle Abwasseraufbereitung, GAK = granuliert Aktivkohle, Biof. = Biofilter (Blähton); MBR = Membranbioreaktor (verändert nach [18] und [90]).	74
Abbildung 20: Übersicht über die In-vitro-Befunde. ↓ = Reduktion; ↑ = Anstieg; → = unverändert; grün = Reduktion des Effektes im Vergleich zur konventionellen Abwasserbehandlung; Rot = Anstieg des Effektes im Vergleich zur konventionellen Klärung; Gelb = Wert liegt immer noch über dem Wert der konventionellen Abwasserbehandlung; grau = unverändert kein Effekt; ★ Wissenslücke (geringe Datenlage); SF = Sandfiltration; AK = granuliert Aktivkohle.	79
Abbildung 21: Standortübersicht der Nitritkonzentrationen im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.	94
Abbildung 22: Standortübersicht des pH-Werts im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.	94
Abbildung 23: Standortübersicht zum absoluten Soll-Ozoneintrag bei 0,7 mg O ₃ /mg DOC unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Nitrit-Konzentration.	95
Abbildung 24: Standortübersicht der Elimination von Carbamazepin (CBZ) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe I: $K_{O_3,CBZ} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $K_{OH,CBZ} = 8,8 \pm 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66].	95
Abbildung 25: Standortübersicht der Elimination von Bezafibrat (BEZ) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe II: $K_{O_3,BEZ} = 590 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $K_{OH,BEZ} = 7,4 \pm 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66].	96

Abbildung 26: Gegenüberstellung der korrespondierenden Spurenstoffelimination nach Stoffgruppen bei unterschiedlichen spez. Ozoneinträgen. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenbereiche.	96
Abbildung 27: Standortübersicht der Enterokokken im Zulauf der Ozonung (Mediane).	97
Abbildung 28: Standortübersicht der Verringerung von Enterokokken bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	97
Abbildung 29: Standortübersicht der Verringerung von E.coli bezüglich der spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	98
Abbildung 30: Standortübersicht der Verringerung von Enterokokken bezüglich der spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	98
Abbildung 31: Standortübersicht der Verringerung viraler Parameter bezüglich der spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.	99

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht der Standorte mit ehemaligen oder aktiven Ozonungsanlagen im Pilot- bzw. großtechnischen Maßstab. Bei vorliegenden publizierten Daten wurde zudem angegeben welche Ziele untersucht wurden.	4
Tabelle 2: Übersicht der Standorte mit geplanten oder in Bau befindlichen Ozonungsanlagen im Pilot- bzw. großtechnischen Maßstab.	5
Tabelle 3: Gruppierung der Spurenstoffe anhand ihrer Reaktionskonstanten mit Ozon bzw. OH-Radikalen nach Lee et al. [63]. Gruppenbeschreibung: (I) primär Reaktion mit Ozon, (II) sowohl Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen, (III) überwiegend Reaktion mit OH-Radikalen, (IV) überwiegend Reaktion mit OH-Radikalen, jedoch schlechter als in Gruppe (III), (V) keine signifikante Reaktion mit Ozon oder OH-Radikalen.	32
Tabelle 4: Maximale bzw. mittlere Konzentrationen der gemessenen Transformationsprodukte vor und nach der Ozonung bzw. im Ablauf der Nachbehandlung.....	45
Tabelle 5: Übersicht über die betrachteten Standorte.	48
Tabelle 6: Eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Analyse von Rezeptor-vermittelter endokrinen Wirkungen.	51
Tabelle 7: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung von AhR- sowie PPAR-Aktivität (Xenobiotika Metabolisierung).....	52
Tabelle 8: Übersicht über das eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Messung von Photosynthese-Inhibition sowie Wachstumsinhibition mit der einzelligen Alge Pseudokirchneriella subcapitata (Herbizid-Marker).....	53
Tabelle 9: Übersicht über das eingesetzt In-vitro-Testverfahren zur Messung der Inhibition des Enzyms Acetylcholinesterase.....	53
Tabelle 10: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung der Zytotoxizität und der Störung des Energiehaushaltes (unspezifische Toxizität).	54
Tabelle 11: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung einer Genotoxizität oder Mutagenität.....	54
Tabelle 12: Übersicht über die eingesetzten In-vivo-Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf Algen und höhere Pflanzen.	56
Tabelle 13: Übersicht über die eingesetzten In-vivo-Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf aquatische Invertebraten.....	57
Tabelle 14: Übersicht über die eingesetzten In-vivo Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf Fische.	57

Tabelle 15: 17 β -Estradiol-Äquivalent-Konzentrationen (EEQ) für den Zulauf und den Ablauf (NK, Nachklärung) der konventionellen Klärung sowie im Ablauf der Ozonbehandlung. N=Anzahl der Messwerte; SD = Standardabweichung.	60
Tabelle 16: Übersicht über die Eliminationsgrade (%) der verschiedenen Behandlungsstufen sortiert nach den biologischen Endpunkten. Die Eliminationsgrade der konventionellen Abwasserbehandlung (NK, Nachklärung) beziehen sich auf den Wert des Zulaufs der Kläranlagen (Δ Zulauf) und die Eliminationsgrade der Ozonierung (Ozon) sowie in Kombination mit den Nachbehandlungen (SF, Sandfiltration; AK, Aktivkohle) auf den Wert nach der konventionellen Abwasserbehandlung (Δ NK). \bar{x} = Mittelwert; SD = Standardabweichung; N = Anzahl der Messwerte; n.b. = nicht berechnet.	61
Tabelle 17: Übersicht über die Ergebnisse zur Ermittlung einer Genotoxizität und Mutagenität für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) sowie für den Ablauf der Ozonung. Negativ = kein signifikanter Effekt; positiv = signifikanter Effekt. N = Anzahl der Versuche.....	67
Tabelle 18: Übersicht über die Ergebnisse der In-vivo-Laborversuche für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) im Vergleich zur Kontrolle (Δ Kontrolle) und für den Ablauf der Ozonung im Vergleich zum Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (Δ NK). Grün = keine signifikante Veränderung; Rot = signifikante Veränderung. N = Anzahl der Versuche.	69
Tabelle 19: Übersicht über die Ergebnisse der on-site In-vivo Versuche für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) im Vergleich zur Kontrolle (Δ Kontrolle) und für den Ablauf der Ozonung im Vergleich zum Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (Δ NK). Grün = keine signifikante Veränderung; Rot = signifikante Veränderung. N= Anzahl der Versuche.	71
Tabelle 20: Einfluss einer Nachbehandlung mittels Sandfilter sowie granulierter Aktivkohle auf die Entfernung von Anti-Estrogenität an den unterschiedlichen Standorten.	74
Tabelle 21: Bromidkonzentrationen im Klarlauf und Bromatbildung durch Ozonung - Standortübersicht.....	100
Tabelle 22: Detailübersicht von Standorten mit aktiver oder geplanter großtechnischer Ozonungsstufe für welche Informationen vorlagen.	101
Tabelle 23: Kläranlagendaten von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.	102
Tabelle 24: Wasserqualität im Klärwerksablauf von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.....	104
Tabelle 25: Ozonanlagendetails von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe..	105

Tabelle 26: Details zur Nachbehandlung von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.....	107
Tabelle 27: Vergleich der Spurenstoffelimination durch Ozonung bzw. Ozonung und Nachbehandlung.....	108

Einleitung

In Berlin ist kurz bis mittelfristig die Nachrüstung von Kläranlagen mit Verfahren zur Elimination von Spurenstoffen geplant. Eine mögliche verfahrenstechnische Option ist die Ozonung. Die vorliegende Studie fasst den Stand des Wissens zur Ozonung auf kommunalen Kläranlagen aus Forschungsprojekten in Deutschland, Österreich und der Schweiz zusammen. Im Abschlussbericht wird zunächst eine Übersicht über aktive oder ehemals aktive Standorte mit Ozonanlagen (Pilotmaßstab und großtechnisch) gegeben. Im Weiteren werden verschiedenen Aspekte der Verfahrenstechnik und allgemeine Abwasserparameter betrachten und im Anschluss folgt ein Kapitel zu den Themen der Ökotoxikologie.

Ziel der Studie ist es Empfehlungen zu geben, die eine zukünftige Umsetzung von Ozonanlagen unterstützt. Dazu gehören insbesondere:

- Aspekte der Verfahrenstechnik
- Auswirkung der Ozonung auf allgemeine Wasserqualitätsparameter
- Mögliche Unterschiede in der Wirksamkeit verschiedener Nachbehandlungsverfahren
- Auswirkung der Ozonung auf ökotoxikologische Parameter
- Auswirkung der Nachbehandlung auf ökotoxikologische Parameter
- Erarbeitung von Empfehlungen für zukünftigen Begleituntersuchungen einer Ozonung

Kapitel 1:

Standortübersicht

In Deutschland und der Schweiz wurden Plattformen zur Bündelung des Kenntnisstands aus Forschung und Praxis zur Elimination von Spurenstoffen im Abwasser eingerichtet. In Deutschland sind dies das Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KomS BW¹), eine Kooperation der Universität Stuttgart, der Hochschule Biberach und der DWA Landesgruppe Baden-Württemberg, sowie das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (KOM-M.NRW)², einer Kooperation aus dem Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz des Landes NRW (LANUV), dem DWA-Landesverband NRW sowie dem BWK Landesverband NRW. In der Schweiz wird die Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“³ vom Verband der Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) betrieben. Für Österreich ist keine entsprechende Plattform bekannt. Die drei Plattformen bildeten dabei den Ausgangspunkt bei der Recherche nach Klärwerken auf denen Versuche mit Ozonung stattfanden bzw. eine dauerhafte Ozonstufe in Betrieb ist.

1.1 Ehemalige und aktive Ozonungsstufen auf kommunalen Klärwerken

In Tabelle 1 findet sich ein Überblick der Standorte mit ehemaliger oder aktiver Ozonungsanlage auf kommunalen Kläranlagen in Deutschland, Österreich und Schweiz. Gemäß der Auftragsbeschreibung sollten für diese Studie vorrangig Standorte berücksichtigt werden, in denen entweder eine großtechnische Untersuchung oder ein dauerhafter Pilotanlagenbetrieb (> 1 Jahr) stattfand. Aufgrund einer fehlenden einheitlichen Definition wird in dieser Studie der Maßstab der Ozonung danach differenziert, ob der Spitzenabfluss der Kläranlage bei Trockenwetter behandelt werden konnte (großtechnisch) oder nicht (Pilot). Die ausstehenden Abschlussberichte der Projekte „DemO₃AC“ (KA Aachen-Soers) und „ReTREAT“ (ARA Neugut) lagen zum derzeitigen Zeitpunkt nicht vor und konnten daher nicht berücksichtigt werden. Die Ergebnisse der Pilotanlage auf der KA Detmold wurden in dieser Studie nicht berücksichtigt, da sich aufgrund des kleinen Ozonreaktors (35 L) eine sehr hohe Rezirkulation durch die Injektorpumpe ergab und eine Beeinflussung der Probenahme (teils mehr Nitrit im Ablauf der Ozonung als im Zulauf) sowie der Ozonbilanz wahrscheinlich ist.

Insgesamt wurde in Deutschland bisher an 10 Standorten eine Ozonung von kommunalem Abwasser durchgeführt und Ergebnisse davon publiziert. Die meisten Untersuchungen (5 Standorte, davon drei großtechnisch) wurden dabei in Nordrhein-Westfalen (NRW) durchgeführt. Im

¹ <http://www.koms-bw.de/>

² <http://www.masterplan-wasser.nrw.de/das-kompetenzzentrum/>

³ <https://www.micropoll.ch/aktuell/>

Rahmen der Fördermaßnahmen RiSKWa (BMBF) sowie des Berliner Umweltentlastungsprogramms (UEP) wurden an fünf weiteren Standorten Pilotversuche durchgeführt: zwei Standorte in Baden-Württemberg („SchussenAktivplus+“), ein Standort in Hessen („TransRisk“) und weitere zwei Standorte in Berlin („ASKURIS“ und „IST4R“). In der Schweiz wurden bisher an sechs Standorten Ozonanlagen betrieben (zwei davon großtechnisch), wohingegen in Österreich bisher nur auf der Hauptkläranlage (HKA) Wien Pilotversuche mit Ozon stattfanden („KomOzon“ und „KomOzAk“). Ende 2016 wurden weitere zwei großtechnische Ozonanlagen in Betrieb genommen (Warburg und Oberwynental). Details zu den jeweiligen Standorten (Kläranlage, Ozonung und Nachbehandlung) können der Tabelle 23 - 26 im Anhang sowie den jeweiligen Steckbriefen entnommen werden.

Insgesamt wurden folgende Zielstellungen untersucht und publiziert:

- Spurenstoffelimination (16 Standorte)
- Desinfektion (11 Standorte)
- Transformationsprodukte (10 Standorte, 2 weitere nur im Labor)
- Ökotoxikologie (12 Standorte)

Tabelle 1: Übersicht der Standorte mit ehemaligen oder aktiven Ozonungsanlagen im Pilot- bzw. großtechnischen Maßstab. Bei vorliegenden publizierten Daten wurde zudem angegeben welche Ziele untersucht wurden.

	Standort	Abkürzung	Projekt	Maßstab	Behandlungsanteil	In Betrieb	Nachbehandlung	Spurenstoffe	Desinfektion	Transformationsprodukte	Ökotoxikologie	Referenzen
Deutschland	Aachen-Soers	AA	DemO ₃ AC	P	T	1 a	MN	X	X	X	X	[1]
	Bad Sassendorf	BS	ArgeNRW	GT	TW	Seit 2009	ST	X	X	X	X	[2-8]
	Berlin-Münchehofe	MH	IST4R	P	T	1 a	KF	X	X	X	X	[9]
	Berlin-Ruhleben	RL	ASKURIS	P	T	1 a	KF, GAK	X	X	X	X	[10]
	Darmstadt-Süd	DS	TransRisk	P	T	1,5 a	KF, GAK	X	X	X	X	[11, 12]
	Detmold	DT	-	P	T	0,3 a	-	X	X	-	-	[13, 14]
	Duisburg-Vierlinden	DV	ArgeNRW	GT	TW	Seit 2011	-/WB	X	X	X	X	[2-7, 15]
	Eriskirch	ER	SchussenAktivplus+	P	T	2 a	KF, GAK	X	X	-	X	[16-18]
	Merklingen	MK	SchussenAktivplus+	P	T	1,5 a		X	X	-	-	[16]
	Neuss-Süd	NS	Neptune	P	T	k.A.	KF	X	-	-	X	[19]
	Schwerte	S	ArgeNRW	GT	ReZi	2 a	RiB	X	X ⁽¹⁾	X	X	[2-5, 20]
Warburg	WB	-	GT	TW	Seit 2016	WB	-	-	-	-	[21-23]	
A	Wien	W	KomOzon	P	T	1,3 a	-	X	X	-	X	[24]
			KomOzAk	P	T	1,3 a	KF, GAK	X	X	X	-	[25, 26]
Schweiz	Basel (Pro Rheno)	BA	-	P	T	0,5 a	WB	X	-	X	X	[27, 28]
	Kloten-Opfikon	KO	POSEIDON	P	T	k.A.	-	X	-	X ⁽²⁾	-	[29]
	Neugut	NG	ReTREAT	GT	MW	Seit 2014	KF ⁽³⁾	X	-	X ⁽²⁾	X	[30-36]
	Oberwynental	OW	-	GT	MW	Seit 2016	KF	-	-	-	-	[37]
	Rosenbergsau	RO	-	P	T	0,2 a	-	X	-	-	-	[38]
	Vidy, Lausanne	V	Strategie Micropoll	P	T	1 a	KF, GAK	X	X	X	X	[39-42]
	Wüeri, Regensdorf	WÜ	Strategie Micropoll	GT	MW	1,3 a	KF	X	X	X	X	[43]

P = Pilotmaßstab, GT = Großtechnisch, MW= Vollstrom, TW = mind. Trockenwetterspitze, T = Teilstrom, ReZi = Rezirkulationsbetrieb, ST = Schönungsteich, KF = konventioneller Filter (Sand, Anthrazit, Blähton, ...), GAK = granulierter Aktivkohlefilter, WB = Wirbelbett, RiB = Rückführung in Biologie, FB = Festbett, MN = Mikronitrifikation (1) nicht direkt nach Ozonung (2) nur im Labor (3) im Projekt ReTREAT zudem GAK, WB, FB im Pilotmaßstab.

1.2 Geplante oder in Bau befindliche Ozonungsstufen auf Klärwerken

Die Grundlage für zusätzliche Reinigungsstufen auf Kläranlagen zur Elimination von Spurenstoffen wurde in der Schweiz durch eine Revision der Gewässerschutzordnung und der Gewässerschutzverordnung geschaffen, welche seit dem 1. Januar 2016 gelten. Nach aktuellem Stand ist für 9 Standorte eine Ozonung geplant, wobei in den nächsten beiden Jahren die Inbetriebsetzung von vier Anlagen geplant ist: Werdhölzli (Zürich), Porrentruy, Altenrhein, Basersdorf (ARA Eich). In Deutschland findet die größte Dynamik in NRW statt. Laut dem KOM-M.NRW sind zum Stand 02/2017 an 19 Standorten mit Klärwerken der Größenklasse (GK) 4 und 5 Anlagen zur Spurenstoffelimination in Betrieb, Planung oder Bau. Zudem liegen in NRW für 116 von insgesamt 381 Klärwerken der GK 4 und 5 Machbarkeitsstudien bzw. technische Kon-

zeptionen für eine Nachrüstung bestehender Kläranlagen um eine Spurenstoffeliminierungsstufe vor, da diese anteilig vom LANUV mit 80% [44] gefördert werden.

In der nachfolgenden Tabelle 2 ist eine Übersicht über geplante bzw. in Bau befindliche Ozonanlagen zur Abwasserbehandlung aufgeführt. An drei der 18 aufgeführten Standorte werden Versuche im Pilotmaßstab durchgeführt. Die Demonstrationsanlage auf der KA Weißenburg in Bayern wird für die Trockenwetterspitze ausgelegt und ermöglicht einen direkten Vergleich der Nachbehandlung von Sand- bzw. GAK-Filter. Für den Standort Aachen-Soers sowie die für einige Schweizer Anlagen ist eine Vollstrombehandlung, also Auslegung auf den maximalen Kläranlagenzulauf, geplant. Zur biologischen Nachbehandlung wird überwiegend auf konventionelle Sandfilter gesetzt, wobei in der Schweiz an zwei Standorten (Vidy und Basel) zusätzlich eine Behandlung mit Pulveraktivkohle geplant ist. Weitere Details zu den Standorten mit großtechnischen Ozonungsanlagen können der Tabelle 22 im Anhang entnommen werden.

Tabelle 2: Übersicht der Standorte mit geplanten oder in Bau befindlichen Ozonungsanlagen im Pilot- bzw. großtechnischen Maßstab.

	Standort	Maßstab	Behandlungsanteil	Stand	Nachbehandlung	Quelle
Deutschland	Aachen-Soers (DemO ₃ Ac)	GT	MW	IBS in 2017 geplant	Wirbelbett (Nitrifikation) + Sandfilter (beides Bestand)	DWA Arbeitsgruppe Ozon
	Dinslaken (KLEM)	P	T	Betrieb in 2017 geplant	Sandfilter	Hr. Jagemann (EGLV)
	Espelkamp	GT	TW	IBS in 2017	Schönungsteich	Hr. Rüter (Stadtwerke Espelkamp)
	Köln-Rodenkirchen (AdOxKöln)	P	T	IBS in 2017	Filtration (Biolit)	Hr. Benstöm (ISA)
	Lemgo	GT	TW	Bau in 2019 geplant	Sandfilter	Hr. Hennigs (Stadt Lemgo)
	Paderborn-Sande	P	T	IBS in 2017 geplant	BAK-Filter	DWA Arbeitsgruppe Ozon
	Schloß Holte-Stukenbrock	GT	TW	Bau in 2018 geplant	Schönungsteich	Hr. Nölle (PFI-Bochum)
	Weißenburg in Bayern	GT	TW	IBS in 2017 geplant	Sand bzw. GAK-Filter (Dyna-System)	DWA Arbeitsgruppe Ozon
A	Frauenkirchen	GT ⁽¹⁾	TW	IBS in 2017 geplant	GAK	Fr. Schaar (TU Wien)
Schweiz	Altenrhein	GT	TW ⁽²⁾	IBS in 2018 geplant	GAK-Filter	Micropoll
	Basel (ProRheno)	GT	n.b.	IBS in 2021 geplant	PAK + Sandfilter	Micropoll
	Bassersdorf (ARA Eich)	GT	n.b.	IBS in 2018 geplant	Sandfilter	Micropoll
	Kloten-Opfikon	GT	n.b.	IBS in 2024 geplant	Sandfilter (Bestand)	Micropoll
	Morgental (+Hofen)	GT	n.b.	IBS in 2021 geplant	Sandfilter	Micropoll
	Neuchâtel	GT	n.b.	IBS in 2021/22 geplant	Sandfilter (Bestand)	Micropoll
	Porrentruy	GT	n.b.	IBS in 2018 geplant	Sandfilter	Micropoll
	Vidy, Lausanne	GT	MW	IBS in 2022 geplant	PAK (Pulsagreen) + Sandfilter	Micropoll
	Werdhölzli, Zürich	GT	MW	IBS in 2017 geplant	Sandfilter (Bestand)	Micropoll

P = Pilotmaßstab, GT = Großtechnisch, MW = Vollstrom, TW = mind. Trockenwetterspitze, T = Teilstrom, IBS = Inbetriebsetzung, n.b. = nicht bekannt, Micropoll: VSA Plattform Micropoll (Stand Dez. 2016), (1) KA mit 7.500 EW, (2) 2,5 x Q_z

Kapitel 2:

Verfahrenstechnik, Betriebsgrößen und chemische Parameter

2.1 Begriffe

Eine grundsätzliche Schwierigkeit bei der Zusammenfassung verschiedener Studien liegt in der uneinheitlichen Verwendung von Begrifflichkeiten und Auswertungskriterien. In dieser Studie werden die empfohlenen Bezeichnungen des RiSKWa-Leitfadens „Abwassertechnik“ [45] verwendet, wobei die wichtigsten Begriffe nachfolgend auszugsweise aufgeführt werden:

- **Spurenstoffelimination**

Im Gegensatz zu der Adsorption der Spurenstoffe an Aktivkohle und der damit verbundenen physikalischen Entfernung der Substanz aus der wässrigen Phase, wird die Ausgangssubstanz durch den Ozonungsprozess nicht entfernt, sondern chemisch verändert. Bei den üblicherweise eingesetzten spezifischen Ozoneinträgen von $< 0,9 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ findet jedoch keine signifikante Mineralisierung (Transformation eines organischen Moleküls in CO_2 und H_2O) sondern eine Umwandlung in meist unbekannte Transformationsprodukte (TP) statt. Der **Eliminationsgrad [%]** beschreibt die prozentuale Verringerung der Ausgangssubstanz bezüglich der jeweiligen Referenz (z.B. Ablauf Ozonung gegenüber Zulauf Ozonung). Liegen die Konzentrationen des untersuchten organischen Spurenstoffs im Ablauf der Behandlungsstufe unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (BG), so kann eine Auswertung als **konservativer** oder **optimistischer Eliminationsgrad** erfolgen. Für den konservativen Eliminationsgrad wird die Ablaufkonzentration der BG gleichgesetzt ($C = \text{BG}$), wohingegen diese bei der Berechnung des optimistischen Eliminationsgrads als Null angenommen wird ($C = 0$). Dies ist insbesondere bei Spurenstoffe relevant, deren Konzentrationen im Zulauf der Ozonung nahe an der BG liegen, da der konservative Eliminationsgrad (unabhängig von der Reaktivität des jeweiligen Spurenstoffs mit Ozon) vergleichsweise gering ausfällt und primär von der Güte der Analytik abhängt.

- **Ozondosis, Ozoneintrag und Ozonzehrung**

Üblicherweise wird die Ozonmenge auf die behandelte Wassermenge bezogen, wobei in der Praxis verschiedene Begriffe verwendet werden, die sich in der Bilanzierung unterscheiden: **Ozondosis (D)**, **Ozoneintrag (E)** und **Ozonzehrung (Z) [mgO_3/L]**. Bei der **Ozondosis** wird die Ozonmasse, die dem Ozonreaktor zugeführt wird (i.d.R. die gesamte produzierte Ozonmasse), auf die durchgesetzte Wassermenge bezogen und wird insbesondere für die Auslegung des Ozongenerators benötigt. Aufgrund des unvollständigen Stoffübergangs, verlässt ein Teil des zugeführten Ozons den Ozonreaktor als sogenanntes **Restozon** über die Abluft (Offgas) ohne mit den Wasserinhaltsstoffen zu reagieren. Der **Ozoneintrag** ergibt sich bei der Bilanzierung durch Subtraktion des Restozons in der

Abluft und entspricht der Ozonmenge, welche für die Ozonierung der Wasserinhaltsstoffe effektiv zur Verfügung steht. Der Wirkungsgrad der Gaseinmischung bzw. des Stoffübergangs wird von vielen Faktoren beeinflusst (u.a. Wassertemperatur, Eintragungssystem, Gas zu Wasser-Verhältnis etc.) und ist daher anlagenspezifisch. Zur Bewertung der Güte des Ozoneintrags wird der **Ozoneinbringungsgrad** als Verhältnis von Ozoneintrag zu Ozondosis ($\eta_{O_3} = E/D$ [%]) verwendet, welcher bei Pilotanlagen häufig geringer ist als bei großtechnischen Anlagen ($\eta_{O_3} > 95\%$). Für den Vergleich von Ergebnissen verschiedener Ozonungsanlagen sollte, wenn möglich, der Ozoneintrag verwendet werden. Als **Ozonzehrung** wird die Ozonmenge bezeichnet, die bis zu dem jeweiligen Zeitpunkt mit den Wasserinhaltsstoffen reagieren konnte. Ist im Ablauf kein gelöstes Ozon mehr vorhanden (vollständige Abreaktion), so entspricht die Ozonzehrung dem Ozoneintrag. Die Angabe einer Ozonzehrung nur dann sinnvoll, wenn evtl. vorhandenes gelöstes Ozon bei der Probenahme durch Zugabe einer schnell mit Ozon reagierenden Substanz entfernt („gequencht“) wird, da dieses ansonsten weiter mit den Wasserinhaltsstoffen reagiert.

- Die **(DOC) spezifische Ozondosis (D_{DOC}), -eintrag (E_{DOC}) und -zehrung (Z_{DOC}) [$mgO_3/mgDOC$]** ergibt sich aus der Normierung von D/E/Z auf den gelösten organischen Kohlenstoff (dissolved organic carbon, DOC) im Zulauf der Ozonung.
- **HRT (Hydraulic retention time, Aufenthaltszeit)**
Die nominale HRT [min] berechnet sich aus dem Quotienten von Reaktorvolumen $V_{Reaktor}$ und Durchfluss und entspricht der theoretischen mittleren Verweilzeit eines Wasserteilchens im Reaktor. Durch die Strömungsführung können sich in Reaktoren Verwirbelungen, Totzonen oder Kurzschlussströmungen bilden, die dazu führen, dass die reale Aufenthaltszeit einzelner „Wasserkompartimente“ im Reaktor deutlich geringer oder länger als die nominal berechnete HRT ist.

2.2 Verfahrenstechnische Beschreibung einer Ozonungsstufe auf Klärwerken

Für die Dimensionierung und Auslegung von Ozonungsanlagen wurde der aktuelle Stand der Forschung und Praxis vom Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW (KOM-M.NRW) in einer „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“ [46] gebündelt, wobei insbesondere die Erfahrungen aus NRW aber auch Fachbeiträge des Verbands der Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) berücksichtigt wurden. Seitens der VSA gibt es weitere relevante Veröffentlichungen zur Ozonierung von Abwasser:

- Abklärung Verfahrenseignung Ozonung [47]
- Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination [48]

- Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Ozon bzw. Sauerstoff auf Kläranlagen [49, 50]
- Zu behandelnde Abwassermenge und Redundanz von Reinigungsstufen zur Entfernung von Mikroverunreinigungen [51]

Aufgrund einer niedrigeren organischen Hintergrundbelastung (primär DOC) wird die Ozonungsstufe in der Regel der Nachklärung nachgeschaltet. Gemäß KOM-M.NRW [46] sind für diese gut untersuchte Verfahrenskombination (i.d.R.) keine aufwendigen halb- bzw. großtechnischen Versuche notwendig. Notwendig sind diese jedoch für die Erprobung bzw. Entwicklung neuer Verfahrenstechniken oder Verfahrenskombinationen.

Die verfahrenstechnischen Bestandteile der Ozonung sind in Abbildung 1 schematisch dargestellt und werden anschließend im Detail besprochen⁴.

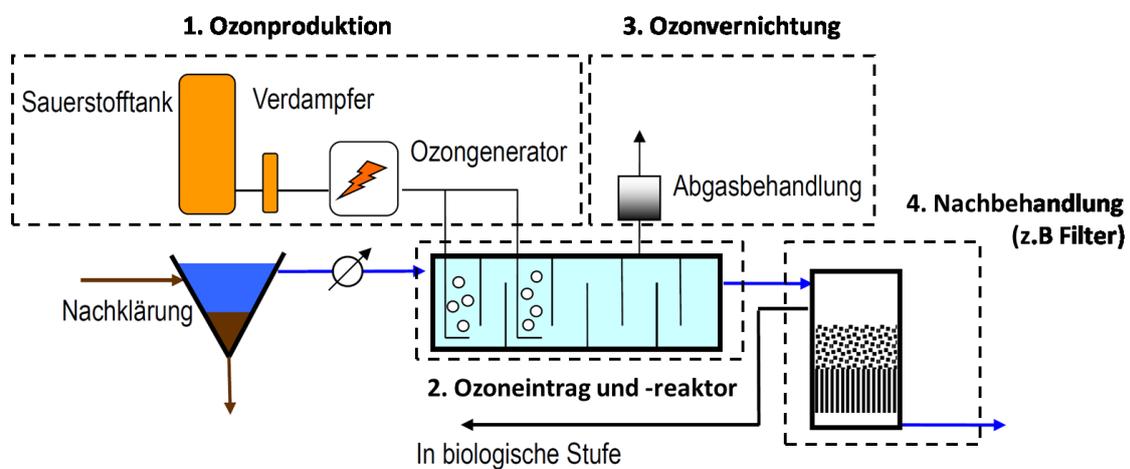


Abbildung 1: Schema einer Ozonungsanlage zur Spurenstoffelimination in Kläranlagenablauf (verändert nach [52]).

2.2.1 Ozonproduktion

Ozon wird durch elektrische Entladung aus Sauerstoff erzeugt. Die Ozonproduktion ist daher sehr energieintensiv. Etwa 90% der eingesetzten Energie wird dabei in Wärme umgewandelt und muss entsprechend abgeführt werden [52]. In Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration im Prozessgas werden etwa 10 M-% ($\approx 150 \text{ gO}_3/\text{Nm}^3$, bei Verwendung von technischem Sauerstoff) des Sauerstoffs in Ozon umgewandelt⁵. Abegglen and Siegrist [52] bewerten die verschiedenen Arten der Sauerstoffversorgung wie folgt:

- **komprimierte getrocknete Luft** für den Einsatz auf KA ungeeignet

⁴ Abweichend davon wird im DVGW-Arbeitsblatt W625 die Ozonherstellung und Anwendung in (i) Ozonerzeugung, (ii) Eintragungssystem, (iii) Reaktion/Ozonierung und (iv) Restozonentfernung unterteilt.

⁵ Gemäß DVGW-Arbeitsblatt W625 sind in der Praxis Konzentrationen bis zu 15 M-% üblich bzw. höhere Konzentrationen technisch möglich.

- Sauerstoff aus (Vakuum-) **Pressure Swing Adsorption Anlagen (PSA)** ist nur für große KA geeignet, da der Gasvolumenstrom bei dieser Technologie relativ konstant sein sollte, während jedoch aus energetischer Sicht ein Betrieb mit variablem Gasvolumenstrom vorteilhaft ist. Da der Sauerstoff der Umgebung entzogen wird, sind keine externen Anlieferungen von Flüssigsauerstoff notwendig.
- Als Vorteile von **Flüssigsauerstoff (LOX)** werden geringer Platzbedarf, die Betriebsstabilität sowie die Möglichkeit, den Ozoneintrag über eine Variation der Ozonkonzentration oder der Gasmenge zu steuern aufgeführt und der wirtschaftliche Aspekt hervorgehoben. Nachteilig ist die Abhängigkeit von externen Lieferungen.

Für die KA Aachen-Soers wurden folgende Jahreskosten der Ozonerzeugung basierend auf verschiedenen Varianten der Sauerstoffversorgung abgeschätzt: Erzeugung aus Umgebungsluft: 1.096.000 €, PSA: 586.000 €, LOX: 496.000 €⁶.

Bei der Wahl sind neben wirtschaftlichen Gründen unter Berücksichtigung von z.B. Förderungen von Investmentkosten auch der vorhandene Platz und die Energieversorgung der entsprechenden Aggregate zu berücksichtigen. Sicherheitsrelevante Aspekte zum Umgang mit Sauerstoff sind in der entsprechenden VSA-Publikation [50] aufgeführt oder in den im DVGW-Arbeitsblatt W625 angeführten Referenzen. Zur Reinheit des Sauerstoffs wird in [53] auf die Norm DIN EN 12876 verwiesen und angemerkt, dass ein Restgehalt an Stickstoff von 0,1 – 1 V-% die Plasmareaktion im Ozongenerator fördert und erforderlich für eine effiziente Ozonerzeugung ist. Falls der Stickstoffgehalt im Produktgas nicht ausreicht, kann dies durch Zumischung von Luft oder Stickstoff korrigiert werden.

Bei der Auslegung des Ozongenerators ist die Spanne zwischen minimalem und maximalem Ozonbedarf B_{O_3} [gO₃/h] zu berücksichtigen. Basierend auf dem spezifischen Ozoneintrag und der DOC-Konzentration im Zulauf der Ozonung (c_{DOC} [mg/L]) berechnet sich diese Spanne gemäß [46]:

$$B_{O_3,min} = Q_{T,2h,min} * Z_{DOC} * c_{DOC}$$

$$B_{O_3,max} = Q_{Auslegung} * Z_{DOC} * c_{DOC}$$

Als üblichen Bereich der spezifischen Ozondosis werden dabei 0,6 – 0,9 mgO₃/mgDOC angegeben. Zudem wird Nitrit im Zulauf der Ozonung unter Zehrung von 3,43 mgO₃/mg-N zu Nitrat oxidiert und sollte daher in der Auslegung berücksichtigt werden. Jedoch wird nicht beschrieben, ob bzw. wie dies bei der Auslegung des Ozongenerators zu berücksichtigen ist [46]. Es sei daher angemerkt, dass in Abhängigkeit der Anforderungen an die Zielvorgabe der Spurenstoff-

⁶ Vortrag DemO₃AC Symposium, 26.01.2017 (Bericht noch unveröffentlicht)

elimination (z.B. Einhaltung der Elimination im Jahresmittel oder eines x-Stundenmittel) eine Prüfung einer zusätzlichen Reservekapazität hinsichtlich der Ozonproduktion als sinnvoll erachtet wird. Das von KOM-M.NRW [46] beschriebene Vorgehen zur Ermittlung der Auslegungswassermenge ($Q_{\text{Auslegung}}$) ist in Abbildung 2 dargestellt, wobei sich $Q_{\text{Auslegung}}$ hier nur auf die Ozonung bezieht (Nachbehandlung kann davon abweichen) und letztlich mit der Genehmigungsbehörde abzustimmen ist.

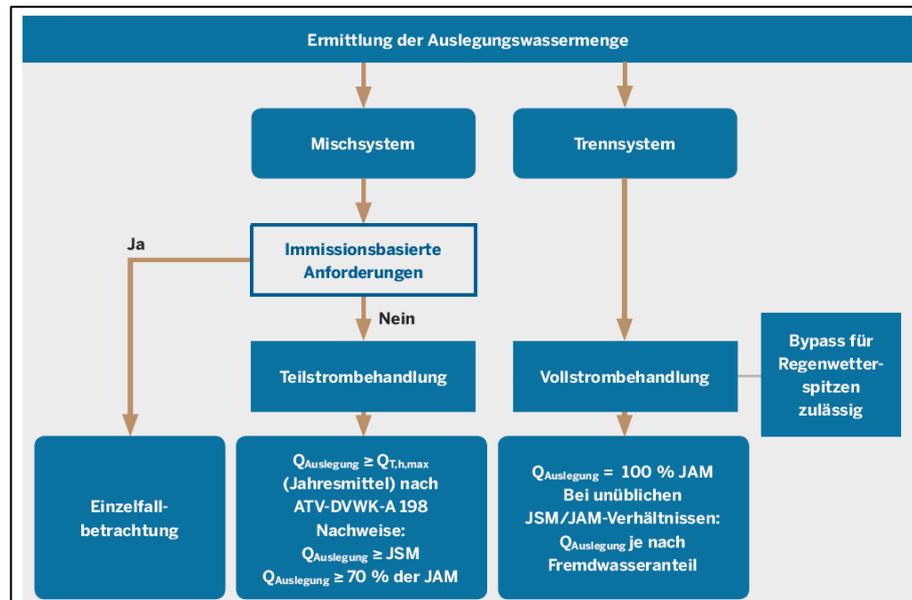


Abbildung 2: Vorgehensweise zur Ermittlung der Auslegungswassermenge (entn. aus [46]).

Für reine Trennkanalisationen wird prinzipiell eine Vollstrombehandlung empfohlen. Bei unüblichen JSM/JAM Verhältnissen (Jahresschmutzwassermenge zu Jahresabwassermenge), Trennsystemen mit begrenztem Mischwasseranteil, u.a. sind Abweichungen vorgesehen. Für Mischkanalisationen kann in Abhängigkeit einer immissionsbasierten oder emissionsbasierten Anforderung auch eine Teilstrombehandlung erfolgen. Eine immissionsbasierte Einzelfallbetrachtung wird von KOM-M.NRW [46] empfohlen, falls

- das Gewässer unterhalb der Kläranlage besondere sensible Eigenschaften bzw. Nutzungen aufweist (z. B. FFH-Gebiete nach der Fauna-Flora-Habitat-Richtlinie, Lachs-laichgewässer o. ä.),
- das Gewässer eine geringe Wasserführung aufweist (z.B. Verhältnis Einleitungsmenge Q zum mittleren Niedrigwasserabfluss $MNQ > 1/3$),
- der Kläranlagenablauf überdurchschnittliche Spurenstoffbelastungen aufweist,
- das Gewässer unterhalb der Kläranlageneinleitung der oberflächenwassergestützten Trinkwassergewinnung dient,

- das Ergebnis des WRRL-Monitorings eine Beeinträchtigung der biologischen Qualitätskomponenten zeigt.

Als emissionsbasierte Anforderung für NRW wird in [46] ein Eliminationsgrad von 80% (KA-Ablauf bzgl. Zulauf Biologie) für die dort aufgeführten sechs Indikatorsubstanzen 1H-Benzotriazol, Carbamazepin, Diclofenac, Metoprolol, Clarithromycin und Sulfamethoxazol als Jahresmittel angegeben. Die Probenahme ist als mengenproportionale 24-Stunden Mischprobe durchzuführen. Die Auslegungswassermenge muss in diesem Fall größer als der max. stündliche Trockenwetterabfluss ($Q_{\text{Auslegung}} \geq Q_{\text{T,h,max.}}$) sein und ausreichend hoch, um die JSM behandeln zu können ($Q_{\text{Auslegung}} \geq \text{JSM}$). In Hinblick auf regenwetterbürtige Spurenstoffe wird in allen Fällen empfohlen mindestens 70% der JAM zu behandeln. Zudem sollte stets auch eine Vollstrombehandlung geprüft werden.

Die VSA [51] empfiehlt grundsätzlich eine Vollstrombehandlung. Bei einer Ozonung kann davon u.a. abgewichen werden und eine Teilstrombehandlung erfolgen, falls beispielsweise

- die KA sehr groß dimensioniert ist (Verhältnis von max. Behandlungsmenge zu mittlerer Abwassermenge > 4),
- ein unverhältnismäßiges Kosten-Nutzen-Verhältnis hinsichtlich des Nutzens einer Vollstrombehandlung für Gewässer bzw. Trinkwasserversorgungen vorliegt,
- Platzverhältnisse eine Verfahrensauswahl einschränken

2.2.2 Ozoneintrag und –reaktor

Im Ozonreaktor erfolgt die Reaktion des Ozons mit den Wasserinhaltsstoffen. Aus Arbeitsschutzaspekten ist der Ozonreaktor gasdicht abzudecken und der Gasraum über der Wasserphase kontinuierlich abzusaugen und einem Restozonvernichter zuzuführen (siehe nächster Abschnitt) [46]. Alle Werkstoffe, die mit Ozon in Kontakt kommen können, müssen ozonbeständig sein (z.B. Beton ohne organische Beschichtungen und Edelstahl) [46, 52]. Weitere Details können der VSA Veröffentlichung „Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Ozon auf Kläranlagen“ [49] oder den im DVGW-Arbeitsblatt W625 angeführten Referenzen entnommen werden. Das Volumen muss ausreichend groß gewählt werden, um eine vollständige Ozonzehrung zu gewährleisten [46], wobei variierende Randbedingungen (z.B. Ozondosis, Durchfluss, Wasserqualität, ...) zu berücksichtigen sind. Das erforderliche Reaktorvolumen berechnet sich gemäß [46] zu:

$$V_{\text{Reaktor}}[m^3] = Q_{\text{Auslegung}} \left[\frac{m^3}{\text{min}} \right] * t_{\text{Kontakt}}[\text{min}]$$

Der übliche Bereich der Kontaktzeit (t_{kontakt}) beträgt 15 bis 30 Minuten, wobei bei einer stark ozonzehrenden Wassermatrix auch eine Reduzierung auf bis zu 10 Minuten möglich ist [46]. Basierend auf den Erfahrungswerten der Anlagen ARA Wüeri (Regensdorf) und ARA Vidy

(Lausanne) werden Aufenthaltszeiten von mindestens 20 Minuten bei Trockenwetter und 5 bis 10 Minuten bei Regenwetter als Richtwert angegeben [52]. Auf der KA Warburg wurde die Ozonungsstufe auf die Trockenwetterspitze ausgelegt, in der eine HRT von 20 min erreicht wird. Für den großtechnischen Ausbau der KA Aachen-Soers ist hingegen eine Vollstrombehandlung mit Ozon geplant, wobei im Ozonreaktor eine HRT von 12 min bei Mischwasserzufluss und 30 min in der Trockenwetterspitze erzielt werden soll. Zudem ist geplant die spezifische Ozondosis auf 0,5 mgO₃/mg DOC bei Mischwasserzufluss und auf 0,7 mgO₃/mg DOC bei Trockenwetterzufluss einzustellen⁷. Eine Reduzierung des Ozoneintrags unter Regenwetterbedingungen verringert einerseits das Risiko des Austrags von gelöstem Ozon aus dem Reaktor und andererseits verringert sich die maximal zu installierende Ozonproduktionskapazität.

Basierend auf den Erfahrungen auf der KA Duisburg-Vierlinden wurde die Kontaktzeit empirisch wie folgt abgeschätzt werden [54]:

$$t_{\text{Kontakt}} [\text{min}] = \frac{t_{\text{Ozonzehrung}} [\text{min}]}{0,35}$$

Aufgrund der realen Verweilzeitverteilung im Reaktor, somit der Aufenthaltszeit der einzelner „Wasserkompartimente“ (vgl. HRT, Abschnitt 2.1), wird die benötigte mittlere Kontaktzeit gegenüber der Zeit bis zur vollständigen Abreaktion des Ozons ($t_{\text{Ozonzehrung}}$) als um den Faktor 3 höher angenommen. $t_{\text{Ozonzehrung}}$ wird üblicherweise mittels Laborversuchen durch Zugabe einer ozonangereicherten Stammlösung (Starkwasser) in die Klarlaufprobe des Standorts ermittelt. Solche Ozonzehrungsversuche können beispielsweise anhand der von der VSA in Auftrag gegebenen Standardanweisung „Anleitung zur Durchführung der Laborversuche“ [55] durchgeführt werden, wie sie auch für die Abklärung zur Verfahrenseignung der Ozonung genutzt werden [47, 56]. Zu den Laborversuchen sei jedoch angemerkt, dass die Wassertemperatur einen starken Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und somit die notwendige Zeit bis zur vollständigen Abreaktion des Ozons hat. Daher sollte geprüft werden, ob die Aufenthaltszeit im Reaktor auch bei niedrigen Wassertemperaturen (z.B. im Winter) ausreichend ist. Zudem beeinflusst der pH die Ozonstabilität, weswegen an Standorten mit hohem pH und der dadurch induzierten schnelleren Ozonzehrung tendenziell kleinere Reaktorvolumina möglich wären [52]. Mit den ermittelten Reaktionskonstanten der Laborversuche können zusätzlich Strömungssimulationen der Gas- und Wasserphase im Ozonreaktor (CFD, computational fluid dynamics) durchgeführt werden. Bei den CFD-Simulationen kann die Verweilzeitverteilung innerhalb des Reaktors bei variierenden Randbedingungen (Einbauten, Durchfluss, Gasbeaufschlagung, ...) in der Planungsphase ermittelt werden und das Reaktordesign optimiert werden. Beispiele für durchgeführte CFD-

⁷ Vortrag DemO₃AC Symposium, 26.01.2017 (Bericht noch unveröffentlicht)

Simulationen finden sich z.B. in [2, 57]. Letztlich gilt: Je geringer die Kontaktzeit, umso mehr Aufwand zur Absicherung mittels Laborversuchen und/oder CFD-Simulationen ist geboten [46].

Grundsätzlich sind kaskadierte Becken (CSTR-Kaskade), Schlaufenreaktoren mit Leitwänden und Rohrreaktoren (Pfropfenströmung) als Reaktordesign möglich [46]. Bei Einsatz von Diffusoren kann der Reaktor zudem in verschiedene Be- und Entgasungszonen unterteilt werden. Auf der ARA Neugut konnte die Ozondosis durch die Aufteilung des Gasvolumenstroms auf zwei Eintragskammern (1. und 3. von insgesamt 6 Kompartimenten) um 20% gesenkt werden – bei gleichbleibender Spurenstoffelimination (LOD-Konzept, [33]). Jedoch blieb unklar, was der Grund für diesen Effekt ist. Eine mögliche Erklärung bieten jedoch Strömungssimulationen der Ozonungsanlage in Bad Sassendorf: Bei niedrigen Durchflüssen kam es bei nur einer Eintragszone zu Kurzschlussströmungen und einer unzureichenden Durchmischung des ozonhaltigen Prozessgases mit dem Klarlauf. Einzelne „Wasserkompartimente“ kamen daher nicht (ausreichend) mit Ozon in Kontakt, was sich insgesamt negativ auf die Spurenstoffelimination auswirkt. Alternativ zum Einbau eines Leitblechs wurde eine Begasung im 3. Kompartiment zur Erzeugung einer erneuten Durchmischung vorgeschlagen [2]. Es muss jedoch bedacht werden, dass eine Einbringung einer konstanten Ozonmenge über mehr Diffusoren den minimalen Sauerstoffverbrauch bei geringen Durchflüssen erhöht, da die Mindestbeaufschlagung der Diffusoren erreicht wird.

Die Einmischung des ozonhaltigen Prozessgases in das zu behandelnde Wasser erfolgt i.d.R. über Diffusoren oder über Pumpen-Injektor-Systeme. Mit beiden Eintragungssystemen lassen sich hohe Eintragungseffizienzen erzielen, weswegen die Wahl nach wirtschaftlichen und betrieblichen Aspekten erfolgen kann [46]. Bei der Auslegung sind dabei die nachfolgenden Punkte zu berücksichtigen:

Diffusoren:

Die Beckentiefe sollte zur Gewährleistung einer hohen Gaseintragungseffizienz mindestens 5 m betragen. Bei der Auslegung ist zudem die Spannweite des Gasvolumenstroms der Diffusoren (Gasbeaufschlagung) bei minimalem bzw. maximalem Ozoneintrag zu prüfen. Bei Unterschreitung der minimalen Gasbeaufschlagung kann entweder die Ozonkonzentration im Produktgas abgesenkt (höherer Sauerstoff- und Energiebedarf!) oder einzelne Belüfter ausgeschaltet werden (Eindringen von Wasser bzw. Feststoffen in das Diffusorsystem!) [2]. Die Anzahl der verwendeten Diffusoren kann ebenfalls die Ozoneintragungseffizienz beeinflussen. Auf der ARA Neugut konnte die Ozoneintragungseffizienz durch die Verwendung zusätzlicher Diffusoren von 96% auf 98,5% gesteigert werden, da mehr und kleinere Gasblasen erzeugt wurden [33]. Bei den meisten Ozonanlagen wurden Keramikdiffusoren eingesetzt. Versuche auf der HKA Wien mit Belüfterplatten aus Silikon bzw. Polyurethan (PU) ließen keine eindeutige Bewertung zu [12]. Der eingesetzte Silikondiffusor wies zum Projektende keine optische Änderung auf, jedoch wurde eine erheblich

reduzierte Reißdehnung festgestellt. Die PU-Membran hingegen war optisch zerstört (Materialstruktur verändert), allerdings waren sowohl Zugfestigkeit als auch Reißdehnung unverändert.

Pumpen-Injektor-System (PIS):

Beim PIS wird ein Teilstrom mittels Pumpe z.B. aus dem Reaktor entnommen und durch einen Flüssigkeitsstrahl-Gasverdichter (Injektor) geleitet. Im Injektor wird das ozonhaltige Prozessgas durch Unterdruck eingesaugt und anschließend über statische Mischer mit dem Hauptwasserstrom vermischt. Die Vorteile des PIS liegen in der frei wählbaren Gasbeaufschlagung und im leichteren Zugang bei Wartungsarbeiten, da die wesentlichen Komponenten außerhalb des Reaktors liegen. Jedoch ist der Energiebedarf im Vergleich zu einem Diffusorsystem etwas höher [2]. Abegglen and Siegrist [52] geben an, dass bei PIS-Systemen aufgrund höherer lokaler Ozonkonzentrationen mehr Bromat gebildet wird, jedoch wird diese Aussage nicht durch eine Quellenangabe gestützt. Ein Vergleich der Bromatbildung mit den Ozonungsanlagen auf den Berliner Klärwerken Ruhleben (Diffusor) und Münchehofe (Injektor) zeigte hingegen keine relevanten Unterschiede, wobei nicht ausgeschlossen werden kann, dass dies auf unterschiedliche Bromidkonzentrationen im Klarlauf zurückgeführt werden kann, da an beiden Standorten kein Bromid gemessen wurde.

2.2.3 Ozonvernichtung

Aufgrund der toxischen Wirkung von Ozon (ab 0,1 ppm gesundheitsschädliche Wirkung, ab 10 ppm Gefahr von Bewusstlosigkeit, Lungenblutung und Tod [49]) ist das ozonhaltige Gas aus dem Gasraum des Ozonreaktors über einen Restozonvernichter (ROV) zu leiten, in welchem das Ozon in Sauerstoff umgewandelt wird [52]. Basierend auf den Erfahrungen in NRW wurde eine Zwangsentlüftung empfohlen, wobei die Gebläse so auszulegen sind, dass der Eintrag an Umgebungsluft minimal ist [2]. Dies kann beispielsweise im saugenden Betrieb durch Erzeugung eines Unterdrucks hinter dem ROV ermöglicht werden. Abegglen and Siegrist [52] erwähnen, dass es Kläranlagen gibt, welche die ozonhaltige Abluft zur Ozonentfernung und optimaler Ausnutzung des Reinsauerstoff in das Belebungsbecken einleiten, wobei die Sicherstellung niedriger Ozonkonzentrationen vorausgesetzt werden.

Nachfolgend sind die Vor- und Nachteile beider ROV-Verfahren gemäß DVGW [53] aufgeführt, wobei dort keine generelle Empfehlung für oder gegen eines der beiden üblichen ROV-Verfahren (thermisch bzw. katalytisch) gegeben wird.

- Thermischer Restozonvernichter:

Ozon zerfällt bei 310°C vollständig. Im thermischen ROV sollte daher das Gas für mindestens 2 Sekunden auf 350°C erhitzt werden. Vorteile sind die sichere Ozonentfernung und der wartungsarme Betrieb. Als Nachteile werden der höhere Energieaufwand (ggü. katalytischen ROV) und der hoher Aufwand für die Wärmeisolation aufgeführt.

- Katalytischer Restozonvernichter:

Durch den Einsatz von Katalysatoren (Palladium oder Metalloxid auf Basis Cu/MnO) wird die Transformation von Ozon in Sauerstoff induziert. Das ozonhaltige Gas wird dabei auf 40 bis 80°C erwärmt, um die Kondensation von Wasserdampf in den Katalysatorporen zu vermeiden, da dies zur Zerstörung des Trägermaterials führt. Als Vorteile werden die lange Lebensdauer bei ordnungsgemäßigem Betrieb, der wartungsarme Betrieb sowie der vergleichsweise geringere Energieaufwand angeführt. Nachteilig ist die Empfindlichkeit gegenüber katalysatordeaktivierende Substanzen wie Halogene, Schwefelverbindungen, Stickoxide,

2.2.4 (Biologische) Nachbehandlung

Aufgrund der potentiellen Bildung von ökotoxikologisch relevanten Stoffen wird regelmäßig aus Vorsorgegründen eine biologische Nachbehandlung des ozonierten Klarlaufs empfohlen, wobei insbesondere auf die ökotoxikologischen Ergebnisse der Anlagen in Regensdorf (CH), Vidy-Lausanne (CH) und Neuss (D) verwiesen wird [46]. Die detaillierte Darstellung und Bewertung der eingesetzten ökotoxikologischen Testverfahren wird in Kapitel 3 beschrieben.

Bei den für die Spurenstoffelimination üblicherweise eingesetzten Ozondosen findet in der Regel keine signifikante Mineralisierung der organischen Stoffe, sondern eine Transformation in zu meist besser biologisch abbaubare Substanzen statt. Diese können in einer biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe (teilweise) abgebaut werden. Als übliche Nachbehandlungsverfahren gelten Raumfilter (z.B. Sand- oder GAK-Filter), Wirbelbett und Festbett [46]. Bestehende Filteranlagen (sowohl im Aufstrom- als auch Abstrombetrieb) können durch Austausch des Filtermaterials mit granulierter Aktivkohle (GAK) als GAK-Filter betrieben werden. In GAK-Filtern findet sowohl ein biologischer Abbau als auch eine Adsorption von Wasserinhaltsstoffen an die Aktivkohle statt. Der adsorptive Effekt nimmt jedoch mit zunehmender Einsatzzeit ab. Zum Vergleich der Einsatzzeit von GAK-Filtern wird meist die Leerbettkontaktzeit (empty bed contact time, EBCT) als Quotient aus durchgesetztem Abwasservolumen zum Bettvolumen der GAK herangezogen. Bei Filterbettgeschwindigkeiten von 5 – 15 m/h liegt die EBCT üblicherweise im Bereich von 5 bis 30 Minuten [46]. Wird die GAK im Filter nach einer weitestgehenden Erschöpfung der Adsorptionskapazität nicht ausgetauscht, sondern als überwiegend biologische Behandlungsstufe betrieben, so wird auch von einem „biologischen Aktivkohlefilter“ (BAK) gesprochen. Eine Kombination aus grober Aktivkohle als Stüttschicht (0,5m) und darüber einer feineren GAK Körnung (z.B. 0,6 – 2,3 mm) hat sich dabei als robust und alltagstauglich erwiesen [46].

In der Übersicht der bisher untersuchten biologischen Nachbehandlungsstufen in Abbildung 3 zeichnet sich ein klarer Trend für Raumfilter (9 x konventionell, 5 x mit Aktivkohle) ab, während das Wirbelbett nur an drei Standorten und das Festbett ausschließlich in Neugut untersucht

wurde. Die Wirkung der Nachbehandlungsstufe auf Wasserqualitätsparameter, Spurenstoffelimination und Desinfektion wird in den entsprechenden Kapiteln beschrieben.

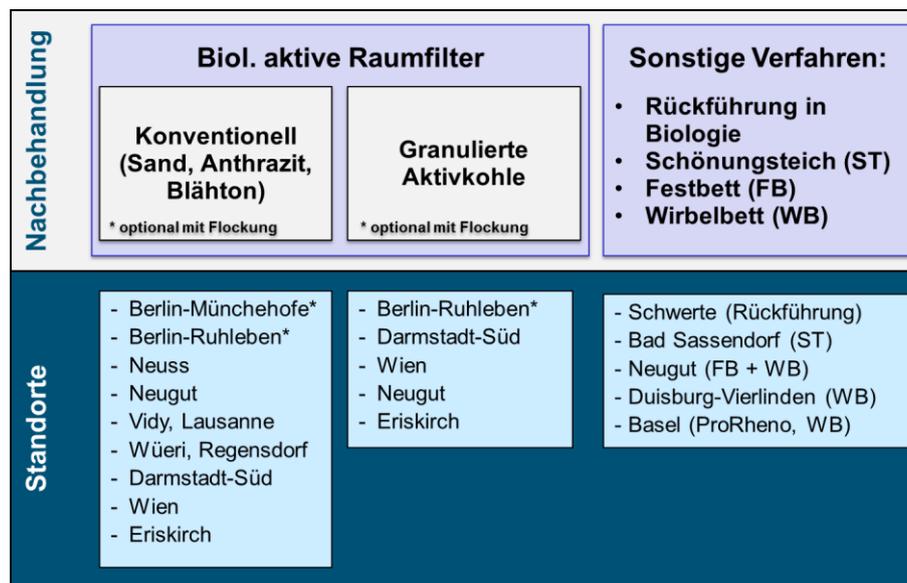


Abbildung 3: Übersicht der untersuchten biologischen Nachbehandlungsstufen.

2.2.5 Messen, Steuern und Regeln

Onlinemessungen werden bei Ozonungsanlagen zur Gewährleistung der Arbeitssicherheit (Raumluftüberwachung der Ozon- bzw. Sauerstoffkonzentration [49, 50]), Anlagen- und Betriebüberwachung sowie Prozeßsteuerung eingesetzt. Die Prozeßsteuerung sollte eine möglichst bedarfsgerechte Ozondosierung zur Vermeidung von Unterdosierungen (verringerte Reinigungsleistung) und Überdosierungen (Bromatbildung, gelöstes Ozon im Reaktorablauf, erhöhter Energiebedarf) gewährleisten. Aufgrund des hohen analytischen und Kostenaufwands sind häufige Messungen der organischen Spurenstoffe zur Überprüfung der Reinigungsleistung nicht möglich. Zur Prozesssteuerung/-regelung werden daher Hilfsgrößen (Indikatoren) verwendet, für die robuste Korrelationen mit der Spurenstoffelimination existieren. Die gängigsten Indikatoren sind der (nitritkorrigierte) spezifische Ozoneintrag ($E_{\text{DOC,korr}}$) und die Reduzierung der UV-Absorption bei 254 nm (ΔSAK_{254}) durch die Ozonung, wobei diese Indikatoren ebenfalls miteinander korrelieren. Die Korrelation der Eliminationsgrade von Methyl-Benzotriazol bzw. Gabapentin mit den Indikatoren $E_{\text{DOC,korr}}$ und ΔSAK_{254} ist beispielhaft in Abbildung 4 dargestellt. Der gleiche Eliminationsgrad wird erzielt, wenn der spezifische Ozoneintrag 0,5 mgO₃/mgDOC beträgt oder ein ΔSAK_{254} von 40% eingehalten wird (gestrichelte Linien).

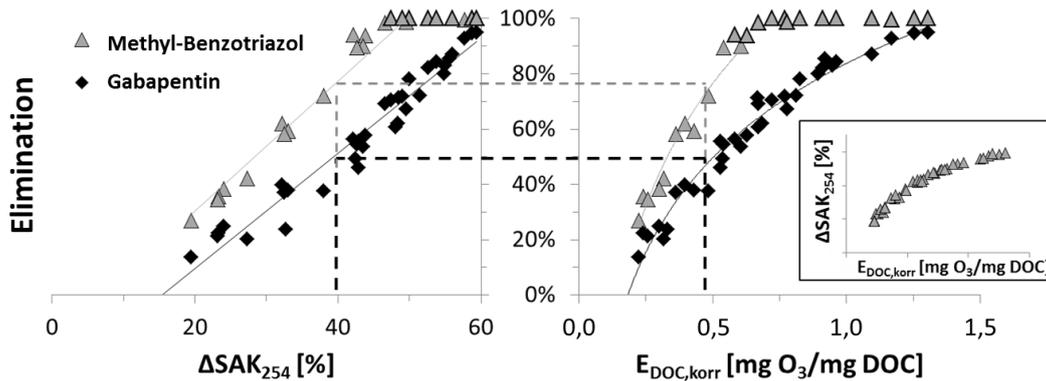


Abbildung 4: Korrelation zwischen Eliminationsgrad von Gabapentin und Methyl-Benzotriazol bezüglich des ΔSAK_{254} bzw. des spezifischen Ozoneintrags unter Berücksichtigung evtl. vorhandenem Nitrits ($E_{\text{DOC,korr}}$). Die Korrelation zwischen ΔSAK_{254} und $E_{\text{DOC,korr}}$ ist im kleinen Kasten rechts dargestellt (Laborversuche, verändert nach [58]).

Nachfolgend werden die in den verschiedenen Studien verwendeten Prozesssteuerungs- bzw. regelungsstrategien zur Ozondosierung dargestellt und deren Erfahrungen zusammengefasst. Häufig synonym benutzt unterscheiden sich die Begriffe „Steuerung“ und „Regelung“ jedoch verfahrenstechnisch. Während die Ozondosis bei einer reinen Steuerung ausschließlich auf Eingangsgrößen (z.B. Durchfluss, DOC, ...) basiert, existiert in einer Regelung ein geschlossener Wirkungskreislauf bei dem die Regelgröße (Istwert) regelmäßig mit der Führungsgröße (Sollwert) abgeglichen wird. Durch die Anpassung der Ozondosis wird die Abweichung zwischen Soll- und Istwert verringert. Die am häufigsten untersuchten Steuerungs- bzw. -regelungsstrategien sind in Abbildung 5 schematisch dargestellt.

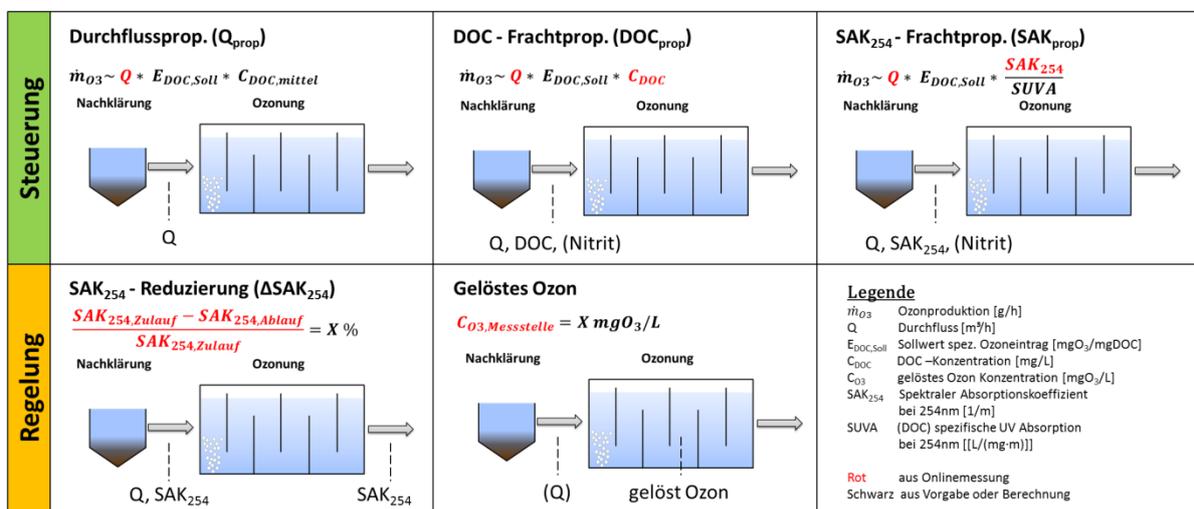


Abbildung 5: Schematisch Darstellung der am häufigsten untersuchten Steuerungs- und Regelungsstrategien.

2.2.5.1 Durchflussproportionale Dosierung (Steuerung, Q_{prop})

Die durchflussproportionale Steuerung wird als Standardverfahren für kleine Anlagen unter 100.000 EW und ohne starke Schwankungen des DOC angesehen [46]. Da nur der Durchfluss benötigt wird, ist der Mess- und Kostenaufwand gering [52]. Bei dieser Basis-Variante werden die größten Schwankungen in der Reinigungsleistung erwartet, da jede Abweichung des DOC

vom vorgegebenen Mittelwert ($C_{\text{DOC,mittel}}$), Auftreten von Nitrit (ozonzehrend) oder Verdünnung bei Regen zu Über- bzw. Unterdosierungen führen [52]. Am Standort ARA Neugut führte eine finanzielle Bewertung zu dem Schluss, dass die durchflussproportionale im Vergleich zu einer DOC-frachtproportionalen Ozondosierung zwar etwas mehr Ozon verbraucht, dies aber durch geringere Investitionskosten sowie weniger Wartungsaufwand überkompensiert wird [32]. Zur Vermeidung von Überdosierungen und einem Ozonaustrag bei Mischwasserzufluss wurden verschiedene Konzepte verwendet, die teilweise zusätzliche Messtechnik (z.B. Messung von gelöstem Ozon) benötigen:

- Regenwetterdämpfung/-limitierung
Bei Überschreitung eines vorgegebenen Durchflusses wird die Ozondosis entweder um einen festen Faktor oder linear reduziert (tw. mit Hysterese) [2, 32, 43]
- Offgas-Dämpfung/-Limitierung
Bei Überschreitung einer vorgegebenen Ozonkonzentration im Offgas wird die Ozondosis aufgrund eines unvollständigen Stoffübergangs reduziert [2, 23].
- Gelöstes Ozon-Dämpfung/-Limitierung
Bei Überschreitung einer vorgegebenen gelösten Ozonkonzentration im Reaktor oder im Reaktorablauf wird die Ozondosis aufgrund einer eingeschränkten Ozonzehrung reduziert [2, 23]

Allen „Limitierungskonzepten“ ist gemein, dass sie auf Erfahrungswerten basieren und für die jeweiligen Standorte angepasst werden müssen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Ozonkonzentration im Offgas bzw. das gelöste Ozon im Reaktorablauf neben der Ozonzehrung des Wassers auch von weiteren Einflussfaktoren (z.B. Gasblasengröße, Wassertiefe, Verhältnis von Wasser- zu Gasvolumenstrom, Wassertemperatur, ...) abhängig ist.

2.2.5.2 DOC-frachtproportionale Dosierung (Steuerung, DOC_{Prop})

Die Ozonzugabe erfolgt bei dieser Steuerungsstrategie proportional zur DOC-Fracht, d.h. dem Produkt aus Durchfluss und DOC-Konzentration. Durch die Berücksichtigung der aktuellen DOC – Konzentration werden Über- und Unterdosierungen weitestgehend vermieden. Bei Standorten mit relevanten Nitritkonzentrationen im Klarlauf kann eine Nitrit-Onlinemessung im Zulauf der Ozonung installiert werden, um die zusätzliche Ozonzehrung ($3,43 \text{ mgO}_3/\text{mg-N}$) zu kompensieren. Der einfachen Steuerungsimplementierung steht häufig ein hoher Wartungsaufwand der DOC-Onlinemessung gegenüber [52]. Die DOC Onlinemessung kann entweder mittels eines thermischen TOC-Analysers mit Probenvorfiltration oder, nach Kalibrierung am Standort, mittels einer Spektralphotometersonde durchgeführt werden. Die Erfahrungen bei der DOC-Online-messung waren insgesamt durchwachsen:

- Thermische DOC-Onlinemessung:
Bei der thermischen DOC-Onlinemessung werden Probleme mit der Messgenauigkeit [32, 43], der Stabilität [43] und der Probenvorbereitung [32] angeführt. So stieg der DOC beispielsweise auf der ARA Neugut nach einem Filterwechsel (Doppel-Filter, 1 µm und 0,5 µm) um 1 mg/L an, was bei einem mittleren DOC von 7 mg/L einem Anstieg um 10 - 15% entsprach. Zudem sprechen ein hoher Personalaufwand für Wartung [2, 32, 43] sowie ein hoher finanzieller Aufwand (kostenintensive Betriebsmittel und Ersatzteile [32]) gegen den Einsatz dieser Messtechnik für eine DOC-frachtproportionale Steuerung. Die Verbesserungen gegenüber der einfachen durchflussproportionalen Steuerung waren teilweise gering [2, 43].
- Spektralphotometrische DOC-Onlinemessung:
Auf der ARA Wüeri konnte nach anfänglichen Problemen (unerklärliche Drifts, Kalibrierungsschwierigkeiten) durch eine regelmäßige manuelle Reinigung eine wesentliche Verbesserung beim Einsatz der eingesetzten Spektralphotometersonden erzielt werden [43]. Trotz einer besseren Übereinstimmung mit den Laborkontrollen wurde für die Ozonanlage in Vidy, Lausanne eine thermische DOC Onlinemessung (u.a. wegen geringerer Streuung, gute Reproduzierbarkeit) empfohlen [43]. Gute Erfahrungen wurden hingegen auf der HKA Wien und KA Berlin-Ruhleben gemacht. Auf der HKA Wien wurde die Spektralphotometersonde als robust und wartungsarm beschrieben und damit eine Eignung als Steuerungsgröße beschieden [24]. Die mittlere Abweichung bei Laborkontrollen lag bei ±10% [24]. Nach intensiver Kalibrierung wurde die Eignung eines Spektralphotometers zur DOC Onlinemessung auf der KA Berlin-Ruhleben bestätigt, jedoch aufgrund marginaler Unterschiede eine SAK-frachtproportionale Steuerung verwendet [10].

2.2.5.3 SAK-frachtproportionale Dosierung (Steuerung, SAK_{prop})

Im Gegensatz zur spektralphotometrischen DOC Onlinemessung wird bei dieser frachtproportionalen Steuerung nur der SAK_{254} zur Abschätzung des DOC verwendet. Grundvoraussetzung ist eine stabile spezifische UV-Absorption ($SUVA = SAK_{254}/DOC$ [L/(mg·m)]), d.h. eine hinreichend gute Korrelation mit dem DOC. Als Nachteil gegenüber einer Auswertung des UV/Vis Spektrums wird der störende Einfluss von Partikeln auf die reine SAK_{254} Messung angeführt [25], weswegen bei SAK_{254} Sonden (gerätespezifisch) zusätzliche Wellenlängen zur Trübungskompensation gemessen und ausgewertet werden. Die SAK_{254} - Onlinemessung im Zulauf der Ozonung wird überwiegend positiv bewertet und als robust, stabil und vergleichsweise wartungsarm beschrieben. Für eine stabile SAK_{254} Messung sind laut Schachtler and Hubaux [59] folgende Punkte zu beachten: gute Anströmung der Messzelle, Verhindern von Luftblasen in der Probenahmeverrichtung und ein nicht zu geringer Durchfluss. Zudem ist eine regelmässige Reinigung der Messzelle (idealerweise automatisch) sowie eine stete Qualitätssicherung unerlässlich [59]. Neben einer auto-

matisierten Reinigung der Messzelle kann zur Verringerung des Wartungsaufwands eine Proben-
vorfiltration hilfreich sein [32].

Die prinzipielle Eignung des SAK_{254} für eine frachtproportionale Steuerung wurde auf der ARA
Neugut ($SUVA = 2,1 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$, [32]), der ARA Rosenbergsau ($SUVA = 2,1 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$, [38]) und der
KA Berlin-Ruhleben ($SUVA = 2,5 \pm 0,2 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$, [10]) bestätigt. Auch auf der KA Darmstadt-Süd
wurde dieses Steuerungskonzept verwendet ($SUVA \text{ ca. } 1,8 \text{ L}/(\text{mg}\cdot\text{m})$) [12]. Auf der KA Bad Sas-
sendorf war zwar bei regelmäßiger Wartung eine plausible SAK_{254} Onlinemessung möglich, wel-
che eine passable Abschätzung des E_{DOC} ermöglichte, jedoch überstieg der Wartungsaufwand
den möglichen Nutzen einer bedarfsorientierten Ozonzugabe [2].

Analog zur DOC-frachtproportionalen Steuerung kann bei relevanten Nitritkonzentrationen eine
Nitrit Onlinemessung im Zulauf installiert werden. Auf der ARA Neugut wurde die SAK-fracht-
proportionalen Steuerung mit einer Regenwetterdämpfung kombiniert [32].

2.2.5.4 SAK_{254} -Reduzierung (Regelung, ΔSAK_{254})

Die relative SAK_{254} Abnahme ($\Delta SAK_{254} [\%]$) wird durch Messung des SAK_{254} im Zu- und Ablauf der
Ozonungsanlage bestimmt, wobei alternativ auch eine SAK_{254} Messung im Ablauf einer nach-
geschalteten biologischen Behandlung möglich ist (z.B. nach Flockungsfiltration, [9, 60]). Durch
Anpassung der Ozondosis wird ein konstantes ΔSAK_{254} und somit ein gleichbleibender Elimina-
tionsgrad angestrebt (vgl. Abbildung 4). Die Vorteile der ΔSAK_{254} – Regelung liegen in der Berück-
sichtigung der effektiven Ozonzehrung des Wassers (DOC, Nitrit, ...) und dem Einsatz von ver-
gleichsweise robusten und wartungsarmen SAK_{254} – Sonden. Der ΔSAK_{254} ermöglicht zudem
Rückschlüsse auf den real erzielten Eliminationsgrad, weswegen die Onlinemessung des ΔSAK_{254}
von der VSA ergänzend zu periodischen Messungen der Spurenstoffelimination zur Betriebs-
überwachung empfohlen wird [48]. Grundvoraussetzung dafür sind aufeinander abgestimmte
 SAK_{254} Sonden, da sich jede Abweichung auf den ΔSAK_{254} auswirkt. Aufgrund leicht biologisch
verfügbar gemachten Kohlenstoffs durch die Ozonung ist die SAK_{254} Sonde im Ablauf der Ozo-
nung besonders anfällig für Biofouling (Biofilm auf Sonde [32, 60]). Auch gelöstes Ozon kann die
 SAK_{254} Ablaufmessung stören (Erhöhung des SAK_{254} , [24]).

Der ΔSAK_{254} wurde als Regelungsparameter bisher nur an drei Standorten getestet, wobei die
Regelungsversuche auf der KA Bad Sassendorf nicht näher beschrieben oder bewertet wurden
[2]. Auf der ARA Neugut wurde die ΔSAK_{254} – Regelung für zwei Wochen untersucht, wobei auf-
grund von Wartungs- und Kalibrationsarbeiten der SAK_{254} Sonden nur eine Betriebswoche aus-
wertbar war [32]. Die Testphase wurde grundsätzlich positiv bewertet, obwohl kein konstanter
und robuster Betrieb möglich war (starke Verschmutzung der Ablaufsonde, vmtl. aufgrund Bio-
filmbildung) [32]. Letztlich wurde auf der ARA Neugut das BEAR-Konzept (Best Elimination, A-
nalysis and MonitoRing) verwendet, welches auf SAK_{254} – Messungen im Zu- und Ablauf der Ozo-
nung basierend als Mischung aus Steuer- und Regelung beschrieben wird [59]. Der längste Be-

trieb einer ΔSAK_{254} Regelung von ca. 1 Jahr fand auf der KA Berlin-Münchehofe statt und wurde insgesamt positiv bewertet, da der vorgegebene ΔSAK_{254} Sollwert weitestgehend eingehalten werden konnte. Die durch Nitritspitzen (tw. $> 1 \text{ mg-N/L}$) gesteigerte Ozonzehrung wurde als Verringerung des ΔSAK_{254} detektiert und kann bei ausreichenden Ozonproduktionskapazitäten entsprechend kompensiert werden [60]. Zur Ermittlung des korrespondierenden SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonung wurde der entsprechende Onlinemesswert in Abhängigkeit des Durchflusses zeitversetzt ausgewertet. Daher war die Reaktionsgeschwindigkeit der Regelung bei niedrigen Durchflüssen (z.B. nachts) deutlich verringert. Laborkontrollen zeigten eine konstante Abweichung vom Online SAK_{254} im Zu- und Ablauf der Ozonung von 2 m^{-1} , was mit einer zu starken Trübungskompensation erklärt wurde [9, 60]. Die alternative Messung des SAK_{254} im Ablauf des nachgeschalteten Zweischichtfilters (Anthrazit/Sand, mit Flockung) wirkte sich positiv auf die SAK_{254} Messung aus: gute Übereinstimmung mit Laborkontrolle (kein Offset) und ein deutlich verringerter Wartungsaufwand (weniger Partikel und Biofouling-Potential). Jedoch ist die zusätzliche SAK_{254} Abnahme durch die Flockungsfiltration bei der Vorgabe des ΔSAK_{254} – Sollwerts zu berücksichtigen und es kommt aufgrund der zusätzlichen Aufenthaltszeit im Filter zu einer zusätzlichen Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Regelung [60].

Unabhängig davon, ob das ΔSAK_{254} zur Betriebsüberwachung oder zur Regelung eingesetzt wird, ist eine regelmäßige (manuelle) Reinigung und Überprüfung der SAK_{254} Sonden notwendig. So führt Biofouling auf der SAK_{254} Sonde im Ablauf der Ozonung zu einer scheinbaren Verringerung der ΔSAK_{254} und die ΔSAK_{254} – Regelung reagiert darauf mit einer höheren Ozondosis (Überdosierung). Umgekehrt wird eine Unterdosierung erzielt, falls die Zulaufsonde von der Biofilmbildung betroffen ist [60]. Absolute Messfehler (z.B. 1 m^{-1}) fallen bei einem niedrigen SAK_{254} im Klarlauf stärker ins Gewicht als bei einem hohen SAK_{254} .

2.2.5.5 Gelöstes Ozon (Regelung)

Die Regelung der Ozondosis zur Einhaltung einer vorgegebenen Ozonkonzentration erlaubt theoretisch eine gute Anpassung an die Wasserqualität (z.B. DOC, Nitrit, ...), lässt jedoch keinen Rückschluss auf die erzielte Spurenstoffelimination zu, zumal bereits eine signifikante Spurenstoffelimination erfolgen kann ohne dass messbare Konzentrationen von gelöstem Ozon vorliegen [61]. Zudem ist zu beachten, dass die Konzentration an gelöstem Ozon im Reaktor abhängig von der Messstelle ist (z.B. Reaktormitte oder -ablauf) und zudem auch von der Wassertemperatur und dem Durchfluss abhängt. Insbesondere bei niedrigen Durchflüssen besteht daher die Gefahr einer Überdosierung [52].

In der Praxis hat sich gezeigt, dass der Einsatz von amperometrischen Messsonden zur Messung des gelösten Ozons im ozonierten Klarlauf nur bedingt möglich und sehr wartungsintensiv ist [2, 24, 43]. Bei der Messung ist eine ausreichende Anströmung der Messsonde sicherzustellen [6, 24]. Druckänderungen im Wasser führen zu einer mechanischen Belastung der Membran, wo-

durch es im Inneren der Elektrode zu einer Bildung von Luftblasen und somit Fehlmessungen kommen kann [24]. Die Langzeitstabilität wird, insbesondere nach einem Stillstand der Messung, nur als bedingt eingeschätzt [24]. Auf der ARA Wüeri mussten die Sonden alle 12h mit ozonhaltigem Wasser beschickt werden, um einen regelmäßigen Kontakt der Sonden mit Ozon sicherzustellen [43]. Zu der polarografischen Onlinemessung des gelösten Ozons auf der ARA Rosenbergsau wurde keine Einschätzung zur Güte bzw. Robustheit der Messung abgegeben [38]. In Wien wurde die gelöst-Ozonkonzentration mittels eines Spektralphotometers abgeschätzt, wobei sich eine starke Korrelation mit den Labormessungen zeigte [24]. Zur Detektion eines Austritts von gelöstem Ozon im Reaktorablauf kann alternativ dazu das Redox-Potential gemessen werden, dessen Anstieg auf gelöstes Ozon hindeutet [48].

In der Praxis wurde die Regelung der Ozondosis auf die gelöste Ozonkonzentration in Bad Sassendorf [2] und Vidy, Lausanne [40] untersucht. Während in Lausanne die Regelung von $C_{O_3, \text{gel}}$ auf 0,1 mg O_3/L im Ablauf des dritten von vier Kompartimenten möglich war [40], erwies sich in Bad Sassendorf die Einhaltung einer vorgegebenen Restozonkonzentration im Ablauf des Reaktors aufgrund geringer Konzentrationen als nicht praktikabel [2]. Auch von einer Regelung basierend auf der Ozonkonzentration im Abgas sollte abgesehen werden [48].

Eine zusammenfassende Bewertung der Steuerungs- bzw. Regelungsstrategien findet sich in Kapitel 4.1.

2.3 Chemischen Leitparameter

2.3.1 Einfluss der Wasserqualität auf die Ozonung

Einflüsse auf den Ozonabbau durch die Wasserqualität haben gemäß der VSA-Plattform „Micropoll“⁸ die folgenden Parameter:

- **Ozondosis:** Die eingetragene Ozonmenge ist für den Betrieb der entscheidende Parameter. Je höher die eingetragene Menge, desto mehr Ozon steht für die Reaktionen zur Verfügung.
- **DOC:** Ozon sowie die gebildeten OH-Radikale reagieren nicht nur mit den Spurenstoffen, sondern auch mit der Hintergrundmatrix. Hohe DOC Konzentrationen treiben deshalb den Ozonbedarf nach oben.
- **Feststoffe:** Schwankungen des Feststoffgehalts im üblichen Bereich (5-10 mg TSS/L) haben keinen großen Einfluss auf den Ozonverbrauch.

⁸ <https://www.micropoll.ch/verfahren/ozon/>, abgerufen am 15.02.2017

- **Nitrit:** Nitrit reagiert sehr rasch mit Ozon und wird dabei zu Nitrat oxidiert. Ein erhöhter Nitritgehalt steigert den Ozonbedarf und damit den Energieverbrauch und die Kosten.
- **pH-Wert:** Der pH-Wert beeinflusst die Stabilität von Ozon wesentlich. Bei hohen pH-Werten ist Ozon weniger stabil und zerfällt rascher. Für die Spurenstoffelimination ist dieser Effekt meist unbedeutend. Der pH-Wert muss aber bei der Dimensionierung des Reaktors berücksichtigt werden.
- **Alkalinität:** Je höher die Alkalinität, desto stabiler ist Ozon, resp. desto langsamer ist sein Zerfall. In Schweizer Abwässern ist ihr Einfluss jedoch vernachlässigbar.
- **Temperatur:** Auch die Temperatur beeinflusst die Stabilität von Ozon. Tiefere Temperaturen erhöhen die Ozonstabilität. In der Regel ist ihr Einfluss aber vernachlässigbar.

Die Ozonzehrung durch die Wassermatrix bei der Ozonung von Kläranlagenablauf wird daher primär durch den DOC-Gehalt bestimmt. Nitrit wird durch die Ozonung unter einer Zehrung von 3,43 mg O₃/mg-N zu Nitrat oxidiert und kann insbesondere bei auftretenden Nitritspitzen signifikante Mengen an Ozon verbrauchen, die dann nicht mehr für den primären Einsatzzweck (Spurenstoffelimination oder Desinfektion) zur Verfügung stehen, und ist daher bei der Steuerungsstrategie zu berücksichtigen (vgl. Abschnitt 2.2.5). Über die parallele Dynamik von DOC und Nitrit im Falle von Regenwetterspitzen liegen den Autoren dieser Studie keine Angaben vor. Eine konservative Auslegung (Annahme: DOC-, Nitrit- und Durchflussspitze treten simultan auf) könnte zu einer deutlichen Überdimensionierung der Ozonanlage führen. Hohe Wassertemperaturen und pH-Werte führen zu einer rascheren Ozonzehrung. Umgekehrt dauert es bei niedrigen pH-Werten und Wassertemperaturen bei ansonsten gleicher Wassermatrix länger bis das Ozon vollständig gezehrt wird.

2.3.2 Standortvergleich: DOC, Nitrit und pH

Die DOC Konzentrationen im Klarlauf bzw. Zulauf der Ozonungsanlagen der verschiedenen Standorte ist in Abbildung 6 dargestellt. Eine analoge Darstellung der Nitrit-Konzentrationen bzw. der pH-Werte kann dem Anhang entnommen werden (Abbildung 21 bzw. Abbildung 22).

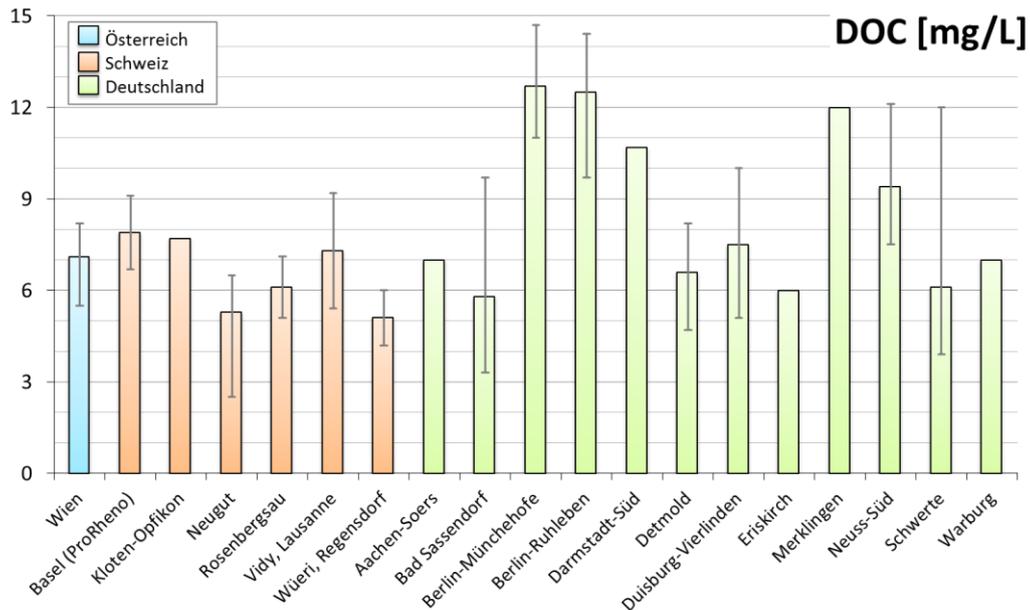


Abbildung 6: Standortübersicht der DOC-Konzentration im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.

Insgesamt lag der mittlere DOC zwischen 5 – 13 mg/L, wobei die meisten Standorte einen DOC von 5 – 8 mg/L aufwiesen. Die höchsten Konzentrationen wurden in Darmstadt-Süd (10,7 mg/L), Merklingen (ca. 12 mg/L) und Berlin (ca. 12,5 mg/L) gemessen. Überwiegend variiert der DOC um weniger als 2 mg/L, wobei auch deutlich größere Schwankungsbereiche möglich sind (z.B. Bad Sassendorf, Schwerte). Die mittleren Nitritkonzentrationen waren erwartungsgemäß sehr gering (< 0,05 – 0,4 mg-N/L), was für einen guten Nitrifikationsprozess spricht (siehe Abbildung 21). Die Standorte mit den höchsten mittleren Konzentrationen waren Detmold (0,3 mg-N/L), Berlin-Ruhleben (0,3 mg-N/L) und Vidy (Lausanne, 0,4 mg-N/L). Dabei ist zu beachten, dass auch an Standorten mit üblicherweise niedrigen Nitritkonzentrationen Nitritspitzen auftreten können (z.B. Berlin-Münchehofe: > 1 mg-N/L, sonst < 0,1 mg-N/L [9]). Findet in diesen Situationen keine Anpassung der Ozondosis durch eine entsprechende Prozesssteuerung statt, vermindert sich die Ozonwirkung (Spurenstoffelimination, Desinfektion). Der pH-Wert variierte insgesamt zwischen 6,8 – 7,5. Der mittlere pH-Wert der deutschen Klärwerke lag mit 7,4 über dem der Schweiz und Österreich (7,1). Ausnahmen bilden dabei die ARA Neugut und ARA Basel mit einem mittleren pH von 7,4 bzw. 7,5.

2.3.3 Änderung der chemischen Leitparameter durch Ozonung und Nachbehandlung

2.3.3.1 DOC

In der Ozonungsstufe findet bei den üblicherweise eingesetzten Ozondosen nur eine geringe Abnahme des DOC statt (z.B. durch Mineralisierung). Bei der Ozonung werden Molekülstrukturen angegriffen, wodurch der DOC in der Regel besser biologisch verfügbar wird und in einer nachgeschalteten biologischen Stufe abgebaut werden kann. So stieg beispielsweise der leicht

verfügbare (assimilierbare) Kohlenstoff (AOC) auf der ARA Neugut durch die Ozonung von 90 µg/L auf 281 µg/L an, wobei jedoch angemerkt wurde, dass der AOC Gehalt im Vergleich zum DOC von 3,5 – 6,0 mg/L äußerst gering ist [30].

Bezüglich des Ozonanlagenzulaufs wurde auf der KA Bad Sassendorf eine Veränderung des DOC durch die Ozonung zwischen -5% und 5% festgestellt [2], während an den Klärwerken Darmstadt-Süd und Merklingen eine Verringerung des DOC um 6% [11] bzw. sogar 15% [16] bestimmt wurde. Am Standort Berlin-Ruhleben änderte sich der DOC hingegen nicht signifikant (1,9% ± 9,4%)⁹. Die vergleichsweise hohe DOC Elimination von 7 - 15% durch die Ozonung auf der ARA Basel (Reno) wurde mit einem biologischen Abbau im nachfolgenden Behälter mit Membranfiltration erklärt [28]. Jedoch wurde auf der ARA Neugut durch die Ozonung ebenfalls eine DOC-Abnahme von 5 - 15% bezüglich des Ablaufs der Nachklärung erzielt [30]. Die DOC Verringerung durch Ozonung und Nachbehandlung ist in der nachfolgenden Abbildung 7 dargestellt.

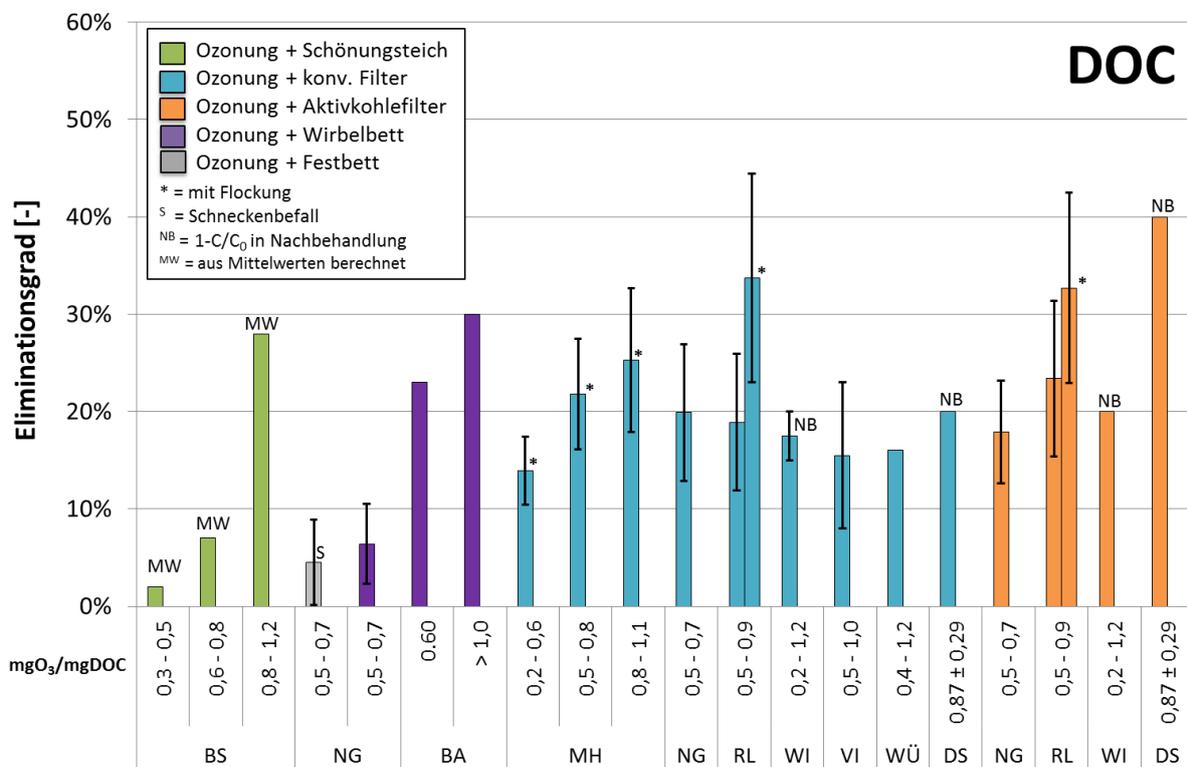


Abbildung 7: DOC Verringerung durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei unterschiedlichen spezifischen Ozon-dosen. Die dargestellten Werte für die Aktivkohlefilter entsprechen dem des langfristigen Betriebs mit überwiegend biologischem Abbau. Bei vorhandener Adsorptionskapazität ist der Eliminationsgrad höher.

Mit einer Kombination aus Ozonung und konventionellen Raumfiltern (z.B. Sand, Anthrazit, Blähton) konnte eine DOC Verringerung zwischen 15 – 20% erzielt werden. Aufgrund der schon an den jeweiligen Standorten erheblichen Variation der DOC Elimination ist keine eindeutige Beurteilung eines Einflusses durch Betriebsparameter (z.B. Filtergeschwindigkeit) bzw. des Filterauf-

⁹ Unveröffentlichte Daten

bau (z.B. Schichtdicken, Körnung) möglich. Eine Übersicht der verfahrenstechnischen Angaben zur Nachbehandlung findet sich in Tabelle 26 (Anhang). Jedoch zeigte sich auf der KA Berlin-Münchehofe, dass eine höhere Ozondosis tendenziell zu einer höheren DOC Abnahme führt (im Mittel von 14% auf 25%, [9]). Zudem wurde in einer Versuchsreihe auf der KA Berlin-Ruhleben gezeigt, dass eine ca. 10 Prozentpunkte höhere DOC Verringerung erzielt werden kann, wenn der Filter (hier Anthrazit/Sand bzw. GAK) als Flockungsfilter zur Phosphorelimination betrieben wird. Dazu wurde dem ozonierten Klarlauf Eisen(III)Chlorid mit einer konstanten Dosis von 3 mg Fe/L zudosiert, wobei die Flockenbildung im Zulaufrohr bzw. Filterüberstand ohne Zugabe von Flockungshilfsmittel stattfand [10]. Die Abtrennung der Flocken erfolgte anschließend durch den Filter, welcher in der Regel täglich rückgespült wurde.

Bei Filtern mit granulierter Aktivkohle (GAK) reduziert sich die anfänglich sehr hohe DOC Entfernung mit teilweise mehr als 50% [11] mit zunehmender Einsatzdauer (durchgesetzte Bettvolumina) aufgrund der sich erschöpfenden Adsorptionskapazität. So verringerte sich die DOC Elimination auf der HKA Wien von etwa 60%, über 40% zu 20% bei 2.000, 6.000 bzw. 10.000 Bettvolumina und näherte sich der Reinigungsleistung des parallel dazu betriebenen Anthrazitfilters an (15% – 20%) [25]. Der parallele Prozess aus Adsorption und biologischem Abbau im GAK Filter wurde jedoch scheinbar kaum von der Ozonung beeinflusst, da ein weiterer, parallel dazu betriebener GAK-Filter, welcher jedoch mit unozoniertem Klarlauf beschickt wurde, einen ähnlichen Verlauf der DOC Verringerung bezüglich der durchgesetzten Bettvolumina zeigte. Ein ähnliches Verhalten wurde auch auf der ARA Neugut und der KA Berlin-Ruhleben beobachtet. Auf der ARA Neugut waren zwei GAK-Filter der Ozonung nachgeschaltet, wobei ein Filter mit frischer (reaktiver) GAK und der andere mit einer vorbeladenen GAK (ca. 16.000 Bettvolumen) befüllt wurde. Nach 25.000 Bettvolumina stellte sich eine ähnliche DOC Verringerung von 10% bis 20% wie im Sandfilter ein [30]. Die Gegenüberstellung der DOC Konzentration im Filterablauf der beiden parallel betriebenen Filter (GAK, Anthrazit/Sand) auf der KA Berlin-Ruhleben zeigte nach einer Einlaufphase von ca. 3500 BV eine weitestgehende Übereinstimmung [10]. Bei Laborversuchen schnitt die auf der KA Berlin-Ruhleben verwendete GAK (Aquasorb CS) im Vergleich zu anderen GAK – Typen schlecht ab und bestätigte die vergleichsweise schnelle Erschöpfung der Adsorptionskapazität für DOC. Am Standort Darmstadt-Süd wurde im langfristigen Betrieb eine deutlich höhere DOC Verringerung in den GAK-Filtern (ca. 40%) erzielt als in den Blähtonfiltern, welche mit etwa 20% innerhalb der üblichen Spannbreite von Sand- oder Zweischichtfiltern lag [11]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die DOC Verringerung auf den Zulauf der Filter bezogen ist und die mittlere Gesamtelimination durch Ozonung (ca. 6%) und Nachbehandlung etwas höher ausfiel. Eine Erklärung für diese im Vergleich zu anderen Standorten hohe DOC Verringerung im GAK-Filter wurde nicht gegeben, jedoch sind die Leerbettverweilzeiten der Filter der Pilotanlage in Darmstadt (29 – 34 min) aufgrund von Filtergeschwindigkeiten < 5 m/h höher als beispielsweise in Berlin-Ruhleben (11 – 18 min) oder Neugut (14 – 15 min). Die stabile DOC Abnahme auch oberhalb von 10.000 BV deutet jedoch auf einen biologischen Abbau hin. Das Filterma-

terial wies in beiden Filtern (Blähton, GAK) eine ähnliche Korngröße (1 – 5 mm), jedoch eine unterschiedliche Form (Blähton: rund, GAK: gebrochen) auf [12]. Auf der HKA Wien wurde der gleiche Aktivkohletyp verwendet (Epibon A), allerdings mit einer feineren Körnung (0,4 – 2,4 mm). Trotz feinerer Körnung wurde auf der HKA Wien eine geringere DOC-Entfernung im GAK erzielt als in Darmstadt. Der Zeitpunkt ab dem die Adsorptionskapazität hinsichtlich des DOC erschöpft ist und ein überwiegend biologischer Abbau stattfindet variiert dabei deutlich:

- ca. 3.500 BV (Carbopal CS, Berlin-Ruhleben, DOC: 12,5 mg/L [10])
- > 10.000 BV (Epibon A, Wien, DOC: 7,1 mg/L [25])
- 11.000 BV (Epibon A, Darmstadt-Süd, DOC: 10,7 mg/L [12])

Die DOC Elimination durch Ozonung und Wirbelbett der ARA Basel (Rhenio) war mit 23% bzw. 30% im Vergleich zu den konventionellen Raumfiltern etwas höher [27]. Dazu sollte aber berücksichtigt werden, dass die Ozonungsanlage nicht mit dem eigentlichen Klarlauf des Klärwerks beschickt wurde, sondern mit Klarlauf eines separaten Pilotanlagen-SBR (CSB Abbau, Nitrifikation), welcher mit Ablauf der Vorklärung beschickt wurde. Zudem war die rechnerische Aufenthaltszeit im Wirbelbett mit mehr als 20 h sehr hoch. Für den Standort Duisburg-Vierlinden war eine Bewertung des Wirbelbetts aufgrund der unstimmgigen Datenlage (DOC im Ablauf ohne Wirbelbett teilweise geringer) nicht möglich [2]. Mit der Pilotanlage auf der ARA Neugut konnte sowohl mit dem Festbett als auch mit dem Wirbelbett nur eine geringe mittlere DOC-Abnahme von 4,5% bzw. 6,4% bezüglich des Ablaufs der Nachklärung festgestellt werden [30]. Die geringe DOC-Abnahme im Festbett konnte dabei auf Schneckenbefall (Fraß des Biofilms) zurückgeführt werden, wohingegen für die geringe Reinigungsleistung des Wirbelbetts keine Erklärung gegeben werden konnte.

Im nachgeschalteten Schönungsteich der KA Bad Sassendorf fand bei niedrigen bzw. mittleren Ozondosen eine geringe DOC Elimination statt (< 10%). Die DOC Elimination bei der höchsten eingesetzten Ozondosis ist mit 28% vergleichsweise hoch. Bei der Interpretation muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Eliminationsgrad aus den publizierten Mittelwerten berechnet wurde und daher vom probenspezifischen Eliminationsgrad abweichen kann [2].

Insgesamt zeigt sich, dass durch die Kombination aus Ozonung und Nachbehandlung eine DOC – Verringerung um etwa 15 – 20% erzielt werden kann. Durch eine Nachbehandlung mit GAK lässt sich anfänglich eine deutlich höhere DOC Elimination aufgrund des zusätzlichen adsorptiven Effekts erzielen. Nach Erschöpfung der Adsorptionskapazität für DOC wird meist eine ähnliche Reinigungsleistung wie mit konventionellen Raumfiltern erzielt. An einem von vier Standorten mit parallelem Betrieb von konventionellen Filter und GAK-Filter lag die DOC Entfernung durch den GAK-Filter auch langfristig über der des konventionellen Filters.

2.3.3.2 CSB

Im Gegensatz zum DOC findet bereits während der Ozonung eine Reduzierung des CSB statt (Abbildung 8). Die mittlere Abnahme des CSB alleine durch die Ozonung lag insgesamt zwischen 12% und 17%. Die vergleichsweise geringe CSB Reduzierung von 4% auf der KA Bad Sassendorf kann möglicherweise auf die Berechnung aus den publizierten Mittelwerten zurückgeführt werden.

Mit der Kombination aus Ozonung und nachgeschalteten konventionellen Filtern kann eine Verringerung des CSB von etwa 23% (KA Eriskirch) bis 40% (KA Berlin-Ruhleben, KA Darmstadt-Süd) erzielt werden. Der hohe Eliminationsgrad auf der KA Berlin-Ruhleben wurde jedoch nur erzielt, wenn der Filter als Flockungsfilter betrieben wurde. Ohne die Flockung war die CSB Elimination, analog zum DOC, etwa 10 Prozentpunkte niedriger [10] (siehe Abbildung 7). Auf der KA Berlin-Münchehofe bewirkte eine höhere Ozondosis einen Anstieg der CSB Elimination von ca. 24% auf 33% [9].

Nach der Einfahrphase zeigte die Kombination aus Ozonung und GAK-Filter hinsichtlich der CSB Elimination auf der KA Berlin-Ruhleben keinen signifikanten Unterschied zum konventionellem Filter (analog zum DOC) [10]. Im Gegensatz dazu schnitt der GAK-Filter auf der KA Eriskirch mit einer mittleren CSB Abnahme von 40% deutlich besser ab als der parallel dazu betriebene Sandfilter, der mit einer mittleren CSB Elimination von 23% die gleiche Reinigungsleistung wie der großtechnische Flockungsfilter der Kläranlage ohne vorherige Ozonung erzielte [16]. Eine direkte Gegenüberstellung der CSB-Ablaufkonzentrationen der beiden Pilotfilter (Sand bzw. GAK) auf der KA Eriskirch, welche direkt mit dem Ablauf der Ozonung beschickt wurden, zeigte selbst nach der weitestgehenden Erschöpfung der Adsorptionskapazität einen Vorteil der Nachbehandlung mit dem GAK-Filter¹⁰. Die zusätzliche CSB-Reduzierung im GAK-Filter entspricht etwa 10 Prozentpunkte bezogen auf den 85%-Wert der Nachklärung. Aufgrund des höheren Filterbetts im GAK-Filter (2,85m) ergibt sich bei der gleichen Filtergeschwindigkeit von 10 m/h jedoch eine höhere EBCT (ca. 17 min) im Vergleich zum Sandfilter (h = 1,6 m, EBCT ca. 10 min)), welche möglicherweise einen Teil der zusätzlichen CSB Elimination erklären kann. Auf der KA Darmstadt entsprach die langfristige Abnahme des gelösten CSB in den beiden Schnellfiltern mit 20% (Blähton) bzw. 40% (GAK) bezüglich des Filterzulaufs in etwa der des DOC (Abbildung 7). Aufgrund der zusätzlichen CSB Reduzierung in der Ozonungsstufe (im Mittel 17%) wurde durch die Kombination aus Ozonung und Schnellfilter eine mittlere CSB Reduzierung von ca. 40% (Ozonung und Blähtonfilter) bzw. ca. 60% (Ozonung und GAK-Filter) bezüglich des Zulauf der Ozonung erzielt.

¹⁰ Unveröffentlichte Daten, freundlicherweise von M. Scheurer (TZW: DVGW - Technologiezentrum Wasser) zur Verfügung gestellt

An zwei von drei Standorten mit parallelem Betrieb von konventionellen und GAK-Filter lag die CSB Entfernung mit einem GAK-Filter auch langfristig über der des konventionellen Raumfilters. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Filter auf der KA Eriskirch mit unterschiedlichen EBCT betrieben wurden.

Auf der KA Merklingen wurde mit dem Langsandsandfilter vor der Inbetriebnahme der Ozonung nur eine marginale CSB Reduzierung von 3% erzielt. In Kombination mit der Ozonung konnte der CSB im Klarlauf deutlich von 30,2 mg/L auf 16,2 mg/L (46%) reduziert werden [16].

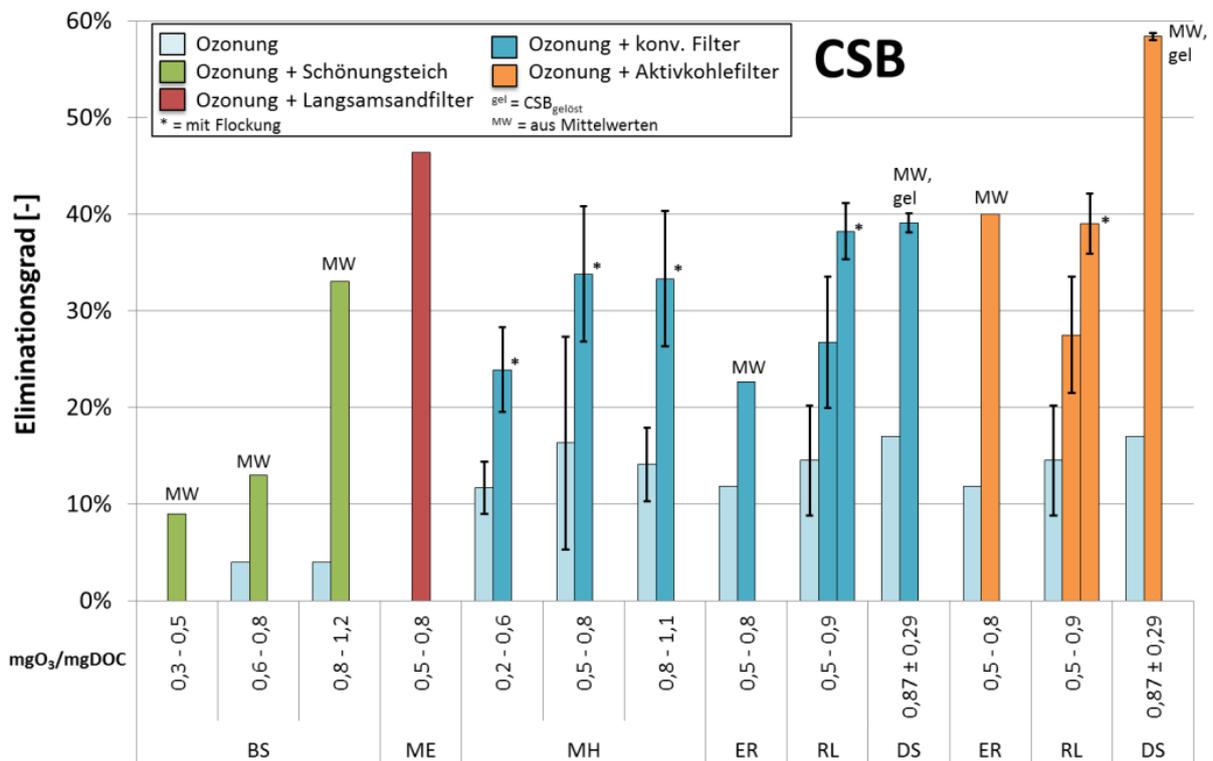


Abbildung 8: CSB Verringerung durch Ozonung und Nachbehandlungsstufe bei unterschiedlichen Ozondosen. Die dargestellten Werte für die Aktivkohlefilter entsprechen dem langfristigen Betrieb mit überwiegend biologischem Abbau bzw. der mittleren Abnahme über die gesamte Filterlaufzeit (MW). Bei vorhandener Adsorptionskapazität ist der Eliminationsgrad höher.

2.3.3.3 Sonstige Parameter

Andere Parameter wie der BSB₅, die Stickstofffraktionen, Phosphor u.a. wurden in den Publikationen häufig nicht gemessen bzw. im Detail ausgewertet. Daher werden die einzelnen Ergebnisse in diesem Abschnitt kompakt zusammengefasst.

- **Biologischer Sauerstoffbedarf (BSB₅)**

Auf der HKA Wien wurde der BSB₅ in beiden Filtern (Anthrazit/GAK) gleichermaßen um etwa 60% bzgl. des Ozonanlagenablaufs (4,8 mg/L) reduziert [25]. Auf der ARA Vidy (Lausanne) wurden Substanzen im Klarlauf durch die Ozonung besser biologisch verfügbar gemacht, was sich in einem Anstieg des BSB₅ um 49% ± 54% widerspiegelte. Mit der

Kombination aus Ozonung und Sandfiltration wurde insgesamt eine Reduzierung des BSB₅ von 52 ± 20% erzielt [40].

- **Ammonium (NH₄⁺)**

Durch den Ozonungsprozess selbst findet aufgrund der niedrigen Reaktivität mit Ozon (20 bzw. 40 M⁻¹s⁻¹ [62]) keine signifikante Oxidation des Ammoniums statt. In einer nachgeschalteten biologischen Behandlungsstufe kann auch ohne Ozonung eine Nitrifikation stattfinden, jedoch ist in Kombination mit der Ozonung ein potentiell höherer Ammoniumumsatz möglich, da die Ozonung zu einer Übersättigung des Wassers mit Sauerstoff führt. In Darmstadt-Süd wurde die bereits sehr niedrige Konzentration von Ammonium (0,15 mg-N/L) durch alle vier Filter weiter reduziert, teilweise < 0,1 mg/L [11]. Auf der ARA Vidy (Lausanne) wurde Ammonium durch Ozonung und Sandfilter im Mittel um 12% - 80% (im Mittel 47%) nitrifiziert. Auf der KA Berlin-Ruhleben konnte durch die Kombination aus Ozonung und den parallel nachgeschalteten Schnellfiltern (Sand/Anthrazit bzw. GAK) bis zu 4 mg-N/L Ammonium biologisch umgewandelt werden. Im direkten Vergleich der Ammoniumabnahme durch Ozonung und Nachbehandlung war kein Unterschied zwischen den beiden Filtern feststellbar [10].

- **Nitrit / Nitrat (NO₂⁻ / NO₃⁻)**

Nitrit reagiert sehr schnell mit Ozon (1,8 x 10⁵ bzw. 5,8 x 10⁵ M⁻¹s⁻¹ [62]) und wird durch Ozonung weitestgehend zu Nitrat oxidiert. Bei niedrigen Ozonkonzentrationen und hohen Nitritspitzen können jedoch Restkonzentrationen im Ablauf der Ozonung gemessen werden. In Berlin-Münchehofe wurde teilweise Nitrit im nachgeschalteten Filter gemessen, obwohl nach der Ozonung kein Nitrit mehr gemessen wurde. Als Erklärung wurde eine unvollständige Nitrifikation im Filter vermutet [9]. Zu Nitrat liegen keine Erfahrungsberichte vor.

- **Phosphor (P)**

Auf der ARA Vidy (Lausanne) wurden durch Ozonung und Sandfiltration 80 ± 8% des gesamt Phosphors entfernt. Vermutlich ist dies primär auf den Feststoffrückhalt von etwa 80% zurückzuführen, da die Verringerung des gelösten Phosphors im Mittel nur bei etwa 30% lag und starken Schwankungen unterlag. In Berlin-Ruhleben und Berlin-Münchehofe wurden die nachgeschalteten Filter primär als Flockungsfilter betrieben. In beiden Fällen konnte kein negativer Einfluss der Ozonung auf die Phosphorelimination festgestellt werden [9, 10]. Am Standort Berlin-Ruhleben wurde aufgrund der gröberen Körnung der eingesetzten GAK im Vergleich zu dem konventionellen Anthrazit/Sandfilter eine schlechtere Feststoffabtrennung erzielt, was in etwas höheren Ablaufkonzentrationen von AFS, Eisen und Phosphor resultierte [10].

- **Spektraler Absorptionskoeffizient bei 254nm (SAK₂₅₄)**

Die relative SAK₂₅₄ – Abnahme (Δ SAK₂₅₄) durch die Ozonung ist ein wichtiger Indikator zur Betriebsüberwachung der Ozonung (vgl. 2.2.5). Bei einem spezifischen Ozoneintrag von 0,7 mg O₃/mg DOC wurde durch die Ozonung meist ein Δ SAK₂₅₄ von etwa 40 - 45% erzielt [2, 25, 32, 60]. Auf der HKA Wien entsprach die Abnahme des SAK₂₅₄ durch die nachgeschalteten Filter (Anthrazit/GAK) in etwa der des DOC (vgl. Kapitel 2.3.3.1, [25]). In Berlin-Ruhleben wurde der SAK₂₅₄ durch die Nachbehandlung in beiden Filtern um etwa 10% (ohne Flockung) bzw. 20% (mit Flockung) reduziert, wobei die korrespondierende DOC Verringerung geringfügig höher war¹¹. Durch die Flockungsfiltration auf der KA Berlin-Münchehofe wurde der SAK₂₅₄ im Mittel um 12% verringert¹². Auf der KA Eriskirch wurde durch die Kombination aus Ozonung und Sandfilter eine Abnahme des SAK₂₅₄ zwischen 30% und 40% erzielt [16]. Mit dem parallel dazu betriebenen GAK-Filter wurde ein ca. 10 Prozentpunkte höheres Δ SAK₂₅₄ erzielt, wobei sich der Abstand zum Sandfilter nach etwa einem Jahr Betrieb auf etwa 5 Prozentpunkte verringerte.

Zusammenfassend zeigt sich, dass sowohl der DOC als auch der CSB aufgrund der zusätzlichen Adsorptionswirkung in GAK-Filtern anfänglich stärker als in konventionellen Filtern (z.B. Sand, Anthrazit, Blähton) verringert wird. Wird die GAK im Dauerbetrieb nicht ausgetauscht, erschöpft sich die Adsorptionskapazität und es findet ein überwiegend biologischer Abbau statt. In der Regel nivellieren sich dann die Unterschiede zu den konventionellen Filtern (z.B. KA Berlin-Ruhleben, ARA Neugut, HKA Wien). Auf der KA Darmstadt-Süd wurde auch im langfristigen Betrieb (> 20.000 BV) eine stabile, jedoch etwa doppelt so hohe Elimination von gelöstem CSB bzw. DOC in den GAK-Filtern gegenüber den Blähtonfiltern erzielt [11, 12]. Ebenfalls wurde mit dem nachgeschalteten GAK-Filter auf der KA Eriskirch im direkten Vergleich zu dem parallel betriebenen Sandfilter durchgängig eine geringere CSB Konzentrationen gemessen, wobei dabei berücksichtigt werden muss, dass die EBCT im GAK-Filter deutlich höher als im Sandfilter war. Der Zeitpunkt bis zur Erschöpfung der Adsorptionskapazität hinsichtlich des Summenparameters DOC variierte zwischen 3500 BV (Aquasorb CS) und 11.000 BV (Epibon A). Eine fundierte Beurteilung der übrigen Nachbehandlungsarten ist aufgrund der geringen Datenlage nicht möglich. Ebenfalls lassen sich keine relevanten Unterschiede in der Reinigungsleistung der nachgeschalteten Filter auf die sonstigen Parameter (z.B. BSB₅, Ammonium, ...) feststellen. Unterschiede in der Feststoffabtrennung bzw. Phosphorelimination im Falle einer Flockungsfiltration können auf eine unterschiedliche Körnung des Filtermaterials zurückgeführt werden [10].

¹¹ Unveröffentlichte Daten

¹² Unveröffentlichte Daten

2.4 Spurenstoffelimination

2.4.1 Grundlagen

Die Oxidation von organischen Spurenstoffen bei der Ozonierung erfolgt durch die direkte Reaktion mit Ozon und den bei der Ozonung entstehenden OH-Radikalen (indirekte Reaktion). Zur Modellierung der zu erwartenden Spurenstoffelimination wird häufig die nachfolgende kinetische Reaktionsgleichung verwendet:

$$\frac{C}{C_0} = \exp \left(-K_{O_3} \underbrace{\int (O_3) dt}_{\text{O}_3 - \text{Exposition [M*s]}} - K_{OH} \underbrace{\int (OH) dt}_{\cdot\text{OH} - \text{Exposition [M*s]}} \right)$$

Das Diagramm zeigt die Gleichung mit farbigen Kästen: Ein grünes Kasten 'Spurenstoffkonzentration' zeigt auf $\frac{C}{C_0}$. Ein gelbes Kasten 'Stoffspezifische Reaktionskonstanten [M⁻¹s⁻¹]' zeigt auf K_{O_3} und K_{OH} . Ein graues Kasten 'O₃ – Exposition [M*s]' zeigt auf $\int (O_3) dt$. Ein weiteres graues Kasten '·OH – Exposition [M*s]' zeigt auf $\int (OH) dt$.

Abbildung 9: Kinetische Reaktionsgleichung für die direkte (Ozon) und indirekte Reaktion (OH-Radikale) bei der Ozonung.

Welche Reaktion bei der Ozonung für einen spezifischen Spurenstoff überwiegt, hängt von dessen stoffspezifischen Reaktionskonstanten mit Ozon (K_{O_3}) bzw. den OH-Radikalen (K_{OH}) ab. Aufgrund des selektiven Ozonangriffs auf elektronenreiche Verbindungen der Moleküle variieren die Reaktionskonstanten der Spurenstoffe mit Ozon über mehrere Größenordnungen (von < 10 bis $10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), wohingegen die Reaktionskonstanten der unspezifischen radikalischen Reaktion meist in derselben Größenordnung von $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ sind. Zur besseren Einordnung kann eine Gruppierung der Spurenstoffe anhand der Reaktionskonstanten K_{O_3} und K_{OH} vorgenommen werden (siehe Tabelle 3).

Tabelle 3: Gruppierung der Spurenstoffe anhand ihrer Reaktionskonstanten mit Ozon bzw. OH-Radikalen nach Lee et al. [63]. Gruppenbeschreibung: (I) primär Reaktion mit Ozon, (II) sowohl Reaktion mit Ozon und OH-Radikalen, (III) überwiegend Reaktion mit OH-Radikalen, (IV) überwiegend Reaktion mit OH-Radikalen, jedoch schlechter als in Gruppe (III), (V) keine signifikante Reaktion mit Ozon oder OH-Radikalen.

Gruppe	$K_{O_3} [\text{M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	$K_{OH} [10^9 \text{ M}^{-1} \text{s}^{-1}]$	Beispiele für Spurenstoffe
I	$K_{O_3, \text{PH7}} > 10^5$	-	Diclofenac, Carbamazepin, Sulfamethoxazol
II	$10 < K_{O_3, \text{PH7}} < 10^5$	-	Benzotriazol, Bezafibrat, Gabapentin
III	$10 < K_{O_3, \text{PH7}}$	$K_{OH} > 5$	Primidon, Valsartan
IV	$10 < K_{O_3, \text{PH7}}$	$1 < K_{OH} < 5$	Iopromid
V	$10 < K_{O_3, \text{PH7}}$	$K_{OH} < 1$	TCEP

Der pH-Wert des Wassers kann die Reaktivität von Spurenstoffen beeinflussen, die in protonierter bzw. deprotonierter Form vorliegen können (z.B. Benzotriazol oder Metoprolol). Beispielsweise findet die Reaktion von Metoprolol mit Ozon bei einem niedrigen pH-Wert an dessen aromatischen Ring statt, während bei einem hohen pH-Wert das freie Amin angegriffen wird. Dies wirkt sich deutlich auf die direkte Reaktion mit Ozon aus, da die beiden Reaktionen unterschiedlich schnell stattfinden: $K_{O_3} = 330 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (niedriger pH) bzw. $8,6 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (hoher pH) [62, 64]. Trotz eines pKa-Wertes von 9,7 wird bei einer Änderung des pH-Werts von 7 auf 8 aufgrund der stark unterschiedlichen Reaktionskonstanten ein Anstieg des K_{O_3} um Faktor 10 erwartet [65]. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass ein höherer pH-Wert auch zu einer Verringerung der Ozon- und OH-Radikalexposition führt und sich negativ auf die Elimination anderer, nicht pH sensitiver, Spurenstoffe auswirkt [65].

2.4.2 Spurenstoffelimination an den untersuchten Standorten

Insgesamt wurden in den berücksichtigten Studien 145 verschiedene Spurenstoffe untersucht (siehe Anhang). Die am häufigsten untersuchten Spurenstoffe waren: Carbamazepin, Diclofenac, Benzotriazol, Sulfamethoxazol sowie Metoprolol. Zum Vergleich der Spurenstoffelimination an den jeweiligen Standorten sind nachfolgend die Elimination von jeweils zwei Spurenstoffen aus den relevanten Gruppen I (Carbamazepin und Diclofenac) und II (Benzotriazol und Bezafibrat) dargestellt (siehe Tabelle 3).

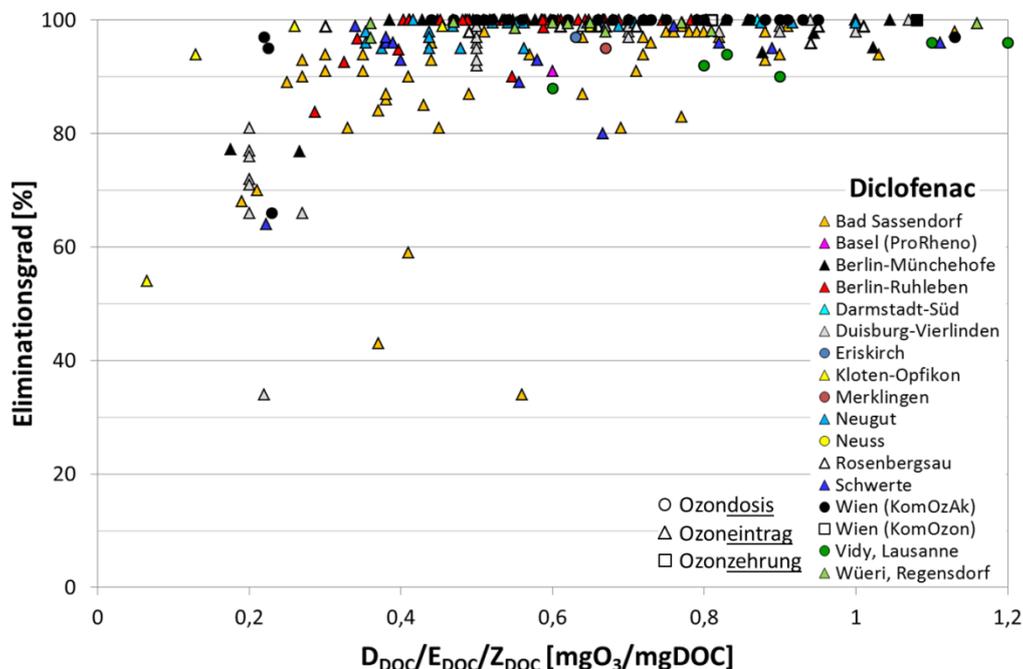


Abbildung 10: Standortübersicht der Elimination von Diclofenac (DCF) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe I: $K_{O_3,DCF} \approx 1 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bzw. $K_{OH,DCF} = 7,5 \pm 1,5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [66].

Aufgrund der schnellen Reaktion von Diclofenac (DCF) mit Ozon wird bereits mit einem spezifischen Ozoneintrag (E_{DOC}) von $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ eine Verringerung um mehr als 60% erzielt (Abbildung 10). Ab einem E_{DOC} von $0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ wird überwiegend ein Eliminationsgrad von mehr als 90% erzielt. Ein ähnliches Bild zeigt sich auch für Carbamazepin (CBZ, Abbildung 24 im Anhang), wobei jedoch bei einem E_{DOC} von $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ ein etwas geringerer Eliminationsgrad von mehr als 45% erzielt wurde. Die direkte Gegenüberstellung der Elimination beider Stoffe in Abbildung 26-A (Anhang) verdeutlicht die tendenziell bessere Elimination von Diclofenac gegenüber Carbamazepin, was auch aufgrund der höheren Reaktionskonstante ($K_{\text{O}_3,\text{DCF}} \approx 3 \times K_{\text{O}_3,\text{CBZ}}$) zu erwarten ist. Abgesehen von einzelnen Ausreißern ist der breite Bereich der Elimination von Diclofenac bzw. Carbamazepin zwischen 80% bis >95% an den Standorten der Arge-NRW (Bad-Sassendorf, Schwerte und Duisburg-Vierlinden [2]) auffällig. Mögliche Ursachen könnten analytische Unsicherheiten oder der Umgang mit Konzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze (Berechnung mit halber BG) sein oder Kurzschlussströmungen in den Ozonreaktoren sein (s. auch Kapitel 2.2.2).

Hinsichtlich der Elimination von Benzotriazol (BTA, Gruppe II) zeigt sich ein deutlich differenzierteres Bild und eine große Spannbreite des Eliminationsgrades zwischen den einzelnen Standorten, die stark vom Ozoneintrag abhängig ist. Auffällig ist dabei die vergleichsweise geringere Elimination am Standort Wien (schwarze Kreise), welche sich nicht durch Unterschiede zwischen Ozondosis und Ozoneintrag oder Nitritspitzen erklären lassen. Zudem ist zu berücksichtigen, dass die Elimination von Bezafibrat (BEZ) am Standort Wien (Abbildung 25, Anhang) deutlich näher an den Ergebnissen der anderen Standorte liegt. Eine mögliche Erklärung könnte der dortige vergleichsweise niedrige pH-Wert von 6,9 bzw. 7,0 und dessen Auswirkung auf die Reaktionskonstante von BTA (230 bzw. $2400 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ bei einem pH-Wert von 7 bzw. 8,5 [65]) bieten, da die Reaktion von BEZ mit Ozon ($590 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) nicht durch den pH-Wert beeinflusst wird. Jedoch ist dieses Phänomen bei Standorten mit einem ähnlichen pH-Wert (ARA Wüeri oder ARA Rosenbergsau) nicht zu erkennen. Die Gegenüberstellung der Elimination beider Stoffe zeigt tendenziell eine bessere Elimination von BEZ gegenüber BTA, was sich auch hier mit den unterschiedlichen Reaktionskonstanten erklären lässt (Abbildung 26-B, im Anhang).

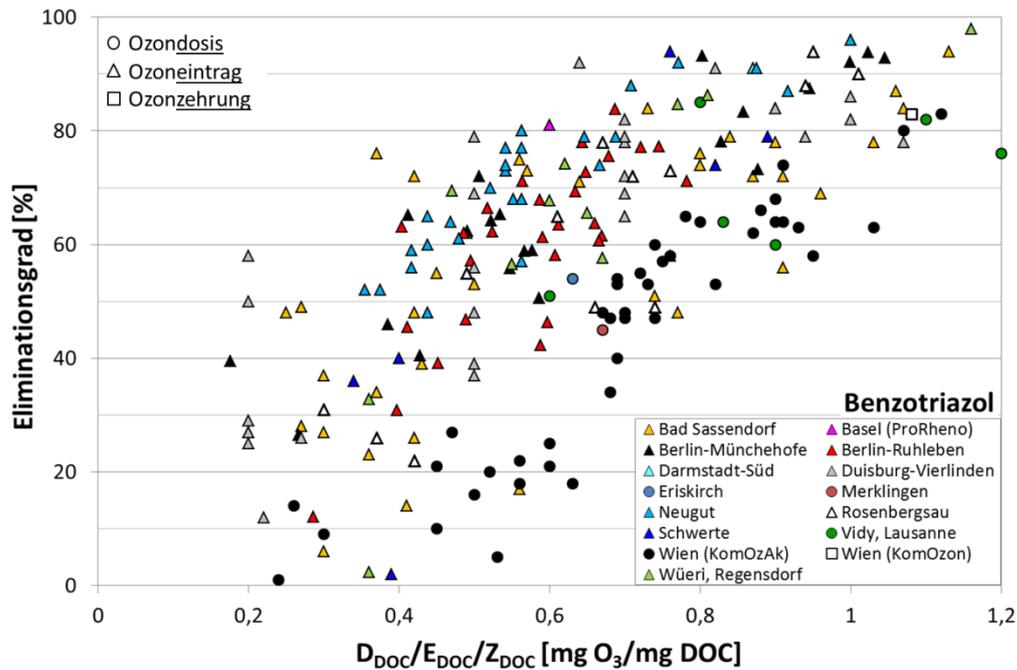


Abbildung 11: Elimination von Benzotriazol (BTA) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung aufgeteilt nach Standorten. Stoffgruppe II: $K_{O_3, BTA} \approx 240 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei pH 7 bzw. $K_{OH, BTA} = 7,6 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [65].

Insgesamt lässt sich feststellen, dass für einzelne Standorte deutliche Korrelationen zwischen Spurenstoffelimination und spez. Ozoneintrag bestehen und diese grundsätzlich den entsprechenden Reaktionskonstanten folgen. Die Aufenthaltszeit im Ozonreaktor selbst ist nicht ausschlaggebend für Spurenstoffelimination [12, 25] solange Kurzschlussströmungen ausgeschlossen werden können. Jedoch zeigt sich der lokale Einfluss der Wasserqualität (z.B. in Wien), so dass diese Korrelationen standortspezifisch sind und eine simple Übertragung zwischen den einzelnen Standorten basierend auf dem spezifischen Ozoneintrag nur eingeschränkt möglich ist. So ergibt sich bei einem E_{DOC} von $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ für Benzotriazol eine Spannweite des Eliminationsgrades von ca. 40% bis 80% (ohne HKA Wien). Für die Auslegung einer großtechnischen Ozonung sollten daher stets Versuche mit der lokalen Wassermatrix durchgeführt werden (z.B. im Labor [55, 67]).

2.4.3 Spurenstoffelimination in der Nachbehandlungsstufe

Wie bereits im vorherigen Abschnitt gezeigt, werden die schnell mit Ozon reagierenden Spurenstoffe der Stoffgruppe I wie Carbamazepin oder Diclofenac meist vollständig in der Ozonungsstufe eliminiert, so dass eine zusätzliche Verringerung in der Nachbehandlung nicht möglich ist. Für die anderen Stoffgruppen reicht häufig eine Ozondosierung im üblichen Bereich ($< 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$) nicht aus, um eine vollständige Spurenstoffelimination, also Ablaufkonzentrationen unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze, zu erzielen. In diesem Fall kann insbesondere durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle eine zusätzliche Spurenstoffelimination erzielt werden. Dies ist beispielhaft in der nachfolgenden Abbildung 12 für den sehr gut adsorbierbaren Spurenstoff Benzotriazol dargestellt.

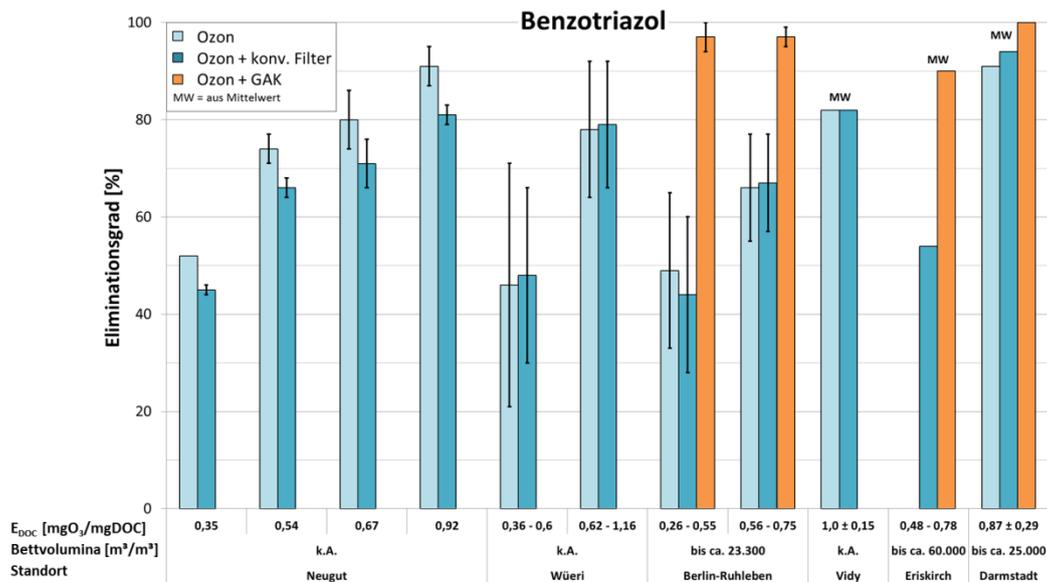


Abbildung 12: Effekt der Nachbehandlung von konventionellen bzw. GAK-Filtern auf die Elimination von Benzotriazol. Die Verschlechterung der Gesamtelimination am Standort Neugut war auf eine unvollständig geschlossene Umfahrung der Ozonung zum Filter zurückzuführen, über welche unozonierter Klarlauf auf den Sandfilter gelangte (wurde inzwischen behoben).

Der vergleichsweise geringe zusätzliche Effekt der konventionellen Filter auf die gesamte Spurenstoffelimination wurde in den meisten Projekten bestätigt. So hatte der Sandfilter nach der Ozonung auf der ARA Vidy (Lausanne) nur einen geringen zusätzlichen Effekt. Die mittlere Spurenstoffelimination für die 36 untersuchten Stoffe stieg dabei von 73,2% (nur Ozon) auf 75,8% (Ozon + Sandfilter) [40]. Größere Effekte (> 10%) wurden nur für Stoffe erzielt, die bereits in der Biologie gut abgebaut werden können (z.B. Ibuprofen, Metronidazol und Ciprofloxacin) oder vermutlich am Biofilm sorbieren (Carbendazim und Propiconazol) [40]. Auf der ARA Wüeri wurde keine zusätzliche Elimination der nach der Ozonung verbleibenden Spurenstoffe (z.B. Iopromid, Benzotriazol, Mecoprop) im nachgeschalteten Sandfilter beobachtet [68]. Mit dem Anthrazitfilter auf der HKA Wien wurde nur für das Flammschutzmittel TCP und dem Blutdrucksenker Bezafibrat von einem geringfügigen Abbau berichtet. Auf der KA Berlin-Ruhleben wurde im nachgeschalteten Anthrazit/Sandfilter nur für Iopromid eine zusätzliche Elimination von etwa 10% erzielt. Auf der ARA Basel (ProRhen) wurde in beiden Teilstudien eine geringe Verbesserung der Gesamtelimination durch das nachgeschaltete Wirbelbett festgestellt (von > 81% auf > 85% bzw. von > 68% auf > 78%) [27]. Der Haupteffekt wurde durch die Elimination von Metformin und Iopromid sowie Iomeprol und Iopamidol (nur in der 2. Teilstudie) erzielt, die als biologisch abbaubar beschrieben werden. Acesulfam und Gabapentin wurden durch das Wirbelbett nur in der 2. Teilstudie um etwa 15% bzw. 10% verringert [27]. Auf der KA Duisburg-Vierlinden war die Auswirkung der biologischen Nachbehandlung auf die Spurenstoffelimination nicht eindeutig. Zur Untersuchung des Einflusses der Nachbehandlung wurde sowohl die Spurenstoffelimination der beiden parallel betriebenen Straßen (mit und ohne Wirbelbett, n = 1) miteinander verglichen, als auch eine Beprobung direkt vor und nach dem Wirbelbett durchgeführt. Dabei

zeigte sich im Vergleich der beiden Straßen nur für den Komplexbildner EDTA und Benzotriazol eine um 15 bzw. 30 Prozentpunkte höhere Elimination in der Straße mit Wirbelbett, wohingegen bei der direkten Beprobung vor und nach dem Wirbelbett keine zusätzliche Verringerung für diese beiden Spurenstoffe festgestellt wurde. Am Standort Darmstadt-Süd lagen die Konzentrationen der meisten Spurenstoffe aufgrund der vergleichsweise hohen Ozondosis von 0,9 mgO₃/mgDOC bereits im Ablauf der Ozonung unterhalb der analytischen Bestimmungsgrenze. Für die verbleibenden Spurenstoffe wurde durch die beiden parallel betriebenen Blähtonfilter eine vergleichsweise hohe Verringerung bezüglich des Filterzulaufs festgestellt (z.B. Gabapentin: 5% bzw. 16%, lomeprol: 24%, Iopromid: 25% sowie Benzotriazol: 29%) [11]. Bei der Interpretation sollte jedoch berücksichtigt werden, dass sich aufgrund der niedrigen Zulaufkonzentrationen eine geringe Konzentrationsänderung in einem hohen rechnerischen Eliminationsgrad niederschlägt (z.B. Iopromid von 0,4 ± 0,4 µg/L auf 0,3 µg/L = 25%). Zudem sollte stets die Gesamtelimination im Auge behalten werden: So wurde Benzotriazol durch die Ozonung von 8,0 ± 1,4 µg/L auf 0,7 ± 0,6 µg/L und durch die biologische Nachbehandlung weiter auf 0,5 µg/L reduziert. Trotz der zusätzlichen Elimination von 29% durch die Blähtonfilter ergab sich nur eine geringer Anstieg der Gesamtelimination (von 91% auf 94%, Abbildung 12). Mit den parallel dazu betriebenen GAK-Filtern konnte insgesamt eine bessere Spurenstoffelimination erzielt werden, wobei insbesondere eine höhere Elimination von Benzotriazol, Iopromid und Iopamidol beobachtet wurde. Auf der KA Berlin-Ruhleben fand durch den (vorbeladenen) GAK-Filter im Gegensatz zu dem parallel dazu betriebenen Sand/Anthrazitfilter keine Verringerung von Iopromid statt, wohingegen Benzotriazol selbst nach mehr als 23.000 Bettvolumen fast vollständig eliminiert wurde (Abbildung 12). Ab etwa 16.000 Bettvolumen wurde im Ablauf des GAK-Filters eine höhere Konzentration des Süßstoffes Acesulfam gemessen als in dessen Zulauf [10]. Ein ähnliches Verhalten wurde auch auf der HKA Wien für Acesulfam K und Amidotrizoesäure (für GAK-Filter ohne vorherige Ozonung) ab ca. 4.000 Bettvolumina festgestellt [25]. In beiden Fällen wurde eine Verdrängung von der Aktivkohle durch besser adsorbierbare Substanzen als Ursache vermutet [10, 25]. In Tabelle 27 (Anhang) sind beispielhaft die Spurenstoffeliminationen durch Ozonung bzw. Ozonung und Nachbehandlung für ausgewählte Stoffe der Spurenstoffgruppen I bis IV dargestellt¹³.

Insgesamt zeigt sich, dass mit einer konventionellen, rein biologischen Nachbehandlung wie Wirbelbett, Sand- oder Anthrazitfilter keine relevante Verbesserung der Gesamtelimination erzielt werden kann. Ausnahmen bilden abbaubare Spurenstoffe, welche bereits in der biologischen Behandlungsstufe in Kläranlagen eliminiert werden (z.B. Ibuprofen zu >95% [69]). Bei dem Einsatz von GAK-Filtern ist der erzielbare Eliminationsgrad u.a. abhängig von der stoff-

¹³ Es sei angemerkt, dass die Einteilung der Spurenstoffgruppen nach ihrer Reaktivität mit Ozon bzw. OH-Radikalen erfolgt und diese keinen Rückschluß auf eine mögliche biologische Abbaubarkeit oder Adsorbierbarkeit an Aktivkohle erlaubt.

spezifischen Adsorbierbarkeit, der eingesetzten Aktivkohle und den durchgesetzten Bettvolumina. Für den gut adsorbierbaren Spurenstoff Benzotriazol ließ sich auch über einen längeren Zeitraum (> 23.000 BV) hinweg eine deutliche zusätzliche Elimination erzielen. Im Dauerbetrieb von GAK-Filtern besteht jedoch die Möglichkeit der Verdrängung bereits adsorbierter durch besser adsorbierbare Spurenstoffe. So wurden auf der KA Berlin-Ruhleben sowie der HKA Wien ab 16.000 bzw. ab 4.000 Bettvolumina höhere Konzentrationen für Acesulfam im Filterablauf gemessen.

2.5 Desinfektion

2.5.1 Desinfektionswirkung der Ozonung auf Indikatororganismen und Viren

Zur Beurteilung der Hygienisierung des Klarlaufs wurden meist die Indikatorkeime *Escherichia coli* (*E.coli*) und Enterokokken (*E.kokken*) gemessen. An vier Standorten wurde zudem die Gesamtkeimzahl bzw. an zwei Standorten die Anzahl coliformer Keime ermittelt. In Abhängigkeit der Analysemethode wird die Bakterienanzahl entweder als koloniebildende Einheiten (KBE/100ml) oder als „most probable number“ (MPN/100 ml) angegeben.

Im Standortvergleich zeigt sich ein relativ gleichmäßiges Bild für die Anzahl an *Escherichia coli* bzw. Enterokokken im Zulauf der Ozonung. Die Mediane für beide Parameter variieren dabei um etwa eine log-Stufe, wobei die Anzahl an *Escherichia coli* (von $8 \cdot 10^3$ bis $8 \cdot 10^4$ KBE bzw. MPN/100ml, Abbildung 13) etwas höher liegt als die der Enterokokken (von $4 \cdot 10^3$ bis $1 \cdot 10^4$ KBE bzw. MPN/100ml, Abbildung 27 im Anhang). Für die Gesamtkeimzahl ergaben sich etwas größere Unterschiede. So wurden in der Schweiz Gesamtkeimzahlen von etwa $7 \cdot 10^3$ KBE/100ml (ARA Wüeri) bzw. $1 \cdot 10^5$ KBE/100ml (ARA Vidy) ermittelt, wohingegen auf den Baden-Württembergischen Kläranlagen Eriskirch und Merklingen deutlich höhere Medianwerte von $1 \cdot 10^6$ bzw. $4 \cdot 10^7$ KBE/100ml gemessen wurden. Coliforme Keime wurden auf der HKA Wien ($5 \cdot 10^4$ MPN/100ml) und der KA Darmstadt-Süd ($5 \cdot 10^5$ MPN/100ml) gemessen und lagen eine log-Stufe auseinander.

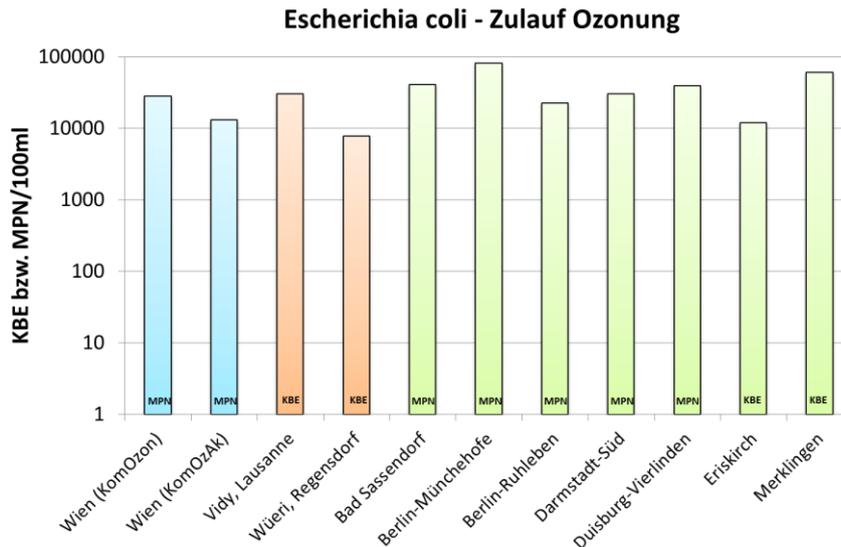


Abbildung 13: Standortübersicht der Escherichia coli im Zulauf der Ozonung (Mediane).

Durch die Ozonung wurden Escherichia coli (E.coli) um bis zu 3,5 log-Stufen reduziert (Abbildung 14), während die in etwas geringerer Anzahl vorliegenden Enterokokken um max. 3 log-Stufen verringert wurden (Abbildung 28, im Anhang). Insgesamt zeigt sich für die Verringerung beider mikrobiologischen Parameter eine deutliche Bandbreite. So kann bei einem Ozoneintrag von 4 mgO₃/L, je nach Standort, eine Verringerung zwischen etwa 0,5 bis 3 log-Stufen (E.coli) bzw. 0,5 bis 2,5 log-Stufen (Enterokokken) erzielt werden. Dabei sollte berücksichtigt werden, dass für die Spurenstoffelimination meist der spez. Ozoneintrag als Bezugspunkt gewählt wird und der absolute Ozoneintrag von dem DOC im Klarlauf abhängt. Daher wird an Standorten mit vergleichsweise hohen DOC Konzentrationen, wie beispielsweise Berlin mit ca. 12,5 mg/L, bereits bei einem spezifischen Ozoneintrag von 0,5 mgO₃/mgDOC (entsprechend einem Ozoneintrag von ca. 6,5 mgO₃/L) eine Reduzierung um 1,5 – 3 log-Stufen (E.coli) bzw. 1 – 2,5 log-Stufen (Enterokokken) erzielt (vergl. Abbildung 28 - 30, im Anhang). Auf den Kläranlagen Bad Sassendorf, Eriskirch und Duisburg-Vierlinden (< 8 mg DOC/L) wird hingegen ein spezifischer Ozoneintrag von 0,6 bis 0,8 mg O₃/mg DOC benötigt, um eine Verringerung von E.coli um 1 – 1,5 log-Stufen zu erzielen. Die Art des Ozoneintrags (Diffusor / Injektor) hatte auf der KA Duisburg-Vierlinden keinen erheblichen Einfluss auf die Verringerung mikrobiologischer Parameter [2].

Auf der HKA Wien konnten heterotrophen Bakterien in einer Versuchsreihe (0,61 - 1,08 mg O₃/mg DOC) um etwa 0,7 – 1 log Stufen reduziert werden. Gesamtcoliforme wurden um 1 bis 2 log-Stufen reduziert, wobei kein klarer Trend mit steigender Ozondosis ersichtlich war [24]. Hingegen wurden im Nachfolgeprojekt (KomOzAk) Gesamtcoliforme um etwa 2 log-Stufen (0,7 mg O₃/mg DOC) reduziert und bei einer Leistungsfahrt des Ozongenerators ein klarer Trend der Reduzierung mit steigender Ozondosis beobachtet [25]. Auf der ARA Wüeri wurden die coliformen Keime nicht routinemäßig gemessen, da die Kolonien bei den Vorversuchen schlecht identifizierbar und zählbar waren [43]. Durch die Ozonung auf der KA Eriskirch konnte die Anzahl

an Staphylokokken verringert werden, wobei ein Zusammenhang der Reduktion mit steigender Ozondosis nicht beobachtet werden konnte, da die Anzahl an Staphylokokken bereits im Klarlauf gering war (ca. 90 KBE/100 ml) [17].

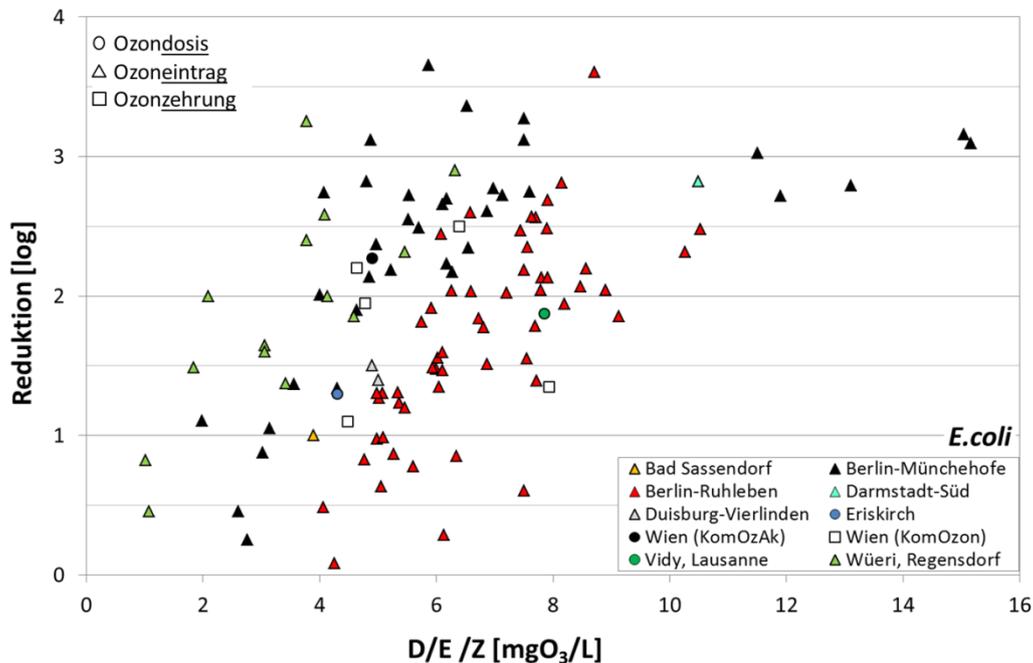


Abbildung 14: Standortübersicht der Verringerung von Escherichia coli bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.

Der Einfluss der Ozonung auf Viren wurde an insgesamt 5 Standorten untersucht. Für die viralen Parameter (humane Adenoviren, humane Polyomaviren und Enteroviren) wurde auf den Kläranlagen Bad Sassendorf und Duisburg-Vierlinden keine signifikante Reduzierung durch die Ozonung festgestellt (Abbildung 15) [2]. Von ArgeSpurenstoffeNRW [2] wurde die Studie von Hunt und Marinas (1997) angeführt nach welcher Ozon zunächst die Zellmembran der Bakterien bzw. das Kapsid der Viren schädigt und dann erst die DNA und darauf hingewiesen, dass mit der verwendeten Methode (PCR, Quantifizierung viraler DNA) eine mögliche Schädigung der viralen Kapside nicht berücksichtigt werden kann, welche zum Verlust der Infektiosität der Viren führt. Auf der HKA Wien wurde der Bakteriophage MS2 (NCTC 12487), welcher in Form und Aufbau dem humanpathogenen Viren MS2 (z.B. Poliovirus) ähnelt, sowie Sporen von Bacillus subtilis (ATCC 6633) mittels einer Flüssigkultur in den Zulauf der Pilotanlage zudosiert [24]. Die Bestimmung der Viren erfolgte mittels Plaque-Assay (Kultivierung) mit dem Wirtstamm Escherichia coli (NCTC 12486), die im Gegensatz zu der PCR Technik auch eine Veränderung der Infektiosität berücksichtigt. In der Studie von Lim et al. [70] wurde bei der Untersuchung der Desinfektionswirkung von Ozon auf den Murinen Novovirus ebenfalls eine geringere log-Reduzierung bei Verwendung einer PCR-Methode im Vergleich zu einer Kultivierung festgestellt. Die aeroben Bakteriensporen zeigten sich dabei resistent gegenüber Ozon und wurden bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,63 bzw. 0,87 mgO₃/mgDOC kaum reduziert, wohingegen der Bakteriophage MS2 nicht mehr im Ablauf der Pilotanlage nachweisbar war (Reduktion um 5 log-

Stufen). Auf der KA Berlin-Münchehofe wurde der Sporenbildner *Clostridium perfringens* durch Ozonung (0,5 – 0,8 mgO₃/mgDOC) und Flockungsfiltration um mehr als 2 log-Stufen verringert. Auf der KA Berlin-Ruhleben wurden somatische Phagen bei einem Ozoneintrag von 6,5 bzw. 9 mgO₃/L um 0,4 – 2,1 bzw. 1,7 – 2,6 log-Stufen reduziert, F+Bakteriophagen hingegen zwischen 1,0 und 2,6 log-Stufen [71]. Durch die Ozonung wurden Cryptosporidien nicht und Giardien nur teilweise eliminiert [71].

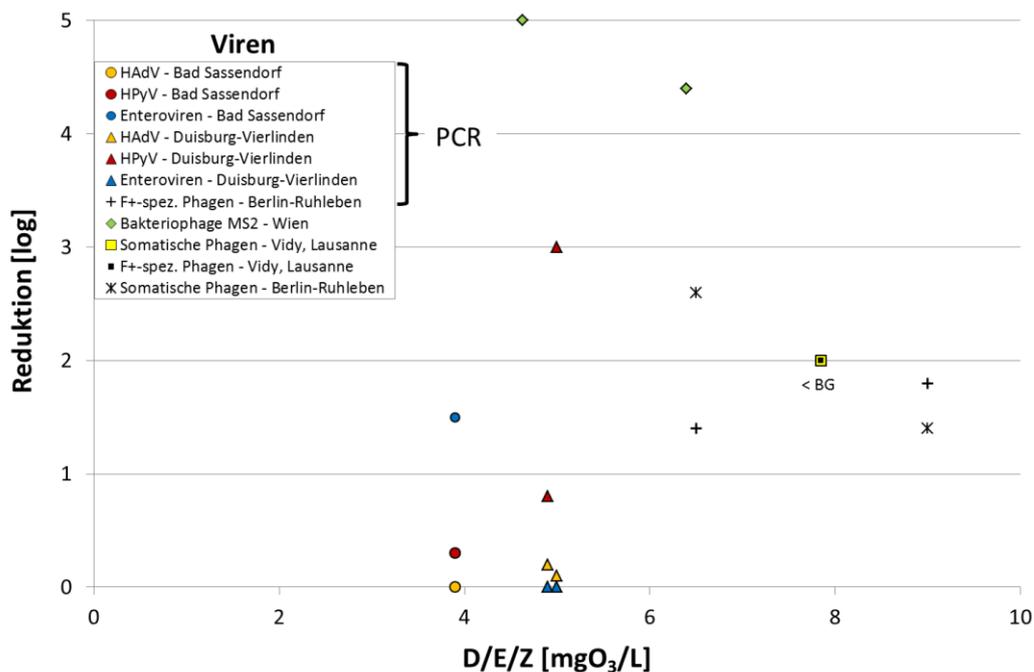


Abbildung 15: Standortübersicht der Verringerung viraler Parameter bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.

2.5.2 Zusätzliche Wirkung der Nachbehandlung auf Indikatororganismen

In den nachgeschalteten Filtern (konventionell, Aktivkohle) konnte eine zusätzliche Reduzierung von *Escherichia coli* und Enterokokken um bis zu 0,7 log-Stufen erzielt werden (Abbildung 16). Dabei ist bei der KA Darmstadt-Süd zu berücksichtigen, dass die mikrobiologischen Parameter *E.coli* bzw. Enterokokken bereits nach der Ozonung im Bereich der Bestimmungsgrenze lagen [12]. Auf der KA Eriskirch wurde mit den nachgeschalteten Raumfiltern (Sand, GAK) keine signifikante zusätzliche Verringerung für *E.coli* und Enterokokken erzielt, wobei teilweise auch höhere Konzentrationen im Ablauf gemessen wurden [16]. Auf der HKA Wien konnten coliforme Keime in beiden nachgeschalteten Filtern (Anthrazit, GAK) um etwa eine halbe log-Stufe reduziert werden [25]. Durch den nachgeschaltete Tank (Abklingbehälter) auf der HKA Wien wurde keine Verringerung der coliformen Keime bzw. *E.coli* erzielt [25]. An den Standorten Eriskirch, Wüeri und Vidy wurde eine Wiederverkeimung des gereinigten Abwassers durch die nachgeschalteten Filter beobachtet, was sich in einem Anstieg der Gesamtkeimzahl widerspiegelt (Abbildung 16). Durch die beiden Schönungsteiche auf der KA Bad Sassendorf und KA Schwerte wurden *Escherichia coli* und Enterokokken um etwa 2 log-Stufen reduziert [2].

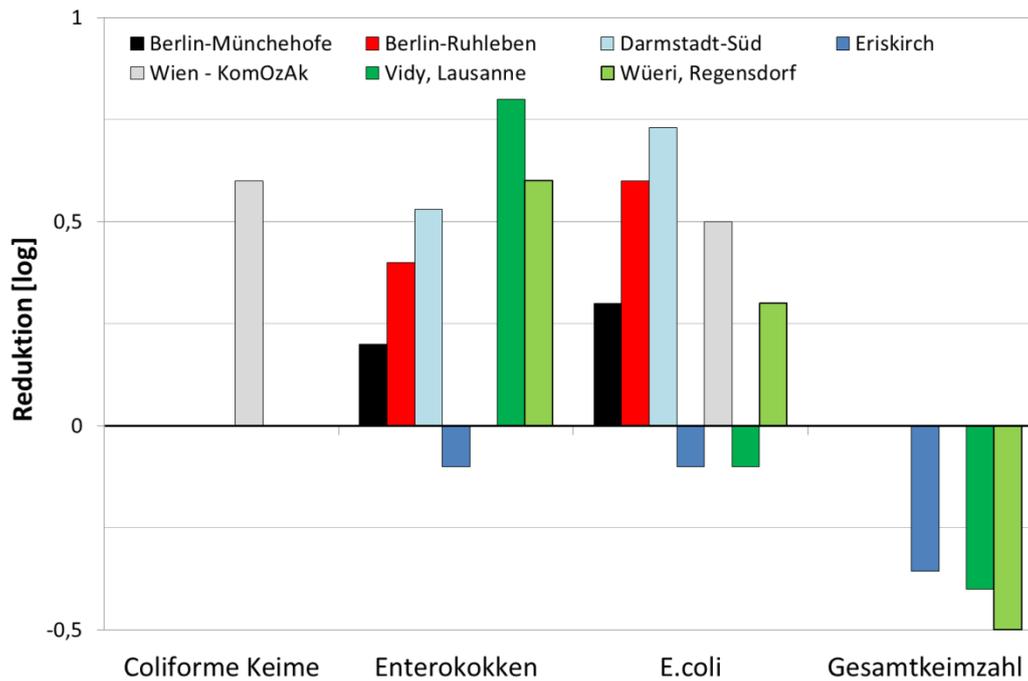


Abbildung 16: Verringerung hygienischer Parameter in nachgeschalteten Raumfiltern (konventionell, Aktivkohle).

Zusammengefasst zeigt sich, dass mit einer Ozonung eine signifikante Verbesserung hygienischer Parameter erzielt werden kann. Escherichia coli können dabei um bis zu 3,5 log-Stufen und Enterokokken um bis zu 3 log-Stufen reduziert werden. Bei üblicherweise für die Spurenstoffelimination verwendeten spezifischen Ozondosen von 0,6 – 0,9 mg O₃/mg DOC (vgl. Abschnitt 2.2.1) wird an Standorten mit hohen DOC Konzentrationen eine höhere Keimreduzierung erzielt, da dort der absolute Ozoneintrag höher ist. Ebenfalls können Viren wie der Bakteriophage MS2 bzw. somatische Phagen durch die Ozonung verringert werden. Bei PCR basierten Bestimmungsmethoden sind jedoch teilweise keine Änderungen durch die Ozonung feststellbar, vermutlich da mit diesen Methoden nur eine Schädigung der RNA bzw. DNA nachgewiesen werden kann. Die Auswirkung der Ozonung auf die Infektiosität von Viren konnte mit den eingesetzten PCR-Verfahren nicht ermittelt werden. Durch eine Nachbehandlung mit Filtern (konventionell, GAK) lässt sich tendenziell eine zusätzliche Verringerung coliformer Keime, Enterokokken und Escherichia coli erzielen, wobei kein relevanter Unterschied zwischen den Filtervarianten erkennbar war. Durch eine Wiederverkeimung in den Filtern kann es jedoch zu einem Anstieg der Gesamtkeimzahl kommen.

2.6 Transformationsprodukte der Ozonung

2.6.1 Bromat

Durch den Ozonungsprozess (Ozon und OH-Radikale) kann im Klarlauf vorhandenes Bromid zu Bromat oxidiert werden. Aufgrund dessen Kanzerogenität sollte eine übermäßige Bildung durch die Ozonung vermieden werden. In der aktuellen Studie von Soltermann et al. [72] wurden relevante Bromidquellen identifiziert, ein Überblick über Bromidkonzentrationen der größten 69

Schweizer Kläranlagen gegeben und eine worst-case Betrachtung einer durch Ozonung verursachten Bromatbildung untersucht. Dabei wurde auf das vom Oekotoxikologiezentrum der Eawag empfohlene akute und chronische Qualitätskriterium für Gewässer von 50 µg Bromat/L verwiesen. Bromat kann unter anaeroben Bedingungen während einer Uferfiltration bzw. im Grundwasser abgebaut werden, ist unter aeroben Bedingungen jedoch stabil. Die Evaluation der Bromidquellen zeigte, dass ein erheblicher Teil aus der chemischen Industrie stammt. Andere relevante Quellen können Abfallverbrennungsanlagen (mit nasser Rauchgaswäsche, aufgrund bromhaltiger Flammschutzmittel) oder Deponien darstellen. Der Eintrag über Straßensalz wird hingegen als nicht relevant eingestuft. Die Untersuchung der Bromidkonzentrationen der 69 größten Schweizer ARA zeigte dabei eine große Spannweite (< 0,01 bis > 10 mg Br/L), was durch verschiedene Bromidquellen erklärt werden kann. Dabei lag die Bromidkonzentration von rund drei Viertel der untersuchten ARA unterhalb von 0,1 mg/L.

Zur Abklärung der Eignung einer Ozonung von Abwasser sollte daher auch die Bromidkonzentration im Klarlauf berücksichtigt werden. Gemäß der VSA [47] werden Bromidkonzentrationen ≤ 100 µg/L als unauffällig bewertet, so dass bei spez. Ozondosen von 0,5 - 0,7 mg O₃/mg DOC eine Bromatbildung im tiefen einstelligen µg/L Bereich erwartet wird. Liegt Bromid in Konzentrationen zwischen 100 und 400 µg/L vor, so ist die Situation unklar und ggf. sollten Verfahrensalternativen wie Aktivkohle geprüft werden. Bromidkonzentrationen > 400 µg/L sind als auffällig zu bewerten und eine Prüfung von Maßnahmen zu dessen Verringerung im Einzugsgebiet sollte durchgeführt werden. Da die Bromidemissionen je nach Quelle zeitlich sehr dynamisch sein können, wird von Soltermann et al. [72] empfohlen die Bromidkonzentration im Klarlauf der für die Ozonung in Frage kommenden Kläranlage über einen Zeitraum von 3 – 6 Monaten mittels Wochenmischproben zu untersuchen. Das Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW [46] bewertet die Ozonung bei verschiedenen Bromidkonzentrationen im Zulauf wie folgt:

- Bromid: ≤ 100 µg/L: keine Limitierung bis $\leq 0,7$ mgO₃/mgDOC
- Bromid: 100 – 150 µg/L: keine Limitierung bis $\leq 0,5$ mgO₃/mgDOC, bei höheren Dosen Abklärung der Bromatbildung
- Bromid: > 150 µg/L: Einzelfallbewertung der Bromatbildung

An den untersuchten Standorten lag die Bromidkonzentration meist geringer als 100 µg/L, während in Warburg, Bad Sassendorf, Aachen-Soers, Basel (Pro Rheno) und Vidy teilweise deutlich höhere Konzentrationen gemessen wurden (siehe Tabelle 21, im Anhang). Die Konzentrationen von 50 – 460 µg/L in Aachen-Soers sind dabei teils geogen bedingt, wohingegen auf der ARA Basel das Abwasser eines Chemieindustriebetriebs mit sehr hohen Bromidkonzentrationen (20 – 60 mg/L!) etwa 20 – 90 µg/L zu den insgesamt im Kläranlagenablauf gemessenen von 180 – 200 µg/L beitrug. Diese hohen Bromidkonzentrationen können auch die hohe Bromatbildung erklären (28 µg/L bei 1 mgO₃/mgDOC). Abgesehen von der im Labor ermittelten Bromatbildung von

etwa 20 µg/L mit Klarlauf der KA Darmstadt-Süd wurden ansonsten Bromatkonzentrationen unterhalb des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/L gemessen.

Nach der biologischen Nachbehandlung der KA Bad Sassendorf (Schönungsteich) und KA Schwerte (Rückführung in Biologie) wurden teilweise niedrigere Bromatwerte als nach der Ozonung gemessen (Verringerung > 30%) [7]. Dies ist insofern ungewöhnlich, da üblicherweise kein biologischer Abbau unter aeroben Bedingungen stattfindet.

Insgesamt zeigt sich, dass bei den üblicherweise eingesetzten Ozondosen nur an Standorten mit erhöhten Bromidkonzentrationen (> 100 µg/L) mit einer relevanten Bromatbildung zu rechnen ist. Die Bromidkonzentration sollte daher bereits vor der Planungsphase über einen längeren Zeitraum (3 – 6 Monate) ermittelt werden.

2.6.2 Nitrosamine, COFA und Tramadol-N-Oxid

Neben Bromat können auch weitere unerwünschte Transformationsprodukte (TP) bei der Ozonung von Abwasser entstehen, wie beispielsweise die kanzerogen wirkenden Nitrosamine. Jedoch wurde in der Vernehmlassung der VSA [47] festgestellt, dass die Nitrosaminbildung durch die Ozonung noch nicht ausreichend verstanden ist. Dort wurde auch die Studie von Kraus et al. [73] zitiert, in der gezeigt wurde, dass im Zulauf von Schweizer Kläranlagen mit „rein“ kommunalem Abwasser Nitrosodimethylamin (NDMA) üblicherweise in Konzentrationen von < 5 ng/L vorliegt, N-Nitroso-morpholin (NMOR) hingegen < 1 ng/L. Höhere Konzentrationen deuteten somit auf industrielle Einleiter hin. Zudem wurde auf die Möglichkeit kläranlageninterner Quellen von Nitrosamin-Vorläufersubstanzen verwiesen (z.B. Einsatz von DMA-basierter Polyacrylamid-Polymere in der Schlammwässerung), weswegen das Abwasser im geplanten Zulauf der Ozonanlage untersucht werden sollte und nicht der Zulauf der Kläranlage.

In den betrachteten Studien wurden überwiegend Nitrosamine gemessen, wobei auf der KA Darmstadt-Süd auch die TP COFA¹⁴ und Tramadol-N-Oxid untersucht wurden. Die maximalen TP-Konzentrationen vor und nach der Ozonung bzw. im Ablauf der Nachbehandlung sind in Tabelle 4 dargestellt.

¹⁴ N-(4-Carbamoyl-2-Imino-5-Oxoimidazolidin) Formamido-N-methoxy-Essigsäure

Tabelle 4: Maximale bzw. mittlere Konzentrationen der gemessenen Transformationsprodukte vor und nach der Ozonung bzw. im Ablauf der Nachbehandlung.

Stoff	Standort	E _{DOC} [mg O ₃ / mg DOC]	Ablauf Kläranlage [ng/L]	Ablauf Ozonung [ng/L]	Abl. GAK- Filter [ng/L]	Abl. konv. Filter [ng/L]
COFA	DS	1,0	< 500	2600 ± 1000 ^(a)	2 200	2 100
Tramadol-N-Oxid	DC	1,0	< 25	50 ± 60 ^(a)	< 25	30 ^(a)
N-Nitroso-dimethylamin (NDMA)	BS	0,5 - 0,9	< 5	< 5	-	-
	DV	0,5 - 0,9	< 5	6	-	-
	S	0,5 - 0,9	< 5	< 5	-	-
	RL	0,64 - 0,75	15,2	29,2	3,5 ^(b)	5,3 ^(b)
	DS	1,0	-	34 ± 4 ^(a,c)	-	-
	WÜ	0,36 - 1,16	19,4 ^(d)	21,0 ^(d)	-	13,2 ^(d)
N-Nitroso-dibutylamin (NDBA)	4 Standorte	0,5 - 1,0	< 5	< 5	-	-
	WÜ	0,36 - 1,16	< 4	4	-	< 3
N-Nitroso-diethylamin (NDEA)	WÜ	0,36 - 1,16	2,0 ^(e)	1,7 ^(e)	-	1,4 ^(a)
	4 Standorte	0,5 - 1,0	< 5 bzw. < 10	< 5 bzw. < 10	-	-
N-Nitrosodiphenylamin (NDPA)	DS	1,0	-	< 5 ^(c)	-	-
N-Nitrosodipropylamin	4 Standorte	0,36 - 1,16	< 1 bzw. < 5	< 1 bzw. < 5	-	-
N-Nitroso-ethylmethylamin (NEMA)	DS	1,0	-	32 ± 0,5 ^(c)	-	-
	4 Standorte	0,36 - 1,16	< 1 bzw. < 5	< 1 bzw. < 5	-	-
N-Nitroso-morpholin (NMOR)	WÜ	0,36 - 1,16	24	20	-	20
N-Nitroso-piperidin (NPIP)	5 Standorte	0,36 - 1,16	< 2 bzw. < 5	< 2 bzw. < 5	-	-
N-Nitroso-pyrrolidin (NPYR)	5 Standorte	0,36 - 1,16	< 3 bzw. < 5	< 3 bzw. < 5	-	-

(a) Mittelwert (b) mit Flockung (c) Laborversuche (d) Zweithöchste NDMA-Konzentration. Die höchsten NDMA-Konzentrationen konnten auf hohe Konzentrationen (989 ng/L) im Kläranlagenzulauf zurückgeführt werden (e) Median; 5 Standorte = Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden, Schwerte, Darmstadt-Süd, Wüeri

Für die Kläranlagen der Arge-NRW (Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden und Schwerte) wurde festgestellt, dass im Untersuchungszeitraum von etwa 2,5 Jahren selbst bei hohen Ozondosen keine nennenswerten Konzentrationen an Nitrosaminen detektiert werden konnten [7]. Auf der ARA Wüeri wurden Nitrosamine auch vor und nach der biologischen Stufe gemessen, wobei sich zeigte, dass fast alle untersuchten Nitrosamine relativ gut (> 50 %) biologisch abgebaut werden [43]. Eine Ausnahme bildete dabei NMOR, welches auch nicht durch die Ozonung bzw. die nachgeschaltete Sandfiltration beeinflusst wurde. Nitrosodiethylamin (NDEA) nahm bei einer Beprobung entlang des Ozonreaktors mit zunehmender Ozonexposition ab [43]. Durch die Ozonung fand ein signifikanter Anstieg (5 – 15 ng/L) von NDMA statt, welches jedoch in dem nachgeschalteten Sandfilter um etwa 50% verringert wurde. Diese Befunde konnten am Standort Berlin-Ruhleben bestätigt werden, wobei die NDMA Konzentrationen durch die Ozonung zunächst zunahmen, aber in beiden Filterabläufen (Anthrazit/Sand, GAK) sogar geringer waren als im Zulauf

der Ozonung [10]. Ein Vergleich der Eliminationswirkung beider Filter ist aufgrund des geringen Probenumfangs ($n = 2$) nicht möglich. Klarlauf der KA Darmstadt-Süd wurde im Labor mit $1 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ ozoniert und danach NDMA und Nitroso-ethylmethylamin (NEMA) in Konzentrationen $> 30 \text{ ng/L}$ gemessen [12]. Der Beitrag durch die Ozonung ist nicht feststellbar, da keine Referenzwerte vor der Ozonzugabe vorliegen. Am Standort Darmstadt-Süd wurde durch die Ozonung eine Bildung von COFA beobachtet (im Mittel etwa 2600 ng/L), welches aus Carboxy-Aciclovir gebildet wird, das wiederum in der biologischen Behandlung der Kläranlage aus dem Antivirostatikum Aciclovir entsteht [74]. Zudem wurde die Bildung von Tramadol-N-Oxid durch die Ozonung festgestellt ($50 \pm 60 \text{ ng/L}$). In der Nachbehandlungsstufe (Blähton- bzw. GAK-Filter) wurde COFA nicht nennenswert reduziert. Nach dem GAK-Filter lag Tramadol-N-Oxid durchgängig unterhalb der Bestimmungsgrenze von 25 ng/L , wohingegen durch den Blähtonfilter keine Verringerung stattfand. Die geringeren Konzentrationen im Ablauf des Filters (30 ng/L) gegenüber dem Ablauf der Ozonung (50 ng/L) sind vermutlich auf eine fehlerhafte Mittelwertbildung zurückzuführen.

Zusammengefasst lässt sich feststellen, dass einige Nitrosamine (z.B. NDMA, NDEA) bereits im Klarlauf in messbaren Konzentrationen vorliegen. Durch die Ozonung kam es an einigen Standorten (Berlin-Ruhleben, Wüeri, ggf. Darmstadt-Süd) zu einem Anstieg von NDMA, welches jedoch wieder durch eine Nachbehandlungsstufe (konventioneller bzw. GAK-Filter) verringert werden konnte. Auf der KA Darmstadt-Süd konnte das Transformationsprodukt Tramadol-N-Oxid durch die Nachbehandlung mit einem GAK-Filter verringert werden, wohingegen im Blähtonfilter keine Verringerung stattfand. COFA konnte durch beiden Varianten nicht nennenswert reduziert werden.

Am Beispiel des Stoffes COFA lässt sich sehr gut die Komplexität der Bildung von Transformationsprodukten und deren Einzelstofftoxizität veranschaulichen [75]: Die Ausgangssubstanz Aciclovir erwies sich in Konzentrationen $< 90 - 100 \text{ mg/L}$ als nicht toxisch (akute Fischtoxizität, *Daphia magna* Reproduktion und Algenwachstumstest), wohingegen sich das biologisch gebildete Carboxy-Aciclovir als toxisch hinsichtlich der *Daphia magna* Reproduktion und als nicht toxisch im Algenwachstumstest erwies. Das aus Carboxy-Aciclovir gebildete COFA wiederum ist nicht toxisch für *Daphnia magna*, aber toxisch im Algenwachstumstest. Der EC_{10} von COFA hinsichtlich des Algenwachstums wird mit $4,12 \text{ mg/L}$ („yield“) und $14,11 \text{ mg/L}$ („growth“) angegeben.

Kapitel 3:

Ökotoxikologische Testverfahren

3.1 Effekt-basiertes Monitoring

In der EU sind über 100.000 Chemikalien registriert, wovon sich 70.000 im täglichen Gebrauch befinden [76]. Aufgrund des breiten Anwendungsspektrums können viele dieser Chemikalien über diffuse Quellen (z.B. „Run-off“ von landwirtschaftlichen oder urbanen Flächen) [77] sowie Punktquellen (z.B. Einleitung von Abwasser) [78] in die aquatische Umwelt gelangen. Während die tatsächliche Menge der eingetragenen anthropogenen Stoffe unbekannt ist, können Rückstände verschiedenster Stoffgruppen (wie z.B. Arzneimitteln, Pestizide, Industriechemikalien) im (un-)geklärten Abwasser sowie in Oberflächen-, Grund-, und Trinkwässern nachgewiesen werden [79].

Aus der sehr heterogenen Gruppe der Spurenstoffe wird nur ein geringer Bruchteil (Indikatorsubstanzen) mittels chemischer Analytik routinemäßig überwacht. Darüber hinaus existieren große Wissenslücken hinsichtlich des Vorkommens sowie der Menge an Transformationsprodukten, die bei der Metabolisierung durch Mensch und Tier sowie als Folge von Abbauprozessen in der Umwelt oder im Zuge der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung aus den zahlreichen Ausgangsverbindungen entstehen können [80]. Dies sowie die geringe Datenlage über die vorkommenden Substanzen und deren oft unbekannte Transformationsprodukte erschweren die Risikobewertung für komplexe Umweltproben (wie z.B. Abwasser). So konnte zum Beispiel für manche bekannten Transformationsprodukte, wie z.B. COFA, gezeigt werden, dass sie biologisch aktiver bzw. toxischer als die entsprechenden Ausgangsverbindungen sind [81, 82]. Da aber die meisten Transformationsprodukte unzureichend beschrieben sind und somit durch ein chemisches Monitoring nicht erfasst werden können, ist es fraglich, ob eine Bewertung ausschließlich auf Basis chemischer Messdaten das Risiko von Spurenstoffen adäquat abbildet. Des Weiteren liegen Spurenstoffe, insbesondere im Abwasser, immer als komplexes Gemisch vor. Dies erschwert die Beurteilung der Toxizität, sogar wenn alle Substanzen und Transformationsprodukte analytisch erfasst würden, weil es aufgrund von (über-)additiven Wirkungen zu toxischen Effekten auch dann kommen kann, wenn die Konzentrationen der Einzelsubstanzen unterhalb ihrer individuellen Wirkschwelle liegen [83, 84].

Durch ein Effekt-basiertes Monitoring als Ergänzung zum chemischen Monitoring können die geschilderten Unsicherheiten bei der Risikobewertung von Spurenstoffen in komplexen Umweltproben minimiert werden [85]. Im Gegensatz zur chemischen Analytik sind (öko-)toxikologische Testverfahren in der Lage, die große Anzahl der nicht priorisierten Schadstoffe und Transformationsprodukte sowie die Mischungstoxizität einer Probe integrierend zu erfassen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass biologische Testsysteme auf alle im Gemisch vor-

liegen Substanzen reagieren, sofern diese den jeweiligen Endpunkt des Testes beeinflussen. Gleichwohl ist es wichtig, eine breite Palette an biologischen Endpunkten zu betrachten, da Spurenstoffe über zahlreiche Wirkmechanismen toxische Effekte auslösen können [86] und nur so die grundsätzliche zu erwartende Heterogenität der Wirkungen einer Stoffgruppe adäquat abgebildet werden kann.

Im folgenden Berichtsteil wird der Einsatz von Effekt-basierten Messungen zur Bewertung einer kommunalen Abwasseraufbereitung mit Ozon näher betrachtet. Hierzu wurden die Methoden und Ergebnisse von Untersuchungen an 12 schweizer und deutschen Pilotanlagen sowie gegebenenfalls weiterführende Ergebnisse aus internationalen Fachzeitschriften berücksichtigt (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Übersicht über die betrachteten Standorte.

Schweizer Standorte	Referenzen
Regensdorf, Lausanne, Basel	[28, 43, 72, 87-90]
Deutsche Standorte	Referenzen
Neuss, Bad Sassendorf, Duisburg, Schwerte, Darmstadt, Berlin-Ruhleben, Berlin-Münchehofe, Eriskirch	[7, 10, 18, 19, 87, 91-96]

Im ersten Abschnitt wird eine Übersicht über die verwendeten (öko-)toxikologischen Testverfahren gegeben. Darauf abbauend, wird auf die verwendeten Methoden zur Probennahme und -aufbereitung sowie daraus resultierenden Vor- und Nachteile näher eingegangen. In den Abschnitten 3.4 bis 3.5 werden alle wesentlichen Ergebnisse und Erkenntnisse aus den In-vitro-/In-vivo-Untersuchungen zusammenfassend dargestellt. Anschließend wird im Abschnitt 3.7 noch kurz auf Methoden zur Bewertung von ökologischen Effekten einer Abwassereinleitung eingegangen und inwiefern sie zur Erfolgskontrolle einer verbesserten Wasserqualität nach Installation einer weiterführenden Abwasseraufbereitung herangezogen werden können.

3.2 Übersicht ökotoxikologische Testverfahren

Für die Bewertung einer weitergehenden Abwasseraufbereitung mit Ozon wurden im Rahmen der durchgeführten Pilotprojekte eine Vielzahl von unterschiedlichen (öko-)toxikologischen Testverfahren angewendet. Hierbei unterscheiden sich je nach Projekt die Anzahl der durchgeführten Tests sowie die betrachteten biologischen Endpunkte teils erheblich. Die mit Abstand umfangreichsten Untersuchungen fanden an den schweizer Pilotanlagen in Regensdorf, Lausanne und Basel statt. In der folgenden Übersicht wird zunächst auf die eingesetzten In-vitro-Testverfahren gegliedert nach den jeweils betrachteten biologischen Endpunkten, und im Anschluss auf die In-vivo-Testverfahren, gegliedert nach den jeweils verwendeten Modellorganismen, eingegangen.

3.2.1 In-vitro-Testverfahren

In-vitro-Testverfahren kommen ursprünglich aus der Wirkstoffanalyse in der Arzneimittelherstellung und werden in den letzten Jahren zunehmend eingesetzt für die Risikobewertung von Chemikalien, zur Beurteilung der Wasserqualität von komplexen Umweltproben sowie zur Evaluation von Abwasser- und Trinkwasseraufbereitungstechnologien. Neben ethischen Vorteilen sind sie im Vergleich zu In-vivo-Testverfahren kostengünstiger und zeiteffizienter, was die Testung einer deutlich größeren Probenanzahl ermöglicht.

Neben den zahlreichen Vorteilen existieren aber einige Herausforderungen, die die Integration von In-vitro-Ergebnissen in die Risikobewertung erschweren. Da In-vitro-Testverfahren Prozesse wie z.B. Entgiftung oder Metabolisierung nur begrenzt abbilden können, ist eine Interpretation, inwieweit die Ergebnisse auch toxisch relevant für einen Organismus sind, schwierig [97]. Deshalb gibt es nur für wenige Endpunkte vorgeschlagene Grenzwerte für einen „vertretbaren“ bzw. „nichtmehr akzeptablen“ Effekt („Effect-based trigger values“), die zudem aufgrund der vielen Unsicherheiten kontrovers diskutiert werden [98].

Während die betrachteten Endpunkte sowie die eingesetzten Methoden sehr divers sind, gibt es für alle In-vitro-Testverfahren methodische Übereinstimmung hinsichtlich der Qualitätssicherung der Ergebnisse, was wiederum deren Interpretation für Umweltproben erleichtert. So werden üblicherweise in allen Versuchen Negativkontrollen, Lösemittelkontrollen sowie ein „Methodenblank“ für die verwendete Probenaufbereitung integriert, damit falsch-positive Befunde sowie Kontaminationen während der Probenaufbereitung ausgeschlossen werden können. Darüber hinaus wird bei jedem Versuchsdurchlauf auch eine geeignete Referenzsubstanz (Positivkontrolle) analysiert, die den untersuchten biologischen Effekt nachweislich induziert. Dies ermöglicht zum einen die Sicherstellung einer gleichbleibenden Sensitivität des In-vitro-Testverfahrens, und zum anderen die Berechnung von Äquivalent- Konzentrationen für die Umweltproben mit unbekanntem Schadstoffgehalt. Hierzu wird, basierend auf der Konzentrations-Wirkungsbeziehung der Referenzsubstanz, die Konzentration abgeleitet, die benötigt wird um den beobachteten Effekt in der unbekanntenen Umweltprobe zu induzieren (z.B. für den Endpunkt Estrogenität 17β -Estradiol-Äquivalente [EEQ] in ng/L). Hierbei kommt jedoch einer adäquaten Datenauswertung und Berichterstattung besondere Bedeutung zu, um Fehler in der Berechnung zu vermeiden und die Vergleichbarkeit der erhobenen Daten zu gewährleisten [99].

3.2.1.1 Endokrine Endpunkte

Zahlreiche der im Rahmen der Pilotprojekte eingesetzten In-vitro-Testverfahren zielen auf endokrine Endpunkte ab, um hierdurch indirekt das Vorkommen sowie die Elimination von Hormon-ähnlichen Chemikalien in der Abwasserprobe zu untersuchen (EDCs; „endocrine disrupting chemicals“).

EDCs sind definiert als „exogenous chemicals or mixtures of chemicals that can interfere with any aspect of hormone action“ [100]. Nach einem Bericht der Weltgesundheitsorganisation stehen ca. 800 Chemikalien im Verdacht, dieses Kriterium zu erfüllen [101] und eine kürzlich erschienene Publikation im Rahmen des ToxCast-Programms der US Environmental Protection Agency (EPA) deutet darauf hin, dass das Spektrum an potentiellen EDCs noch weitaus breiter ist als bisher angenommen [102]. Zahlreiche Studien zeigen negative Effekte von EDCs auf Invertebraten, Amphibien, Reptilien, Vögel und Fische in verhältnismäßig geringen Konzentrationen [103]. So konnte zum Beispiel in einer kanadischen Studie gezeigt werden, dass die Langzeitexposition gegenüber 5-6 ng/L 17 α -Ethinylestradiol (aktiver Wirkstoff der Antibabypille) den Kollaps einer ganzen Fischpopulation in einem See verursachte [104].

Das international weitverbreitete Phänomen einer erhöhten Intersexrate bei Fischen in Flussabschnitten unterhalb einer Kläranlage zeigt [105, 106], dass die Einleitung von Abwasser ein bedeutender Eintragungspfad von EDCs in die aquatische Umwelt darstellt. Im Zuge der Untersuchung dieses Phänomens wurden als potentielle Ursachen Estrogene oder estrogen-aktive Substanzen [105], Substanzen mit anti-androgenen Eigenschaften [107] sowie Arzneimittel, die nicht über klassische Steroidrezeptoren wirken [108], identifiziert.

Aufgrund der dokumentierten negativen Effekten von estrogen-aktiven Stoffen im Spurenbereich (ng/L) [103, 104] sowie des ubiquitären Vorkommens von estrogen-aktiven Stoffen (z.B. Ethinylestradiol, 17 β -Estradiol, Esteron, Bisphenol A oder Nonylphenol) im Abwasser [109], wurden In-vitro-Testverfahren zum Nachweis von aktivierenden Stoffen (Agonisten) des Estrogenrezeptors (ER) zahlenmäßig am häufigsten zur Bewertung von Abwassertechnologien eingesetzt. Des Weiteren können analog viele Substanzen den männlichen Sexualhormonrezeptor aktivieren, wodurch vermehrt In-vitro-Testverfahren zum Nachweis von Agonisten des Androgenrezeptors (AR) in die Analysen integriert wurden.

Neben den klassischen Sexualhormonrezeptoren, können EDCs über eine Vielzahl weiterer Hormonrezeptoren wirken. So werden zum Beispiel Arzneimittel, die über den Glukokortikoidrezeptor (GR) wirken, in einer deutlich höheren Menge eingesetzt als Arzneimittel, die über den Estrogenrezeptor wirken [110]. Deshalb und aufgrund einer Vielzahl weiterer Quellen sind Glukokortikoid-Aktivitäten in vielen Abwasserproben sowie Oberflächengewässern nachweisbar [111, 112], die aufgrund der beschriebenen negativen Effekte von Kortikoiden in sehr geringen Konzentration z.B. auf Fische [111, 113] als durchaus umweltrelevant einzustufen sind. Neben dem GR sind weitere Hormonrezeptoren, wie z.B. PR, TR, RAR oder RXR (siehe Tabelle 6), für ein Effekt-basiertes Monitoring von EDCs in Abwasserproben in Erwägung zu ziehen [114]. Obwohl jedoch Hinweise für eine potentielle Umweltrelevanz von Effekten, die über diese Hormonrezeptoren vermittelt werden, vorliegen, gibt es nur wenige Untersuchungen zur Elimination dieser Wirkungen bei der erweiterten Abwasseraufbereitung. Im Ergebnisteil wird aufgrund der lük-

kenhaften Datenlage nur auf die bisherigen Ergebnisse zur Elimination von Estrogenität, Androgenität, Glukokortikoid- sowie Progesteron-Aktivität näher eingegangen.

Tabelle 6 zeigt eine Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Analyse von Rezeptor-vermittelten endokrinen Wirkungen. Alle Methoden basieren entweder auf Hefezellen oder humanen Zelllinien. Derzeit erfolgt eine Standardisierung im Rahmen einer ISO-/DIN-Normierung für die Messung von Estrogenität mittels (A-)YES, ER-Calux und E-Screen. Für die weiteren Methoden existieren „Standard Operation Procedures“ (SOPs) sowie zahlreiche Publikationen, die zur Sicherstellung einer adäquaten Vorgehensweise sowie einer geeigneten Positivkontrolle herangezogen werden können.

Tabelle 6: Eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Analyse von Rezeptor-vermittelter endokriner Wirkungen.

Endpunkt	Rezeptor	Methoden
Estrogenität	ER	YES, AYES, ER-Calux, ER-GeneBLazer, E-Screen
Androgenität	AR	YAS, AR-Calux, AR-GeneBLazer
Glukokortikoid-Aktivität	GR	GR-Calux, GR-GeneBLazer
Progesteron-Aktivität	PR	PR-Calux, PR-GeneBLazer
Thyroid-Aktivität	TR	TR-Calux, TR-GeneBLazer
Retinoid-Aktivität	RXR, RAR	Y2H-RAR/RXR, RAR/RXR GeneBLazer

Neben agonistischen Aktivitäten sind auch antagonistische Wirkungen von EDCs zur Bewertung von Abwassertechnologien in Erwägung zu ziehen. Antagonisten sind in der Lage, an einen Hormonrezeptor zu binden, ohne diesen zu aktivieren. Hierdurch blockieren sie den entsprechenden Rezeptor und verhindern somit die Bindung des natürlichen endogenen Hormons. Die daraus resultierende Störung des Hormonhaushaltes kann je nach Rezeptor zahlreiche negative Auswirkungen für den Organismus haben. Obwohl auch hier die tatsächliche Zahl an Stoffen innerhalb der Spurenstoffe unbekannt ist, sind antagonistische Aktivitäten an Hormonrezeptoren für eine Vielzahl von Umweltschadstoffen beschrieben, wie z.B. Herbizide (Prochloraz), Flammschutzmitteln (PBDE), nichtsteroidale Antirheumatika (Diclofenac, Ibuprofen) [115, 116]. Obwohl diese für die Störung des Hormonhaushaltes genauso relevant sein können wie agonistische Aktivitäten, liegen nur wenige Untersuchungen zu antagonistischen Aktivitäten, insbesondere zur Elimination bei der erweiterten Abwasseraufbereitung vor. Im Ergebnisteil wird aufgrund der lückenhaften Datenlage nur auf die bisherigen Ergebnisse zur Elimination von Anti-Estrogenität und Anti-Androgenität näher eingegangen.

Zur Messung einer antagonistischen Wirkung können alle in Tabelle 6 aufgeführten Methoden herangezogen werden. Hierzu wird vor der Exposition gegenüber der Abwasserprobe die Zell-

suspension mit einer definierten Hintergrundkonzentration des natürlichen Agonisten versetzt und als Endpunkt die Hemmung der Wirkung des natürlichen Agonisten (Antagonismus) analysiert. Auch hier werden zu Verifizierung zusätzliche Positivkontrollen eingesetzt, die nachweislich Antagonisten für den untersuchten Rezeptor sind (z.B. für den Endpunkt Anti-Estrogenität das Brustkrebsmittel Tamoxifen in seiner aktiven Form Hydroxy-Tamoxifen).

3.2.1.2 Weitere In-vitro-Endpunkte

Da EDCs nur eine Gruppe innerhalb der Spurenstoffe repräsentieren und diverse andere Wirkmechanismen von Spurenstoffen existieren,[86] wurden im Rahmen der Pilotprojekte Analysen zu zahlreichen weiteren In-vitro-Endpunkten durchgeführt.

Xenobiotika-Metabolisierung

Die Messung der Aktivierung von Rezeptoren, die in der Metabolisierung von Xenobiotika involviert sind, gibt einen Überblick über das Vorkommen sowie die Elimination von bioaktiven Substanzen. Eine Aktivierung dieser Rezeptoren ist aber nicht per se als toxisch einzustufen [117]. Kernrezeptoren, die mit der Beeinflussung von Stoffwechselwegen für Xenobiotika in Verbindung gebracht werden, sind der PXR, PPAR (mit den Subtypen α , β und γ), AhR und CAR [118]. Im Rahmen der Pilotprojekte fanden ausschließlich Messungen zur Elimination von der AhR- und PPAR-Aktivität statt. Die dazu verwendeten Methoden sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

Tabelle 7: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung von AhR- sowie PPAR-Aktivität (Xenobiotika Metabolisierung).

Endpunkt	Rezeptor	Methoden
AhR-Aktivität	AhR	YDS, AhR-Calux oder CAFLUX
PPAR-Aktivität	PPAR	PPAR γ 1-Calux, PPAR γ -GeneBLAzer

Herbizid-Marker

Zur Beurteilung des Vorkommens sowie der Elimination von Herbiziden wurde im Rahmen der Pilotprojekte der kombinierte Algentest [119] eingesetzt (

Tabelle 8). Im Vergleich zum klassischen Algenwachstumshemmtest (siehe 3.2.2.1) erfasst der kombinierte Algentest den weiteren Endpunkt der Photosynthese-Inhibition (2 h) und wird zu meist mit angereicherten Proben durchgeführt. Da der Wirkmechanismus von vielen Herbiziden (z.B. Atrazin, Diuron, Terbutryn, Simazin) auf der Hemmung bzw. Störung der Photosynthese beruht, korreliert der Endpunkt Photosynthese-Inhibition sehr gut mit dem Herbizidgehalt der Abwasserprobe [40]. Im Gegensatz zum Endpunkt Photosynthese-Inhibition, ist der Endpunkt Wachstumsinhibition eher als ein Endpunkt für eine unspezifische Toxizität einzustufen, da der Effekt von einer Reihe weiterer Substanzen ausgelöst werden kann

Tabelle 8: Übersicht über das eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Messung von Photosynthese-Inhibition sowie Wachstumsinhibition mit der einzelligen Alge *Pseudokirchneriella subcapitata* (Herbizid-Marker).

Endpunkt	Organismus	Methode
Photosynthese-Inhibition (2h)	<i>P. subcapitata</i>	Combined Algae Assay[119]
Wachstumsinhibition (24h)	<i>P. subcapitata</i>	Combined Algae Assay[119]

Insektizid-Marker

Zur Beurteilung des Vorkommens sowie der Elimination von Organophosphaten und Carbamaten als bedeutende Klasse innerhalb der Insektizide wurde im Rahmen der Pilotprojekte ein Testverfahren zur Messung der Inhibition des Enzyms Acetylcholinesterase eingesetzt (Tabelle 9). Das Testverfahren basiert auf der DIN 34815-1 (1995) und wurde für die Messung eines größeren Probenaufkommens im Form eines 96 Well-Ansatzes modifiziert [120]. Mit dem Test sind jedoch eine Reihe von Nachteilen verbunden, die die Interpretation der Ergebnisse erschwert, insbesondere bei der Testung von Abwasserproben. So kann es neben dem spezifischen Effekt der Enzyminhibition durch Insektizide auch zu einem Abbau des Enzyms durch weitere Bestandteile in der Abwasserprobe kommen. Darüber hinaus ist der Test anfällig für falsch positive Befunde in Proben mit DOC-Gehalten über 2 mg/L [121]. Da im Abwasser aber die DOC-Gehalte i.d.R. deutlich über 2 mg/L liegen, wird die Eignung für die Testung von Abwasserproben kontrovers diskutiert.

Tabelle 9: Übersicht über das eingesetzte In-vitro-Testverfahren zur Messung der Inhibition des Enzyms Acetylcholinesterase.

Endpunkt	Organismus	Methode
AChEsterase-Inhibition	Isolierte AChEnzym aus dem Zitteraal oder der Honigbiene	Messung der Enzym-Inhibition[120]

3.2.1.3 Unspezifische Toxizität

Neben der Untersuchung von spezifischen Wirkmechanismen, zielen viele In-vitro-Testverfahren darauf ab eine unspezifische bzw. allgemeine Toxizität der Abwasserprobe zu erfassen. Generell ist hierzu der Einsatz unterschiedlicher Methoden möglich, im Rahmen der Pilotprojekte wurden hierzu aber vor allem die in Tabelle 10 aufgeführten Methoden eingesetzt.

Zytotoxizität/Störung des Energiehaushaltes

Die gängigen Methoden zur Bewertung einer Zytotoxizität auf Vertebraten-Zelllinien (z.B. MTT-Assay, AlamarBlue-Assay), wurden in vielen der betrachteten Projekte zur Beurteilung einer unspezifischen Toxizität der Abwasserproben angewendet. Als Ergänzung oder Alternative wurde zusätzlich in vielen Projekten der Mikrottox-Test durchgeführt. Der Test basiert auf der ISO-

Richtlinie 11348-3 (2007) und kann für größere Probenaufkommen in Form eines 96-Well-Ansatzes modifiziert durchgeführt werden [119]. Der Mikrotox-Test bildet neben zytotoxischen Effekten auf das Bakterium auch Störungen des Energiehaushaltes ab, wodurch er als Indikator für eine unspezifische Toxizität oft sensitivere Ergebnisse im Vergleich zur Bestimmung der Zytotoxizität auf Vertebraten-Zelllinien liefert [122]. Da sich die Ergebnisse beider Methoden ähneln und der Mikrotox-Test als sensitiver einzustufen ist, werden für die Zusammenfassung der Ergebnisse primär die Mikrotox-Resultate berücksichtigt.

Tabelle 10: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung der Zytotoxizität und der Störung des Energiehaushaltes (unspezifische Toxizität).

Endpunkt	Organismus	Methoden
Zytotoxizität	Vertebraten-Zelllinien	MTT-Assay, alamarBlue-Assay
Bakterien-Zytotoxizität sowie Störung des Energiehaushaltes	<i>Allivibrio fischeri</i>	Modifizierter Mikrotox-Test in 96-Well-Platten[119]

3.2.1.4 Genotoxizität/Mutagenität

Zur Untersuchung von Genotoxizität und Mutagenität wurden im Rahmen der Pilotprojekte die in Tabelle 11 zusammengefassten In-vitro-Testverfahren durchgeführt. Zur Bestimmung der Genotoxizität wird am häufigsten der UmuC-Assay eingesetzt. Der Test ist als ISO-Richtlinie 13829 (2000) standardisiert und untersucht die Induktion von DNA-Reparaturmechanismen. Darüber hinaus wurde in einigen Projekten der Mikrokerntest eingesetzt. Der Test ist als ISO-Richtlinie 21427-2 (2006) standardisiert und untersucht Chromosomen-Veränderungen bzw. -Schädigungen. Zur Bestimmung der Mutagenität einer Abwasserprobe wurde im Rahmen der Pilotprojekte ausschließlich der Ames-Fluktuationstest eingesetzt. Der Test mit dem Bakterium *Salmonella typhimurium* untersucht DNA-Schädigungen bzw. Mutationen und ist als ISO-Richtlinie 11350 (2012) standardisiert. Für die Testung existieren verschiedene Stämme des Bakteriums, die je nachdem, welche Art von Mutation untersucht werden soll, Anwendung finden. Für die Untersuchung von Abwasserproben werden am häufigsten die Standardstämme TA98 (Rasterschubmutation) sowie TA100 (Basenpaarmutation) eingesetzt. Da viele Substanzen erst nach metabolischer Aktivierung zu Mutagenen werden, wird oft ein zusätzlicher zweiter Ansatz für jede Probe nach Zugabe einer Mischung von Rattenleberenzymen (S9-Mix) durchgeführt.

Tabelle 11: Übersicht über die eingesetzten In-vitro-Testverfahren zur Messung einer Genotoxizität oder Mutagenität.

Endpunkt	Methoden
Genotoxizität	UmuC-Assay, Mikrokerntest
Mutagenität	Ames-Fluktuationstests mit den Stämmen TA98, TA100, TA102, TA1537 und/oder YG7108 (jeweils mit oder ohne S9-Mix)

3.2.2 In-vivo-Testverfahren

In-vivo-Testverfahren werden eingesetzt, um apikale Effekte (z.B. Mortalität, Wachstum, Reproduktion) von Schadstoffen auf Organismen integrierend zu erfassen. Zur Beurteilung von Abwasserproben existieren diverse Testverfahren, die ursprünglich für die Risikobewertung von Einzelchemikalien entwickelt und standardisiert wurden. Im Gegensatz zu In-vitro-Assays bilden In-vivo-Testverfahren auch Prozesse wie Metabolisierung oder Entgiftung von Schadstoffen ab, liefern aber meistens keine Informationen über den zu Grunde liegenden Wirkmechanismus für einen beobachteten Effekt [97]. Zum Einsatz kommen Modellorganismen aus verschiedenen trophischen Ebene (Algen, höhere Wasserpflanzen, aquatische Invertebraten und Fische), um möglichst repräsentativ die verschiedenen Gruppen eines aquatischen Ökosystems abzudecken. Gleichwohl erfolgt die Auswahl der Modellorganismen nicht ausschließlich auf Grundlage der ökologischen Relevanz, sondern ebenfalls nach Kriterien der Standardisierbarkeit (z.B. Auswahl bestimmter klonaler Linien oder Stämme) und Praktikabilität (z.B. Haltungsmöglichkeit im Labor), was die Übertragbarkeit der Effekte bei den eingesetzten Stellvertreterorganismen auf sensitive einheimische Arten potentiell einschränkt [123]. Des Weiteren sind Organismen aus Laborzuchten oft anfällig bzw. sensitiv gegenüber anderen Bestandteilen der Abwasserprobe (z.B. Nährstoffe, Salze, Schwebstoffe), was die Abgrenzung von Schadstoffeffekten erschwert [97]. Für die meisten Modellorganismen existieren Testvorschriften zur Ermittlung von akuter Toxizität (kurze Expositionsdauer) und chronischer Toxizität (lange Expositionsdauer). Letzteres ist vor allem für die Testung von Abwasserproben relevant, da die geringen Konzentrationen von Schadstoffen in konventionell gereinigtem Abwasser meist keine akute Toxizität induzieren.

3.2.2.1 Algen und höheren Pflanzen

Zur Untersuchungen von Effekten auf Algen sowie höheren Pflanzen als Vertreter für Primärproduzenten wurden im Rahmen der Pilotprojekte die in Tabelle 12 zusammengefassten In-vivo-Testverfahren eingesetzt. Beide Methoden sind standardisiert und erfassen chronische Toxizität.

Tabelle 12: Übersicht über die eingesetzten In-vivo-Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf Algen und höhere Pflanzen.

Testverfahren	Organismus	Endpunkt	Testvorschriften
Algenwachstumshemmtest	Einzellige Süßwasseralgen (z.B. <i>Desmodesmus subspicatus</i>)	Chronische Toxizität (96h)	ISO 8692 (2012); OECD 201 (2006)
Wachstumshemmtest mit Wasserlinsen	<i>Lemnar minor</i>	Chronische Toxizität (7d)	ISO 20079 (2005); OECD 221 (2006)

3.2.2.2 Aquatische Invertebraten

Zur Untersuchungen von Effekten auf aquatische Invertebraten wurden im Rahmen der Pilotprojekte die in Tabelle 13 zusammengefassten In-vivo-Testverfahren eingesetzt. Mit Ausnahme der Bestimmung der akuten Toxizität auf *Daphnia magna*, erfassen alle eingesetzten Methoden die chronische Toxizität. Neben dem klassischen chronischen Reproduktionstest mit *Daphnia magna* sowie *Ceriodaphnia dubia*, wurden Untersuchungen zur Reproduktion des benthischen Organismus *Lumbriculus variegatus*, der Zuckmücke *Chironomus riparius* und der Zwergdeckschnecke *Potamopyrgus antipodarum* durchgeführt. Alle Testverfahren sind als ISO-Richtlinie oder OECD-Richtlinie standardisiert. Da aber vor allem die OECD-Richtlinien auf die Testung von Einzelchemikalien abzielen, wurden die Testverfahren in manchen Fällen für die Untersuchung der Abwasserproben leicht abgewandelt. Die Bestimmung der Fraßaktivität von Bachflohkrebsen ist der einzige nicht standardisierte Test, der häufig zur Bewertung von erweiterten Abwassertechnologien eingesetzt wurde. Bachflohkrebsen nehmen innerhalb eines Fließgewässers eine bedeutende ökologische Rolle als Zersetzer von z.B. eingetragenen Laub ein. Durch ihren Fraß produzieren sie feinpartikuläres organisches Material, welches die Nahrungsgrundlage für viele weitere Organismen darstellt. Der Test zur Bestimmung der Fraßaktivität wurde sowohl in Laborexperimenten [124] sowie auch In-Situ [125] zur Bewertung einer Abwasseraufbereitung mit Ozon eingesetzt.

Tabelle 13: Übersicht über die eingesetzten In-vivo-Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf aquatische Invertebraten.

Testverfahren	Organismus	Endpunkt	Testvorschriften
Akute Toxizität auf Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	Akute Toxizität (48 h)	ISO 6341 (2012); OECD 202 (2004)
Reproduktionstest mit Daphnien	<i>Daphnia magna</i>	Chronische Toxizität (21 d)	ISO 10706 (2000); OECD 211 (2012)
Reproduktionstest mit Daphnien	<i>Ceriodaphnia dubia</i>	Chronische Toxizität (7 d)	ISO 20665 (2008)
Reproduktionstest mit Zuckmücken	<i>Chironomus riparius</i>	Chronische Toxizität (28 d)	OECD 218 (2004)
Reproduktionstest mit Zwergdeckelschnecken	<i>Potamopyrgus antipodarum</i>	Chronische Toxizität (28 d)	OECD 242 (2016)
Reproduktionstest mit Glanzwürmern	<i>Lumbriculus variegatus</i>	Chronische Toxizität (28 d)	OECD 225 (2007)
Fraßaktivität von Bachflohkrebsen	<i>Gammarus fossarum</i>	Chronische Toxizität (7 d)	Nicht standardisiert[126]

3.2.2.3 Fische

Zur Untersuchungen von Effekten auf Fische fand im Rahmen der Pilotprojekte sowohl ein Test zur Bestimmung der akuten Toxizität (FET) sowie der chronischen Toxizität (FELST) Anwendung (Tabelle 14). Der FET untersucht akute toxische Effekte auf die Embryonalentwicklung des Zebraäbrblings *Danio rerio* und ist als OECD-Richtlinie 236 standardisiert. Der FELST untersucht letale und sub-letale Effekte auf die frühen Entwicklungsstadien der Regenbogenforelle *Oncorhynchus mykiss* und ist als OECD-Richtlinie 210 standardisiert. Die Testung erfolgt im Durchfluss und kann für die Erfassung weiterer Endpunkte (z.B. oxidativer Stress, Immunantwort, endokrine Disruption) durch Biomarker-Analysen ergänzt werden.

Tabelle 14: Übersicht über die eingesetzten In-vivo Testverfahren zur Untersuchung von Effekten auf Fische.

Testverfahren	Organismus	Endpunkt	Testvorschriften
FET (<i>fish embryo acute toxicity</i>)	<i>Danio rerio</i>	Akute Toxizität (96 h)	OECD 236 (2013)
FELST (<i>fish early life stage toxicity test</i>)	<i>Oncorhynchus mykiss</i>	Chronische Toxizität (64 d)	OECD 210 (1992)

3.3 Probenahme und -aufbereitung

Das Ziel einer Probenahme sowie -aufbereitung ist es, eine repräsentative Abwasserprobe zu entnehmen und beim Transport und der Lagerung die chemische Zusammensetzung der Probe zu konservieren. Im Gegensatz zur Probenaufbereitung für die chemische Analyse von Indikatormolekülen ist eine Verifizierung einer geeigneten Probenahme und -aufbereitung für ein Effekt-basiertes Monitoring schwierig, da die verantwortlichen Substanzen zum großen Teil un-

bekannt sind (siehe 3.1.). Dennoch haben sich je nach durchgeführten Analysen verschiedene Methoden etabliert, die im Folgenden mit ihren Vor- und Nachteilen erläutert werden.

Während bei älteren Untersuchungen noch Stichproben genommen wurden, werden nun verstärkt Tages- oder Wochenmischproben berücksichtigt, um tageszeitliche Schwankungen sowie Schwankungen über die Woche integrierend zu erfassen. Dies ist vor allem für die Beurteilung von Abwasserproben hinsichtlich des Spurenstoffgehalts elementar, da die Konzentrationen im Abwasser über die Zeit stark schwanken können. So werden zum Beispiel Röntgenkontrastmittel überwiegend unter der Woche angewendet, was zu einem deutlichen Abfall der Konzentration am Wochenende führt [127]. Dagegen nimmt die Konzentration von einigen illegalen Drogen sowie deren Metabolite am Wochenende deutlich zu [128].

Nach der Entnahme der Abwasserprobe wird die Probe üblicherweise mit Glasfaserfiltern ($< 1 \mu\text{m}$) filtriert, um einen weiteren Abbau der Schadstoffe durch Entfernung der Bakterien zu minimieren sowie partikuläre Bestandteile, die das Anreichern von größeren Probenvolumina erschweren, zu entfernen. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass durch die Filtration auch partikulär gebundene Schadstoffe verloren gehen [129].

Um die Abwasserprobe gut zu konservieren und Kontaminationen zu vermeiden, sind folgende Punkte zu beachten: Transport- und Lagerzeiten sollten möglichst gering gehalten und die Proben durchgehend gekühlt werden ($0 - 5^\circ\text{C}$). Für die Probennahme und -lagerung sollte bevorzugt chemisch inertes Material eingesetzt werden. Die Verwendung von Plastik vor allem mit Hinblick auf die Analysen von endokrinen Endpunkten ist nicht zu empfehlen. Gängige Materialien sind entweder Braunglasflaschen oder PTFE-Behälter.

3.3.1 Vergleich der Testung nativer Proben und angereicherten Proben

Während In-vivo-Testverfahren überwiegend mit nativen Proben durchgeführt wurden, erfolgte die In-vitro-Testung in der Mehrzahl der Projekte mit angereicherten Proben. Dies ist darauf zurück zu führen, dass In-vitro-Ergebnisse von nativen Abwasserproben oft ein inkonsistentes Bild über mehrere Probennahmen lieferten (u.a. durch sogenannte Matrixeffekte) und in vielen Fällen ohne vorherige Anreicherung nicht sensitiv genug waren, um Effekte von Spurenstoffen zu detektieren. So waren zum Beispiel an der Pilotanlage in Eriskirch außer Anti-Estrogenität keine Effekte in nativen Proben nachweisbar, während in den angereicherten Proben (2.5–4-fach) über alle Probennahmen eindeutige Aktivitätsprofile für die anderen In-vitro-Endpunkte detektiert werden konnten [18]. Neben der Erhöhung der Sensitivität der In-vitro-Testverfahren entfernt die Anreicherung störende Probenbestandteile (Nährstoffe, Salze, Pathogene). Hierdurch ist zum Beispiel der kombinierte Algentest (siehe 3.2.1.2) weniger anfällig für wachstumssteigernde Nährstoffeffekte. Des Weiteren ist in einigen Fällen, insbesondere bei der Testung von Abwasserproben, die Entfernung von Pathogenen für die Reportergeren-Assays elementar, da

es ansonsten während der Inkubation trotz Zugabe von Antibiotika zum Heranwachsen von Bakterien kommen kann.

Für die Analysen kann die Abwasserprobe im Prinzip beliebig hoch angereichert werden. Nichtsdestotrotz ist eine genaue Planung der Experimente zur Ermittlung des benötigten Anreicherungsfaktors sehr wichtig. Hierzu müssen die benötigten Probenvolumina für die geplanten Experimente, die jeweiligen Verdünnungen in den In-vitro-Testverfahren, die Zielkonzentrationen sowie die maximal tolerierbaren Lösemittekkonzentrationen berücksichtigt werden. Üblicherweise wird die Abwasserprobe in einem Bereich von 1.000 bis 10.000-fach angereichert, um eine ausreichende Probenmenge für mehrere bzw. parallel Testansätze zu erhalten. Die Zielkonzentrationen liegen je nach In-vitro-Testverfahren im Bereich von 2 bis 100-facher Anreicherung. Bei Reporter-gen-Assays ist zusätzlich zu beachten, dass die höchste Zielkonzentration noch keinen zytotoxischen Effekt induziert, da ansonsten der Messwert für die Bewertung nicht herangezogen werden kann.

3.3.2 Festphasenextraktion zur Anreicherung von Abwasserproben

Festphasenextraktion (SPE) ist die häufigste verwendete Methode, um Abwasserproben für In-vitro-Testverfahren anzureichern. Hierbei wird nach der Filtration der Abwasserprobe ein definiertes Volumen durch eine Kartusche mit einem Sorbensmaterial, das die organischen Substanzen selektiv adsorbiert, geleitet und anschließend mit geeigneten Lösemitteln wieder eluiert. Als Sorbensmaterial kamen im Rahmen der Projekte verschiedenste kommerziell verfügbare Materialien zum Einsatz (Oasis HLB, Telos C18/ENV, LiChrolut, Empore C18). Alle eingesetzten Materialien reichern ein breites Spektrum an organischen Stoffen an. Dennoch geht ein Teil der in der Abwasserprobe vorkommenden Substanzen während der Festphasenextraktion verloren. So werden zum Beispiel sehr polare Verbindungen nur unzureichend angereichert [130]. Obwohl die vergleichbaren Ergebnisse zwischen den Projekten für z.B. den Endpunkt Estrogenität auf zumindest für diese Wirkklasse erfolgreiche Anreicherung hinweisen, wurden im Rahmen der Projekte viele Anstrengungen unternommen, das Verfahren, insbesondere für die sehr polaren oxidativen Transformationsprodukte, zu optimieren. Gleichwohl kann basierend auf den bisherigen Ergebnissen keine allgemeine Methode empfohlen werden. Grundsätzlich empfiehlt sich, das SPE-Verfahren für jeden Endpunkt und Probenart so zu optimieren, dass ein möglichst maximaler Effekt detektiert wird. Um das Spektrum der erfassten Substanzen zu erweitern und mögliche Verlust zu minimieren, können mehrere Sorbensmaterialien miteinander kombiniert werden. Eine kürzlich publizierte neue Methode für die Anreicherung von großen Mengen Abwasser- sowie Gewässerproben ist die LVSPE („*Large volume solid phase extraction*“) [131]. Sie eignet sich vor allem in größeren Verbundprojekten, in denen eine Anreicherung von großen Probevolumina benötigt wird. Des Weiteren erfolgt die Anreicherung durch das entwickelte Probenahmegerät direkt vor Ort, wodurch der kritische Schritt des Transports sowie der Probenlagerung vermieden wird.

3.4 Ergebnisse der In-vitro-Versuche

Die basierend auf den ermittelten Äquivalent-Konzentrationen berechneten Eliminationsgrade für die verschiedenen Behandlungsstufen sowie biologischen Endpunkte sind in Tabelle 16 zusammengefasst. Sofern Ergebnisse für die einzelnen Probenahmen in den Berichten vorlagen, wurden die Einzelwerte für die Berechnung der Eliminationsgrade herangezogen, ansonsten basieren die Rechnungen auf den angegebenen Mittelwerten.

Die beste Datenlage existiert für **die Entfernung der Estrogenität**. Die konventionelle Abwasserbehandlung eliminiert die Estrogenität des Abwassers sehr effektiv mit einem mittleren Eliminationsgrad von 88,7%. Dennoch liegen die 17 β -Estradiol-Äquivalent-Konzentrationen von konventionell gereinigtem Abwasser noch deutlich über den in der Watch-List der Wasserrahmenrichtlinie vorgeschlagenem EQS-Wert für 17 β -Estradiol von 0,4 ng/L (siehe Tabelle 15) [132]. Die Ozonbehandlung führt zu einer zusätzlichen Eliminierung der Estrogenität mit einem mittleren Eliminationsgrad von 82,8% und senkt die 17 β -Estradiol-Äquivalent-Konzentrationen der Abflüsse unter den geforderten EQS-Wert für Oberflächengewässer mit einer mittleren Konzentration von 0,27 ng/L.

Tabelle 15: 17 β -Estradiol-Äquivalent-Konzentrationen (EEQ) für den Zulauf und den Ablauf (NK, Nachklärung) der konventionellen Klärung sowie im Ablauf der Ozonbehandlung. N=Anzahl der Messwerte; SD = Standardabweichung.

Zulauf		Ablauf NK		Ablauf Ozonung	
Mittelwert \pm SD	N	Mittelwert \pm SD	N	Mittelwert \pm SD	N
45.7 \pm 28.8 ng/L	24	2.66 \pm 2.32 ng/L	42	0.27 \pm 0.25 ng/L	44

Tabelle 16: Übersicht über die Eliminationsgrade (%) der verschiedenen Behandlungsstufen sortiert nach den biologischen Endpunkten. Die Eliminationsgrade der konventionellen Abwasserbehandlung (NK, Nachklärung) beziehen sich auf den Wert des Zulaufs der Kläranlagen (Δ Zulauf) und die Eliminationsgrade der Ozonierung (Ozon) sowie in Kombination mit den Nachbehandlungen (SF, Sandfiltration; AK, Aktivkohle) auf den Wert nach der konventionellen Abwasserbehandlung (Δ NK). \bar{X} = Mittelwert; SD = Standardabweichung; N = Anzahl der Messwerte; n.b. = nicht berechnet.

Endpunkt	Ablauf NK (Δ Zulauf)			Ablauf Ozonung (Δ NK)			Ablauf SF (Δ NK)			Ablauf AK (Δ NK)			Referenzen
	\bar{X}	SD	N	\bar{X}	SD	N	\bar{X}	SD	N	\bar{X}	SD	N	
Agonistische endokrine Aktivität													
Estrogenität (ER)	88,7	15,2	30	82,8	16,4	45	85,1	19,9	32	79,8	14,3	6	[7, 18, 43, 87-91]
Androgenität (AR)	96,3	3,6	10	47,8	27,4	5	49,8	20,9	2	67,3	35,7	2	[87, 88, 91]
Glukokortikoid-Aktivität (GR)	-3,7	42,1	4	64,6	12,5	4	73,6	14,5	2	65,5	17,8	2	[88]
Progesteron-Aktivität (PR)	-312	216	4	77,7	12,1	4	60,8	12,9	2	76,9	12,4	2	[88]
Antagonistische endokrine Aktivität													
Anti-Androgenität (Anti-AR)	n.b.	n.b.	n.b.	81,7	10,2	16	85,1	10,4	15	91,0	0	1	[87, 91]
Xenobiotika Metabolisierung													
AhR-Aktivität (AhR)	88,5	10,6	2	86,9	9,3	15	84,1	10,9	15	n.b.	n.b.	n.b.	[87]
PPAR-Aktivität (PPAR)	78,2	5,1	3	14,1	37,5	3	25,4	10,7	2	99,9	0	1	[88]
Herbizid Marker													
Photosynthese-Inhibition	36,9	33,9	20	79,8	11,6	19	79,1	16,0	19	85,4	9,3	2	[43, 88-90]
Wachstumsinhibition	79,9	13,5	20	74,4	17,7	20	69,0	36,1	12	52,9	30,2	2	[43, 88-90]
Insektizid Marker													
ACh-Esterase-Inhibition	71,1	16,8	10	58,8	13,8	10	63,2	18,5	10	n.b.	n.b.	n.b.	[43]
Unspezifische Toxizität													
Mikrotox	91,8	6,2	9	60,2	16,1	9	68,3	22,5	9	n.b.	n.b.	n.b.	[43]

Die **Androgenität** wird mit einem mittleren Eliminationsgrad von 96,3% im Vergleich zur Estrogenität noch effektiver bei der konventionellen Abwasserbehandlung entfernt. Aufgrund der hohen Eliminationsleistung der konventionellen Abwasserbehandlung und der daraus resultierenden niedrigen Aktivitäten in konventionell gereinigtem Abwasser, ist in vielen Fällen kein weiterer Abbau durch eine nachgeschaltete Ozonbehandlung detektierbar [18, 87]. Sofern aber noch Restaktivität vorhanden war, führte die Ozonbehandlung zu einer weiteren Elimination der Androgenität mit einem mittleren Eliminationsgrad von 47,8%.

Messungen zur **Glukokortikoid-** und **Progesteron-Aktivität** wurden nur an der Pilotanlage in Lausanne durchgeführt. Basierend auf vier Messwerten ist im Vergleich zum Zulauf keine Elimination der Glukokortikoid-Aktivität (-3,7%), aber eine deutliche Zunahme der Progesteron-Aktivität (um 312%) im Zuge der konventionellen Abwasserbehandlung zu verzeichnen. Während die Messwerte zwischen den einzelnen Probenkampagnen stark schwanken und weitere Messungen zur Sicherung der Ergebnisse wünschenswert wären, ist eine Zunahme statt einer Elimination, wie im Falle der Progesteron-Aktivität, nicht ungewöhnlich. So kann es zum Beispiel durch eine Konjugatspaltung von Phase-II-Humanmetaboliten (z.B. Abspaltung der Glucuronsäure) [82] zu einem Anstieg statt zu einem Rückgang der biologischen Aktivität kommen. Im Gegensatz zur konventionellen Abwasserbehandlung führt die Ozonbehandlung zur Elimination von beiden Aktivitäten mit einem mittleren Eliminationsgrad von 64,6% für die Glukokortikoid-Aktivität sowie 77,7% für die Progesteron-Aktivität. Die **Nachbehandlungen** mittels Sandfiltration sowie Aktivkohle haben auf die Eliminationsleistung von allen untersuchten **agonistischen endokrinen Aktivitäten** keinen nennenswerten Einfluss (siehe Tabelle 16).

Da **antagonistische Aktivitäten** im Zulauf der konventionellen Abwasserbehandlung von den höheren jeweiligen agonistische Aktivitäten meistens überlagert werden, kann, basierend auf den Ergebnissen der Projekte, keine allgemeine Aussage über die Elimination durch die konventionelle Abwasserbehandlung (sowie eine potentielle Aktivitätszunahme) abgeleitet werden. Nach der effektiven Entfernung der Androgenität ist in vielen Fällen eine deutliche **Anti-Androgenität** im Abfluss der konventionellen Abwasserbehandlung nachweisbar. Eine nachgeschaltete Ozonbehandlung führt in diesen Fällen zu einem effektiven Abbau der Anti-Androgenität mit einem mittleren Eliminationsgrad von 81,7%.

Im Gegensatz zur Elimination der Anti-Androgenität wurde an vier Standorten ein Anstieg der **Anti-Estrogenität** im Zuge der Ozonbehandlung nachgewiesen (Regensdorf, Neuss, Darmstadt, Eriskirch) [18, 87, 91]. Basierend auf Ergebnissen an der Pilotanlage in Darmstadt, scheint der Anstieg mit steigender Ozondosis zu zunehmen (siehe Abbildung 17). Über den Einfluss einer **Nachbehandlung** auf die Entfernung von Anti-Estrogenität kann keine generelle Aussage getätigt werden. Ein nachgeschalteter Sandfilter führte an den Standorten Regensdorf und Eriskirch zu einer Reduktion und am Standort Neuss zu einem weiteren Anstieg der Anti-Estrogenität. Ein

nachgeschalter Aktivkohlefilter führte in Eriskirch zu einer Reduktion und in Darmstadt zu einem weiteren Anstieg der Anti-Estrogenität. Darüber hinaus unterschieden sich die Ergebnisse von angereicherten und nativen Proben erheblich [18], was auf eine unzureichende Anreicherung der verantwortlichen Substanzen hinweist. Deshalb sind weitere Messungen zur Zunahme entsprechender Aktivitätsprofile während der Ozonbehandlung und zum Einfluss der verschiedenen Nachbehandlungen wünschenswert.

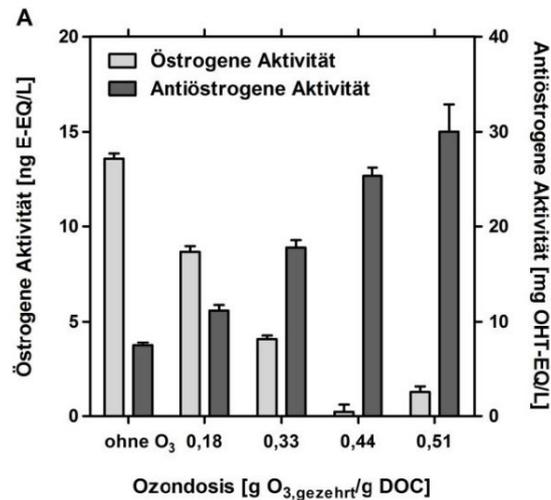


Abbildung 17: Anstieg der Anti-Estrogenität mit steigender Ozondosis [90].

Die Messungen zur Aktivierung von Rezeptoren, die in der **Xenobiotika-Metabolisierung** involviert sind, zeigen, dass sowohl die **AhR-Aktivität** als auch die **PPAR-Aktivität** sehr effektiv durch die konventionelle Abwasserbehandlung mit mittleren Eliminationsgraden von 88,5% und 78,2% abgebaut werden. Die Ozonbehandlung ergab für die AhR-Aktivität eine zusätzliche Elimination von 86,9%. Der nachgeschaltete Sandfilter hatte keinen weiteren Einfluss auf die Eliminierung. Im Gegensatz dazu führte die Ozonbehandlung im Fall der PPAR-Aktivität nur zu einer marginalen zusätzlichen Entfernung mit einem mittleren Eliminationsgrad von 14,1%. Ein nachgeschalteter Sandfilter steigert den Eliminationsgrad nur geringfügig auf 25,4%. Der nachgeschaltete Aktivkohlefilter dagegen führte zu einer fast vollständigen Entfernung (99,9%). Analog dazu wurde auch in einer parallel getesteten Pulveraktivkohlebehandlung eine vollständige Entfernung von PPAR-Aktivität beobachtet, was auf eine bessere Entfernung der PPAR-Aktivität durch eine Aktivkohlebehandlung hinweist. Da aber diese Berechnungen nur auf wenige Probenahmen an einem Standort beruhen, wären für die Sicherung der Ergebnisse weitere Messungen wünschenswert.

Die Messungen mit dem kombinierten Algentest als **Herbizid-Marker** ergaben für den Endpunkt Wachstumsinhibition eine gute Entfernung sowie für den Endpunkt Photosynthese-Inhibition eine unzureichende Entfernung durch die konventionelle Abwasserbehandlung mit mittleren Eliminationsgraden von 79,9% und 36,8%. Die Ozonbehandlung reduzierte die Effekte für beide Endpunkte sehr effektiv mit Eliminationsgraden von 74,4% für den Endpunkt Wachstumsinhibi-

tion und 79,8% für den Endpunkt Photosynthese-Inhibition. Beide **Nachbehandlungen** hatten keinen nennenswerten Einfluss auf die Eliminationsleistung.

Die Messungen zur Hemmung der Acetylcholinesterase-Aktivität als **Insektizid-Marker** ergaben einen mittleren Eliminationsgrad von 71,1% für die konventionelle Abwasserbehandlung. Die Ozonbehandlung führte zu einer weiteren Reduktion mit einem mittleren Eliminationsgrad von 58,8%. Eine nachgeschaltete Sandfiltration hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die weitere Entfernung.

Die **Mikrotox**-Resultate zur Ermittlung einer **unspezifischen Toxizität** zeigen, dass die konventionelle Abwasserbehandlung diese bereits sehr effektiv mit einem mittleren Eliminationsgrad von 91,8% entfernte. Die Ozonbehandlung führte zu einer zusätzlichen Reduktion der verbleibenden unspezifischen Toxizität mit einem mittleren Eliminationsgrad von 60,2%. Die nachgeschaltete Sandfiltration hatte keinen nennenswerten Einfluss auf die Entfernung.

3.4.1 Genotoxizität/Mutagenität

Messungen zur Genotoxizität sowie Mutagenität wurden im Rahmen der Pilotprojekte mit nativen und angereicherten Proben durchgeführt. Die Ergebnisse zu den durchgeführten Versuchen sind in Tabelle 17 zusammengefasst. **Native Proben** der Berliner Pilotanlagen zeigten bei allen Probennahmen keine Genotoxizität im UmuC-Assay und keine Mutagenität im Ames-Assay mit dem Stamm TA100 (+/- S9 mix) [10]. Analog dazu konnten auch in nativen Proben der deutschen Pilotanlagen in Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden und Schwerte sowie in der Pilotanlage in Lausanne keine mutagenen Effekte im Ames-Assay mit den Stämmen TA98 und TA100 (+/- S9 mix) nachgewiesen werden [7, 88]. Während der Mikrokerntest zur Ermittlung der Genotoxizität an diesen Standorten ebenfalls keine positiven Befunde ergab, zeigten native Proben der Berliner Pilotanlagen sporadisch positive Befunde im Zu- und Ablauf der Ozonbehandlung [10].

In **angereicherten Proben** konnte an zwei Standorten eine Genotoxizität von konventionell gereinigtem Abwasser (bei hohen Anreicherungsfaktoren; >18fach) [43] im UmuC-Assay nachgewiesen werden, die durch die Ozonbehandlung effektiv entfernt wird [19, 43]. Während angereicherte Proben im Ames-Assay mit den Stämmen TA98 und TA100 (+/- S9 mix) sowie der Mikrokerntest weder im Ablauf der Nachklärung noch nach der Ozonung positive Befunde an den deutschen Pilotanlagen (Bad Sassendorf, Duisburg-Vierlinden, Schwerte) aufzeigten [7], wurden an der Pilotanlage in Basel in 2 von 6 Proben leichte Effekte im Ablauf der Ozonbehandlung in beiden Testverfahren ermittelt [90].

Im Gegensatz zu den nur sporadisch positiven Befunden im Ames-Assay mit den Stämmen TA98 und TA100 zeigen Untersuchungen mit dem **Stamm YG7108** eine Mutagenität im Ablauf der Ozonbehandlung über mehrere Probennahmen an vier Standorten (Regensdorf, Neuss, Darmstadt, Eriskirch) [18, 19, 91]. Da diesem Salmonellen-Stamm das Enzym Methylguanin-DNA-Methyltransferase fehlt, ist er sensitiver gegenüber alkylierenden Substanzen sowie Nitrosaminen im Vergleich zu anderen Ames-Stämmen [133]. Hierdurch ist der Stamm auch sensitiver gegenüber oxidativen Transformationsprodukten, die im Zuge der Ozonbehandlung entstehen können. Welche Substanzen genau den Effekt auslösen, ist nicht bekannt. Es wird jedoch davon ausgegangen, dass der Anstieg durch die Mischung von vielen (oft unbekannt) Oxidationsprodukten verursacht wird statt von einer bestimmten Substanzklasse [19]. Während Nitrosamine nachweislich während der Ozonbehandlung gebildet werden, können sie als potentieller Auslöser ausgeschlossen werden, da die Mutagenität nur ohne metabolische Aktivierung (-S9) auftritt und Nitrosamine eine metabolische Aktivierung benötigen, um mutagene Effekte zu induzieren [134]. Der mutagene Effekte im Abfluss der Ozonbehandlung steigt mit zunehmender Ozondosis bis zu einer spezifischen Ozondosis von 1,3 g O₃/g DOC und baut sich nach einigen Tagen Lagerung der Abwasserprobe wieder mit einer berechneten Halbwertszeit von 4,9 Tagen ab (siehe Abbildung 18).

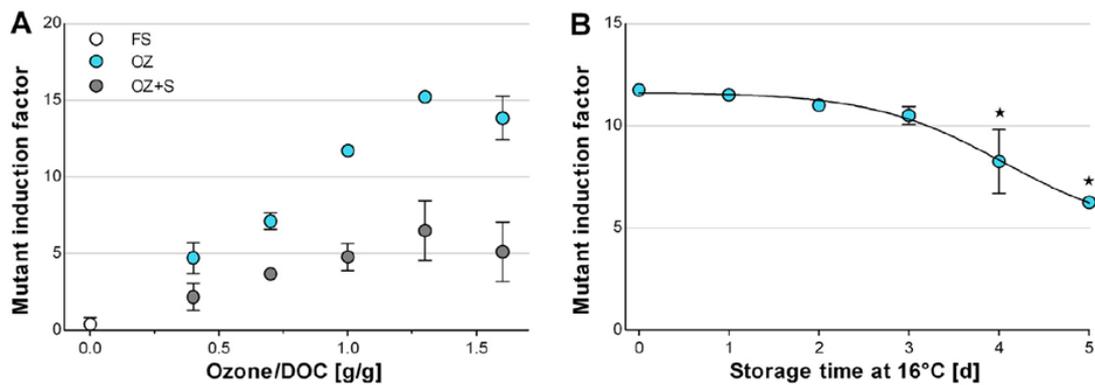


Abbildung 18: Mutagenität in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis (A) und Lagerzeit (B). Mutations-Induktionsfaktoren in 10fach-konzentrierten Abwasserproben. FS= Nachklärung (final sedimentation); OZ = Abfluss der Ozonbehandlung; OZ + S=Nachbehandlung mittels Sandfiltration. Die spezifische Ozondosis der gelagerten Abwasserproben (B) war 0,7 g/g DOC [19].

Eine Nachbehandlung mittels Sandfiltration sowie Aktivkohle reduziert die Mutagenität der Abflüsse wieder deutlich, jedoch liegen in allen Fällen die Werte der Abflüssen der Nachbehandlung noch über den Werten der Nachklärung [18, 19, 91]. Eine allgemeine Aussage zu treffen, welche Nachbehandlung die mit dem Stamm YG7108 nachgewiesene Mutagenität effektiver eliminiert, ist schwierig. An der Pilotanlage in Darmstadt erwies sich die granulierten Aktivkohle als deutlich effektiver gegenüber einem biologischen Filter (Blähton) [91]. An der Pilotanlage in Eriskirch erwies sich der Sandfilter als minimal effektiver gegenüber der granulierten Aktivkohle [18]. Daher sind weitere Messungen zur Mutagenität während der Ozonbehandlung und zum Einfluss verschiedener Nachbehandlungen wünschenswert.

Tabelle 17: Übersicht über die Ergebnisse zur Ermittlung einer Genotoxizität und Mutagenität für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) sowie für den Ablauf der Ozonung.

Negativ = kein signifikanter Effekt; positiv = signifikanter Effekt. N = Anzahl der Versuche.

Genotoxizität/Mutagenität	Ablauf NK	N	Ablauf Ozonung	N	Standorte	Ref.
native Proben						
UmuC-Assay	negativ	21	negativ	22	Berlin-Ruhleben, Berlin-Münchehofe	[10]
Mikrokerntest	negativ positiv (3 Probenahmen)	40	negativ positiv (2 Probenahmen)	41	Berlin-Ruhleben, Berlin-Münchehofe, Bad Sassendorf, Duisburg, Schwerte	[7, 10]
Ames-Assay TA98/TA100	negativ	44	negativ	45	Berlin-Ruhleben, Berlin-Münchehofe Bad Sassendorf, Duisburg, Schwerte, Lausanne	[7, 10, 88]
angereicherte Proben						
UmuC-Assay	positiv	20	negativ	20	Regensdorf, Neuss,	[19, 43]
Mikrokerntest	negativ positiv (2 Probenahmen)	25	negativ positiv (2 Probenahmen)	25	Bad Sassendorf, Duisburg, Schwerte, Basel	[7, 90]
Ames-Assay TA98/TA100	negativ positiv (2 Probenahmen)	25	negativ positiv (2 Probenahmen)	25	Bad Sassendorf, Duisburg, Schwerte, Basel	[7, 90]
Ames-Assay YG7108	negativ	17	positiv	17	Regensdorf, Neuss, Darmstadt, Eriskirch	[18, 19, 91]

3.5 Ergebnisse der In-vivo-Versuche

Die Ergebnisse sind im folgenden Abschnitt nach Laborversuchen sowie Versuchen, die on-site im Durchfluss durchgeführt wurden, unterteilt. Letzteres bietet sich vor allem für die chronische In-vivo-Testung an, da das Testsystem zeitliche Schwankungen des Spurenstoffgehalts der Abwasserproben integrierend erfasst und eine Lagerung sowie ein Transport vermieden wird [93].

Da die In-vivo-Versuche zum Teil für das gleiche Testverfahren zwischen den verschiedenen Pilotprojekten unterschiedliche oder konträre Ergebnisse lieferten, war eine einheitliche Auswertung wie im Fall der In-vitro-Ergebnisse nicht möglich. Sofern die Testverfahren gleiche Ergebnisse lieferten, werden sie zusammengefasst; konträre Ergebnisse werden separat dargestellt (siehe Tabelle 18 und 19).

3.5.1 In-vivo-Laborversuche

Die Ergebnisse der In-vivo-Laborversuche für die konventionelle Abwasserbehandlung sowie für die Ozonbehandlung sind in Tabelle 18 zusammengefasst. Nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser konnte keine **akute Toxizität** für den Wasserfloh *Daphnia magna* sowie dem Zebrafisch *Danio rerio* festgestellt werden. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung führte in beiden Fällen auch zu keinen akut toxischen Effekten auf beide Organismen.

Die Ergebnisse zur Messung von **chronischer Toxizität** auf **Algen und höhere Pflanzen** zeigen ein unterschiedliches Bild zwischen den verschiedenen Standorten. An den drei nordrhein-westfälischen Standorten (Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg-Vierlinden) ergab die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser eine Hemmung des Algenwachstums. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung führte hier nicht zu einer Reduktion des Effektes, sondern gelegentlich sogar zu einer leichten Steigerung der Hemmung [7]. Im Gegensatz dazu konnte an den Schweizer Standorten (Regensdorf, Lausanne) bis auf eine Probennahme keine Hemmung des Algenwachstums nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser festgestellt werden. Auch das ozonbehandelte Abwasser erwies sich an diesen Standorten als nicht toxisch. Ähnlich verhielt es sich auch bei den Versuchen mit der **Wasserlinse *Lemna minor***. Hier wurde an vier Standorten das konventionell gereinigte Abwasser als schwach toxisch für *Lemna minor* eingestuft. Die Ozonbehandlung führte in allen Fällen nicht zu einer Reduktion des Effektes. Dagegen waren das konventionell gereinigte sowie das ozonbehandelte Abwasser am Standort Lausanne bis auf eine Probennahme nicht toxisch für *Lemna minor*. Falls in beiden Testverfahren positive Befunde nach der Ozonung auftraten, führten die jeweiligen eingesetzten **Nachbehandlungen** in beiden Testverfahren zu keiner Reduktion des Effektes.

Tabelle 18: Übersicht über die Ergebnisse der In-vivo-Laborversuche für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) im Vergleich zur Kontrolle (Δ Kontrolle) und für den Ablauf der Ozonung im Vergleich zum Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (Δ NK). Grün = keine signifikante Veränderung; Rot = signifikante Veränderung. N = Anzahl der Versuche.

In-vivo-Testverfahren	Ablauf NK (Δ Kontrolle)	N	Ablauf Ozonung (Δ NK)	N	Standorte	Ref.
Effekt auf Algen und höhere Pflanzen						
Algenwachstumshemmtest	verringertes Algenwachstum	18	→ keine Veränderung	18	Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg	[7]
Algenwachstumshemmtest	nicht toxisch (schwach toxisch in einer Probenahme)	9	weiterhin nicht toxisch	9	Regensdorf, Lausanne	[43, 88]
<i>Lemna minor</i>	schwach toxisch	15	→ keine Veränderung	15	Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg, Regensdorf	[7, 43]
<i>Lemna minor</i>	nicht toxisch (schwach toxisch in einer Probenahme)	4	weiterhin nicht toxisch (→ keine Veränderung)	4	Lausanne	[88]
Effekte auf aquatische Invertebraten						
Akute Toxizität (<i>D. magna</i>)	nicht toxisch	19	weiterhin nicht toxisch	19	Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg	[7]
Chronische Toxizität (<i>D. magna</i>)	nicht toxisch	12	weiterhin nicht toxisch	12	Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg	[7]
Chronische Toxizität (<i>C. dubia</i>)	nicht toxisch (11 von 15 Probenahmen) Reduktion der Reproduktion (4 von 15 Probenahmen)	15	weiterhin nicht toxisch (10 von 11) ↑toxisch (1 von 11) ↓nicht mehr toxisch (3 von 4) → keine Veränderung (1 von 4)	15	Regensdorf, Lausanne, Basel	[43, 89, 90]
Chronische Toxizität (<i>P. antipodarum</i>)	Reproduktionstoxisch	4	→ keine Veränderung	4	Eriskirch	[18]
Chronische Toxizität (<i>G. fossarum</i>)	Reduktion der Fraßaktivität	6	↓ Steigerung der Fraßaktivität	6	Regensdorf, Lausanne	[124, 135]
Effekte auf Fische						
Akute Toxizität (<i>D. rerio</i>)	nicht toxisch	16	weiterhin nicht toxisch	16	Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg	[7]

Die Ermittlung von chronischer Toxizität auf den Wasserfloh *Daphnia magna* ergab für die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser sowie ozoniertem Abwasser keine toxischen Effekte an den drei nordrhein-westfälischen Standorten. Analog dazu war auch in 11 von insgesamt 15 Versuchen mit dem Wasserfloh *Ceriodaphnia dubia* an den schweizer Pilotanlagen die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser nicht toxisch. Jedoch war in vier Versuchen eine Reduktion der Reproduktion nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser zu verzeichnen. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung konnte in drei von vier Fällen die beobachteten Effekte eliminieren. Des Weiteren konnte in einer der 15 Probenahmen ein Anstieg bzw. eine Formation von Toxizität in der Ozonbehandlung beobachtet werden, der auf die hohe spezifische Ozondosis (> 1mg Ozon/mg DOC) im Zeitraum der Probenahme zurückgeführt wurde [28]. Die **Nachbehandlung** mittels Wirbelbett hatte in diesem Fall keinen Einfluss und führte nicht zu einer Reduktion des Effektes.

Die Ermittlung der chronischen Toxizität auf die neuseeländische Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum* mit den Proben aus der Pilotanlage in Eriskirch zeigten einen deutlichen reproduktionstoxischen Effekt nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser. Die Ozonbehandlung war hier nicht in der Lage den Effekt zu reduzieren. Auch die **Nachbehandlung** mittels Sandfilter sowie granulierter Aktivkohle führte in diesem Fall nicht zu einer Reduktion des Effektes.

Bei den Untersuchungen mit dem Bachflohkrebs *Gammarus fossarum* an den Standorten Regensdorf sowie Lausanne konnte eine Reduktion der Fraßaktivität nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser ermittelt werden. Dagegen lag die Fraßaktivität im ozoniertem Abwasser an beiden Standorten wieder auf Kontrollniveau, was auf eine erfolgreiche Eliminierung des Effektes durch die Ozonbehandlung hinweist.

3.5.2 On-site In-vivo-Versuche

Die Ergebnisse der In-vivo-Versuche, die on-site in einem Durchflusssystem durchgeführt wurden, sind in Tabelle 19 zusammengefasst. Die Ermittlung von chronischer Toxizität auf *Lemna minor* bestätigen die Befunde der Laborversuche. An der Kläranlage in Regensdorf führte die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser zu einem schwach toxischen Effekt. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung sowie die Nachbehandlung mittels Sandfiltration führten hier nicht zu einer Elimination des beobachteten Effektes. Im Gegensatz dazu konnte an der Kläranlage in Neuss kein toxischer Effekt nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser bzw. dem Ablauf der Ozonung festgestellt werden.

Tabelle 19: Übersicht über die Ergebnisse der on-site In-vivo Versuche für den Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (NK) im Vergleich zur Kontrolle (Δ Kontrolle) und für den Ablauf der Ozonung im Vergleich zum Ablauf der konventionellen Abwasseraufbereitung (Δ NK). Grün = keine signifikante Veränderung; Rot = signifikante Veränderung. N= Anzahl der Versuche.

In-vivo-Testverfahren	Ablauf NK (Δ Kontrolle)	N	Nach Ozonung (Δ NK)	N	Standorte	Ref.
Effekt auf Pflanzen						
<i>Lemnar minor</i>	schwach toxisch	1	→ keine Veränderung	1	Regensdorf	[93]
<i>Lemnar minor</i>	nicht toxisch	1	weiterhin nicht toxisch	1	Neuss	[96]
Effekte auf aquatische Invertebraten						
Chronische Toxizität (<i>C. riparius</i>)	nicht toxisch	2	weiterhin nicht toxisch	2	Regensdorf, Neuss	[93, 96]
Chronische Toxizität (<i>L. variegatus</i>)	nicht toxisch	8	↑ reduzierte Biomasse (6 von 8) weiterhin nicht toxisch (2 von 8)	8	Regensdorf, Neuss, Lausanne, Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg, Darmstadt	[7, 93, 94, 96]
Chronische Toxizität (<i>D. magna</i>)	leicht erhöhte Mortalität	1	→ keine Veränderung	1	Regensdorf	[93]
Chronische Toxizität (<i>P. antipodarum</i>)	erhöhte Reproduktion	7	↓ Reduktion der Reproduktion	7	Regensdorf, Neuss, Bad Sassendorf, Schwerte, Duisburg, Darmstadt	[7, 91, 93, 96]
Chronische Toxizität (<i>G. fossarum</i>)	→kein Einfluss auf die Fraßaktivität	1	→ kein Einfluss auf die Fraßaktivität	1	Basel	[89]
Chronische Toxizität (<i>G. fossarum</i>)	erhöhte Mortalität	1	↓ Mortalität auf Kontrollniveau	1	Darmstadt	[91]
Effekte auf Fische						
Fish early life stage (<i>O. mykiss</i>)	niedriger Schlupferfolg erhöhte Koagulation der Eier erhöhter Vitellogenin Gehalt	1	↓ reduzierter Vitellogenin Gehalt ↑ Anstieg der Mortalität ↑ reduzierte Biomasse der Fische ↑ reduzierte Länge der Fische ↑ verspäteter Schlupf der Fische	1	Regensdorf	[95]
Fish early life stage (<i>O. mykiss</i>)	niedriger Schlupferfolg erhöhte Koagulation der Eier	1	↑ Anstieg der Mortalität ↑ verspäteter Schlupf der Fische ↑ erhöhte DNA-Schäden	1	Neuss	[19]
Fish early life stage (<i>O. mykiss</i>)	niedriger Schlupferfolg erhöhte Koagulation der Eier reduzierte Länge der Fische reduzierte Biomasse der Fische erhöhter Vitellogenin Gehalt	2	↓reduzierter Vitellogenin Gehalt ↓ reduzierte Mortalität ↓ Biomasse auf Kontrollniveau ↓ Länge auf Kontrollniveau	2	Basel, Lausanne	[89]

An den beiden Standorten wurden zusätzlich auch Untersuchungen zur Ermittlung der chronischen Toxizität bei der Zuckmücke *Chironomus riparius* durchgeführt. In beiden Fällen konnte kein Effekt der konventionellen Abwasserbehandlung sowie der Ozonbehandlung festgestellt werden.

Die Ermittlung der chronischen Toxizität beim Glanzwurm *Lumbriculus variegatus* ergab an sieben Standorten ein identisches Bild und ist somit sehr reproduzierbar. Die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser führte zu keinen toxischen Effekten, jedoch trat nach Exposition gegenüber ozonbehandeltem Abwasser in sechs von acht Versuchen eine signifikant reduzierte Biomasse der Würmer im Vergleich zur konventionellen Abwasserbehandlung auf. Dieser Effekt wird mit der Entstehung von toxischen oxidativen Transformationsprodukten in Verbindung gebracht. In allen Fällen erwiesen sich die eingesetzten **Nachbehandlungen** als erfolgreiche Barriere und erhöhten die Biomasse der Würmer wieder auf Kontrollniveau.

Die Ermittlung der chronischen Toxizität bei *Daphnia magna* am Standort Regensdorf ergab keinen toxischen Effekt auf die Reproduktionsleistung des Wasserfloh. Jedoch war nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser eine leichte Erhöhung der Mortalität zu verzeichnen. Die Ozonbehandlung alleine führte nicht zu einer Elimination des Effekts, aber in Kombination mit einem **nachgeschalteten Sandfilter** lag die Mortalität wieder auf Kontrollniveau.

Die Untersuchungen mit der Zwergdeckelschnecke *Potamopyrgus antipodarum* ergab an sechs Standorten ein identisches Bild. Nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser war eine signifikante Erhöhung der Reproduktion zu verzeichnen. Der Anstieg der Reproduktion in diesem Modellorganismus wird mit der Exposition gegenüber estrogen-aktiven Substanzen in Verbindung gebracht. Dies wurde an zwei Standorten auch durch eine parallele Exposition gegenüber estrogen-aktiven Substanzen (17 α -Ethinylestradiol, Bisphenol A) verifiziert, die einen ähnlichen Anstieg der Reproduktion wie das konventionell gereinigte Abwasser verursachten [91, 93]. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung führte in allen Fällen zu einer Reduktion der Reproduktion, was auf die effektive Entfernung der Estrogenität durch die Ozonbehandlung (siehe 3.4) zurückgeführt wird.

In einer on-site-Untersuchung mit dem Bachflohkrebs *Gammarus fossarum* am Standort Basel konnten die positiven Befunde der In-vivo-Laborversuche nicht bestätigt werden (siehe 3.5.1), da es hier nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser nicht zu einer Reduktion der Fraßaktivität kam. In einer weiteren on-site-Studie mit *G. fossarum* an der Pilotanlage in Darmstadt führte die Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser zu einer erhöhten Mortalität der Tiere. Die nachgeschaltete Ozonbehandlung reduzierte den Effekt und senkte die Mortalitätsraten wieder auf Kontrollniveau.

Die Untersuchungen zu letalen und sub-letalen Effekten auf die frühen Entwicklungsstadien der Regenbogenforelle *Oncorhynchus mykiss* (FELST) zeigten ein konträres Bild an den verschiedenen Standorten. Dennoch gibt es auch übereinstimmende Ergebnisse bei allen Untersuchungen. So konnte über den Vitellogenin-Gehalt der Fische als Biomarker für die Exposition gegenüber estrogen-aktiven Substanzen gezeigt werden, dass die Ozonbehandlung signifikant den Vitellogenin-Gehalt im Vergleich zur konventionellen Abwasserbehandlung reduzierte. Dies ist neben der reduzierten Reproduktion von *P. antipodarum* im ozoniertem Abwasser ein weiterer Nachweis, dass die Ozonbehandlung durch die effektive Entfernung von Estrogenität (siehe 3.4) In-vivo-Effekte von estrogen-aktiven Substanzen signifikant reduziert. Jedoch wurden an den Standorten **Regensdorf** und **Neuss** auch **negative Effekte von ozonbehandeltem Abwasser** nachgewiesen. Während es im konventionell behandeltem Abwasser generell zu einem niedrigeren Schlupferfolg der Fische sowie zu einer erhöhten Koagulation der Eier kam, war bei beiden Untersuchungen im ozoniertem Abwasser ein verspäteter Schlupferfolg sowie ein Anstieg der Mortalität gegenüber dem konventionell gereinigtem Abwasser zu beobachten. Darüber hinaus reduzierte die Ozonbehandlung in Regensdorf die Länge und Biomasse der Fische. Analog zu den beobachteten Effekten auf *L. variegatus* wurde auch hier der Anstieg der Toxizität nach der Ozonbehandlung mit der Entstehung von Oxidationsprodukten in Verbindung gebracht [19, 95]. Am Standort Neuss konnten zusätzlich durch die Entnahme von Blutproben erhöhte DNA-Schäden in den Fischen nach einer Ozonbehandlung nachgewiesen werden, was auf mutagene Effekte des ozonbehandelten Abwassers hinweist. Dieser Befund deckt sich gut mit den In-vitro-Ergebnissen aus dem Ames-Assay mit dem Stamm YG7108 sowie ähnlichen Befunden bei Untersuchungen mit der Dreikantmuschel *Dreissena polymorpha* [96]. Die **Nachbehandlung** mittels Sandfiltration erwies sich auch hier als gute Barriere für oxidative Transformationsprodukte und reduzierte die nach der Ozonbehandlung aufgetretenen negativen Effekte wieder auf das Niveau der konventionellen Abwasserbehandlung.

Im Gegensatz dazu zeigen Untersuchungen an den Kläranlagen **Lausanne** und **Basel** keine negativen Effekte der Ozonbehandlung, sondern durchweg positive Effekte auf die frühen Entwicklungsstadien der Regenbogenforelle. Fische, die gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser exponiert waren, wiesen neben dem niedrigeren Schlupferfolg sowie einer erhöhten Koagulation der Eier auch eine signifikant reduzierte Länge sowie Biomasse auf. Die Ozonbehandlung reduzierte die Effekte des konventionell gereinigtem Abwassers und führte durchweg zu einer Reduktion statt zu einem Anstieg der Toxizität.

3.6 Effekte der eingesetzten Nachbehandlungen

Im Rahmen der Pilotprojekte wurde eine Vielzahl von verschiedenen Nachbehandlungen untersucht. Neben Sandfiltration und Aktivkohle kamen als weitere Alternativen die Nachbehandlung mittels Wirbelbett, Schönungsteich sowie einem biologischen Filter (Blähton) zum Einsatz. Für die In-vitro-Effekte hat die Nachbehandlung in der Mehrzahl der Fälle keinen zusätzlichen Ein-

fluss auf die Entfernung (siehe Tabelle 16). So ist unabhängig von der Art der Nachbehandlung kein Einfluss auf die Entfernung von agonistischen endokrinen Effekten, die Anti-Androgenität, die Marker für Xenobiotika-Metabolisierung, Herbizide und Insektizide sowie für die unspezifische Toxizität zu verzeichnen. Jedoch haben die Nachbehandlungen einen deutlichen Einfluss auf die Entfernung von Mutagenität sowie Anti-Estrogenität. Hier unterscheiden sich aber die Ergebnisse, so dass eine abschließende Bewertung basierend auf der derzeitigen Datenlage nicht möglich ist. Bezüglich der Entfernung der als Folge der Ozonung gebildeten mutagenen Effekte im Ames Assay mit dem Stamm YG7108 scheinen sowohl der Sandfilter sowie die Aktivkohlebehandlung effiziente Barriere darzustellen. In der Pilotanlage auf der KA Eriskirch führte der Sandfilter zu einer stärkeren Abnahme der Mutagenität als der GAK-Filter. Der biologische Filter (Blähton) an der Pilotanlage in Darmstadt hatte einen deutlich geringeren Effekt auf die Entfernung als der GAK-Filter (siehe Abbildung 19).

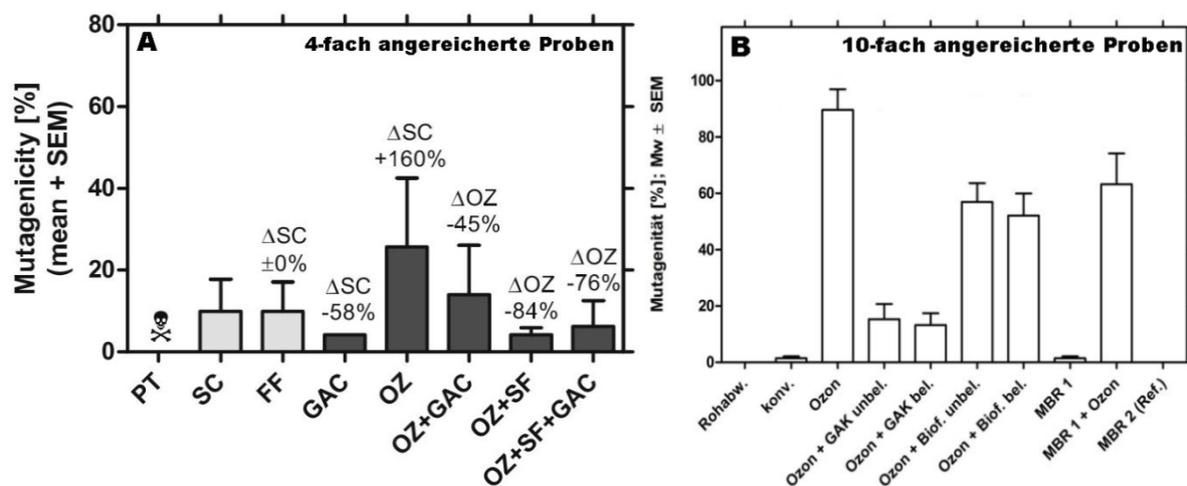


Abbildung 19: Ergebnisse des Ames-Assays mit dem Stamm YG7108 an der Pilotanlage in Eriskirch (A) sowie an der Pilotanlage in Darmstadt (B). Bezeichnungen in A: PT = Zulauf; SC = konventionelle Abwasseraufbereitung; FF = Flockungsfilter; GAC = granuliert Aktivkohle; OZ = Ozonierung; SF = Sandfiltration. Bezeichnung in B: konv. = konventionelle Abwasseraufbereitung, GAK = granuliert Aktivkohle, Biof. = Biofilter (Blähton); MBR = Membranbioreaktor (verändert nach [18] und [90]).

Bezüglich der Entfernung von Anti-Estrogenität zeigen die Ergebnisse der verschiedenen Pilotprojekte ein konträres Bild, so dass keine generelle Aussage über den Einfluss der Nachbehandlungen getätigt werden kann (siehe Tabelle 20).

Tabelle 20: Einfluss einer Nachbehandlung mittels Sandfilter sowie granulierter Aktivkohle auf die Entfernung von Anti-Estrogenität an den unterschiedlichen Standorten.

	Sandfilter	Aktivkohlebehandlung	Ref.
Reduktion der Anti-Estrogenität	Regensdorf, Eriskirch	Eriskirch	[18, 87]
Anstieg der Anti-Estrogenität	Neuss	Darmstadt	[87, 91]

In den In-vivo Laborversuche ist in den meisten Fällen im Ablauf der Ozonbehandlung kein toxischer Effekt mehr detektierbar (siehe Tabelle 18). Dementsprechend kann anhand dieser Ergebnisse auch keine Aussage über die Effektivität der jeweiligen Nachbehandlungen getätigt werden. Jedoch zeigten einzelne Proben der Abflüsse der Ozonbehandlung im Algenwachstumshemmtest in den Versuchen mit *Lemna minor* sowie in den Experimenten mit *P. antipodarum* am Standort Eriskirch noch toxische Effekte. In keiner der Anlagen verringerten die eingesetzten Nachbehandlungen (Sandfilter, Aktivkohlebehandlung, Wirbelbett, Schönungsteich) diese vereinzelt aufgetretenen toxischen Effekte.

In den on-site In-vivo Versuchen ist auch in den meisten Fällen im Ablauf der Ozonbehandlung kein toxischer Effekt mehr detektierbar (siehe Tabelle 19). Dementsprechend kann auch hier anhand dieser Ergebnisse keine Aussage über die Effektivität der jeweiligen Nachbehandlungen getätigt werden. In dem Versuch mit *D. magna* am Standort Regensdorf trat eine leichte erhöhte Mortalität im konventionell gereinigten sowie ozonbehandelten Abwasser auf. Hier reduzierte die Nachbehandlung mittels Sandfiltration den Effekt wieder auf Kontrollniveau. In den Versuchen mit *L. variegatus* kam es in sechs von acht Fällen zu einer reduzierten Biomasse in den Abflüssen der Ozonbehandlung im Vergleich zu den Abflüssen der konventionellen Abwasseraufbereitung. Die Nachbehandlung mittels Sandfiltration, Aktivkohlebehandlung sowie der Schönungsteich in Bad Sassendorf reduzierten den Effekt wieder auf das Niveau der Abflüsse der konventionellen Abwasseraufbereitung. Im *Fish early life stage* Test wurde an den Standorten Regensdorf und Neuss ein Anstieg der Mortalität, ein verspäteter Schlupf der Fische, eine reduzierte Länge und Biomasse der Fische sowie erhöhte DNA-Schäden im Zuge der Ozonbehandlung nachgewiesen. In beiden Fällen erwies sich die Nachbehandlung mittels Sandfiltration als sehr effektiv die beobachteten Effekte wieder auf das Niveau der konventionellen Abwasseraufbereitung zu reduzieren.

3.7 Methoden zur Bewertung von ökologischen Effekten einer Abwassereinleitung

Die Kontamination mit Chemikalien wird als ein bedeutender Stressor für den ökologischen Zustand der Gewässer angesehen [123, 136, 137]. Kommunale Abwassereinleitung ist eine wichtige Punktquelle für organische Chemikalien, und zahlreiche Studien zeigen negative Effekte einer Abwassereinleitung für den ökologischen Zustand des aufnehmenden Gewässers. Neben den bereits beschriebenen Vorkommen von erhöhten Intersexraten bei Fischen in Flussabschnitten unterhalb einer Kläranlage [105, 106], ist eine generelle Abnahme der Biodiversität, insbesondere von sehr sensitiven Arten (z.B. Eintagsfliegen), sowie die Beeinträchtigung von wichtigen Funktionen des Ökosystems zu verzeichnen [138-140]. Dennoch ist eine klare Abgrenzung von Effekten einer Abwassereinleitung von anderen diffusen Schadstoffquellen („Run-off“ von landwirtschaftlichen und urbanen Flächen) sowie weiteren Stressoren (z.B. Zerstörung des natürlichen Lebensraums, invasive Arten, steigende Temperaturen) schwierig. So ist zum Beispiel ein negativer Effekt von Abwassereinleitung für ein Gewässer, das schon einen schlechten ökologi-

schen Zustand oberhalb der Kläranlage aufweist (z.B. urbane Fließgewässer), schwer nachweisbar [141]. Hier wird es entsprechend auch schwierig, positive Effekte einer erweiterten Abwasseraufbereitung nachzuweisen.

Für die Bewertung von ökologischen Effekten einer Abwassereinleitung können diverse Methoden eingesetzt werden. Im Folgenden wird kurz exemplarisch auf angewendete Methoden sowie Ergebnisse zur Erfolgskontrolle nach Installation einer weiterführenden Abwasseraufbereitung eingegangen. Eine detaillierte Auflistung von den zu Verfügung stehenden Methoden befindet sich in einem ausführlichen Bericht des Schweizer Zentrums für angewandte Ökotoxikologie [142].

Der Einfluss einer Einleitung von Abwasser auf die Wasserqualität des aufnehmenden Gewässers kann im Prinzip nach der Entnahme von Proben oberhalb sowie unterhalb der Kläranlagen mit allen im Abschnitt 3.2 aufgeführten Biotests durchgeführt werden. Hier erweisen sich aber vor allem die In-vivo-Testverfahren zumeist als nicht sensitiv genug um Effekte abzubilden. Dagegen sind In-vitro-Testverfahren nach Anreicherung der Gewässerproben in der Lage Effekte anzuzeigen. Hier werden vor allem die Hefe-basierten Testsystem für endokrine Effekte sowie der kombinierte Algentest für die orientierende Beurteilung von abwasserbelastenden Gewässern empfohlen [143]. Darüber hinaus finden **In-situ-Untersuchungen** häufig Anwendung, um ökologische Effekte einer Abwassereinleitung zu untersuchen. Dafür werden Modellorganismen in einem Käfig ins Gewässer eingesetzt sowie in Bypässen gegenüber Flusswasser exponiert. Hierdurch konnte in einer Studie am Standort Regensdorf ein positiver Effekt nach der Implementierung einer Ozonbehandlung nachgewiesen werden. Analog zur beobachteten Reduktion der Fraßaktivität von *Gammarus fossarum* in konventionell gereinigtem Abwasser in den Laborversuchen (3.5.1), konnte auch ein ähnlicher Effekt mittels In-situ-Untersuchungen unterhalb von Kläranlageneinleitern nachgewiesen werden [125, 140]. Nach der Inbetriebnahme der Ozonbehandlung mit einer nachgeschalteten Sandfiltration stiegen die Fraßaktivität der Tiere unterhalb der Kläranlage wieder auf das Niveau der oberhalb exponierten Tiere [125]. Eine weitere Methode zur Erfassung von ökologischen Effekten einer Abwassereinleitung ist die Beurteilung der Wasserqualität anhand von **Bewertungsindizes** (z.B. Saprobien-Index, SPEAR-Index). Hierbei werden die Lebensgemeinschaften oberhalb sowie unterhalb der Kläranlage analysiert und verglichen. Dies bezüglich konnte ebenfalls in einer Studie am Standort Regensdorf ein positiver Effekt nach der Implementierung einer Ozonbehandlung nachgewiesen werden. Vor der Inbetriebnahme der Ozonbehandlung wurde der ökologische Zustand des Gewässers, basierend auf dem **SPEAR-Index**, unterhalb der Kläranlage als „schlecht“ eingestuft. Nach der Inbetriebnahme der Ozonbehandlung stieg der SPEAR-Index, und die Bewertung des ökologischen Zustands wurde auf „moderat belastet“ angehoben [144]. Dennoch müssen weitere Untersuchungen diese positiven Befunde bestätigen, bevor eine abschließende Bewertung über die Effektivität einer erweiterten Abwasseraufbereitung getroffen werden kann. Darüber hinaus ist für einen nachhaltigen Ge-

wässerschutz die Reduktion weiterer Emissionsquellen von Spurenstoffen neben der Einleitung von Abwasser elementar, da vor allem im Sommer bei Niedrigwasser Pestizideinträge ein Risiko für die Wasserqualität darstellen [145]. Dabei können diese Einträge mit dem Oberflächenabfluss sowohl aus landwirtschaftlichen als auch aus urbanen Flächen erfolgen [146].

Die im Projekt DemO₃AC durchgeführten Untersuchungen des derzeitigen ökologischen Gewässerzustands der Wurm oberhalb und unterhalb der Einleitung der KA Aachen-Soers zeigte, dass der Gewässerzustand gemäß einer Bewertung nach Wasserrahmenrichtlinie (u.a. Saprobielle Belastung, Ephemeroptera-/Plecoptera-/Trichoptera-Taxa, und Fauna Index) deutlich beeinträchtigt ist¹⁵. Da als Ursache v.a. morphologische Aspekte und die Nährstoffbelastung genannt wurden, wird es vermutlich schwierig eine Verbesserung des Gewässerzustandes nach WRRL durch die Einführung einer Spurenstoffelimination nachweisen zu können. Der SPEAR-Index für Pestizide deutete auf einen möglichen negativen Einfluss der Einleitung der Kläranlage hin. Hier bleibt aber abzuwarten, ob die Einführung der Ozonung für diesen Parameter zu einer Verbesserung führt.

¹⁵ Vortrag DemO₃AC Symposium, 26.01.2017 (Bericht noch unveröffentlicht)

3.8 Zusammenfassung der In-vitro-/In-vivo-Befunde

Eine Zusammenfassung der In-vitro-Befunde ist in Abbildung 20 dargestellt. Basierend auf den Ergebnissen der verschiedenen Pilotprojekte können folgenden Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Die Ozonbehandlung entfernt sehr effektiv agonistische endokrine Effekte. Im Fall der Estrogenität ermöglicht die Implementierung einer Ozonbehandlung die Einhaltung der vorgeschlagenen EQS-Werte.
- Die Elimination von antagonistischen endokrinen Effekten ist noch unzureichend untersucht. Basierend auf den vorliegenden Daten eliminiert die Ozonbehandlung effektiv die Anti-Androgenität. Dagegen zeigen mehrere Studien einen Anstieg von Anti-Estrogenität mit einer Zunahme bei höheren Ozondosen.
- Untersuchungen zu weiteren In-vitro-Endpunkten zeigen, dass die Ozonbehandlung neben EDCs auch andere biologisch aktive Substanzen effektiv entfernt. So ergaben die Untersuchungen für den Herbizid-Marker, den Insektizid-Marker sowie für Rezeptoren der Xenobiotika-Metabolisierung durchweg eine Reduktion der biologischen Effekte durch die Ozonbehandlung.
- Die unspezifische Toxizität wird bereits sehr effektiv durch die konventionelle Abwasserbehandlung abgebaut. Die geringe verbleibende unspezifische Toxizität wird durch die Ozonbehandlung deutlich weiter reduziert.
- Genotoxizität kann in konventionell gereinigtem Abwasser mittels UmuC-Assay nur bei sehr hohen Anreicherungsfaktoren nachgewiesen werden. Die Ozonbehandlung erwies sich als sehr effektiv die Genotoxizität zu eliminieren.
- Die durchgeführten Untersuchungen zur Messung von Mutagenität mittels Ames-Assay zeigen, dass konventionell gereinigtes Abwasser keine mutagenen Effekte induziert. Untersuchungen mit den Standardstämmen TA98 und TA100 zeigen keine oder nur sporadisch auftretende mutagene Effekte nach der Ozonbehandlung. Dagegen ergaben Untersuchungen mit dem Stamm YG7108 einen deutlichen Anstieg der Mutagenität nach der Ozonbehandlung, der mit zunehmender Ozondosis steigt.

	Ozon	Ozon + SF	Ozon + AK
Endokrine Endpunkte – Agonistische Wirkungen			
Estrogenität	↓	→	→
Androgenität	↓	→	→
Glukokortikoid-Aktivität	↓	→	→
Progesteron-Aktivität	↓	→	→
Endokrine Endpunkte- Antagonistische Wirkungen			
Anti-Estrogenität	↑	↓*	↓*
Anti- Androgenität	↓	→	→
Xenobiotika Metabolisierung			
AhR Aktivität	↓	→	
PPAR Aktivität	↓	→	→
Herbizid-Marker			
Photosynthese-Inhibition (Alge)	↓	→	→
Insektizid-Marker			
AChEsterase-Inhibition	↓	→	→
Nicht spezifische Toxizität			
Mikrotox	↓	→	
Wachstumsinhibition (Alge)	↓	→	→
Genotoxizität			
UmuC Assay	↓	→	→
Mutagenität			
Ames TA 98	→	→	→
Ames TA 100	→	→	→
Ames YG7108	↑	↓*	↓*

Abbildung 20: Übersicht über die In-vitro-Befunde. ↓ = Reduktion; ↑ = Anstieg; → = unverändert; grün = Reduktion des Effektes im Vergleich zur konventionellen Abwasserbehandlung; Rot = Anstieg des Effektes im Vergleich zur konventionellen Klärung; Gelb = Wert liegt immer noch über dem Wert der konventionellen Abwasserbehandlung; grau = unverändert kein Effekt; ★ Wissenslücke (geringe Datenlage); SF = Sandfiltration; AK = granulierte Aktivkohle.

Basierend auf den betrachteten In-vivo-Ergebnissen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Aufgrund der sehr effektiven Entfernung von Toxizität durch die konventionelle Abwasserbehandlung erweisen sich In-vivo-Testverfahren, die akute Toxizität untersuchen, oft als zu wenig sensitiv, um die Verringerung ökotoxikologischer Effekte durch weitergehende Abwasseraufbereitungstechnologien zu untersuchen.
- Auch eine Vielzahl von In-vivo-Testverfahren, die chronische Toxizität untersuchen, zeigen nur geringe oder keine ökotoxikologischen Effekte nach Exposition gegenüber konventionell gereinigtem Abwasser, so dass eine Bewertung von einer erweiterten Abwasseraufbereitung mit Hilfe dieser Testverfahren nur begrenzt möglich ist.

- In einigen In-vivo-Laborversuchen (*L. minor*, *P. antipodarum*) war die Ozonbehandlung nicht in der Lage die Toxizität des konventionell gereinigten Abwassers zu reduzieren. Diese Befunde zeigen, dass eine Ozonbehandlung trotz guter Elimination von Indikatormolekülen (>80%) nicht zwangsläufig alle toxischen Effekte eliminiert.
- Analog zu den In-vitro-Befunden zeigen einige der durchgeführten In-vivo-Laborversuche sowie on-site Versuche eine deutliche Reduktion von toxischen Effekten durch die Ozonbehandlung (*G. fossarum*, Reproduktionstest mit *C. dubia*, FELST an den Standorten Lausanne und Basel)
- Mittels Biomarker im FELST sowie den on-site Versuchen mit *P. antipodarum* konnte gezeigt werden, dass die gute Entfernung von Estrogenität durch die Ozonbehandlung auch In-vivo-Effekte von estrogen-aktiven Substanzen signifikant reduziert.
- Neben der Reduktion von toxischen Effekten durch die Ozonbehandlung, konnte in einigen Testverfahren auch ein Anstieg der Toxizität durch die Ozonbehandlung beobachtet werden (reduzierte Biomasse bei *L. variegatus*, FELST an den Standorten Regensdorf und Neuss). Diese Effekte werden vermutlich durch toxische oxidative Transformationsprodukte verursacht. Die eingesetzten Nachbehandlungen erwiesen sich als gute Barriere um die negativen Effekte wieder zu reduzieren.

Basierend auf den In-vitro-/In-vivo-Untersuchungen können folgende allgemeine Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Obwohl eine Vielzahl der Testverfahren eine Reduktion der Toxizität durch die Ozonbehandlung zeigen, ist, basierend auf dem Anstieg der Mutagenität im Ames-Assay sowie dem Anstieg der Toxizität in einigen In-vivo-Untersuchungen, die Implementierung einer Nachbehandlung zu empfehlen.
- Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse zum Einfluss der verschiedenen Nachbehandlungen (Sandfiltration, Aktivkohle, Schönungsteich, Wirbelbett, Blähton), kann auf Basis der bisherigen ökotoxikologischen Daten keine allgemeine Empfehlung für eine bestimmte Art von Nachbehandlung gegeben werden. Deshalb sind weitere Messungen zur Leistungsfähigkeit der verschiedenen Nachbehandlungen wünschenswert.

Kapitel 4:

Zusammenfassung und Empfehlungen

4.1 Verfahrenstechnische Auslegung der Ozonung

Grundsätzlich wird empfohlen vor der Planung einer Ozonungsanlage abzuklären, ob eine Ozonung überhaupt für das entsprechende Klärwerk geeignet ist. Das detaillierte Vorgehen kann der Vernehmlassung „Abklärung Verfahrenseignung Ozonung“ [47] des Verbands der Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) entnommen werden.

Zur Dimensionierung und Auslegung großtechnischer Ozonungsstufen zur Behandlung von kommunalem Abwasser zur Spurenstoffelimination sollte der Leitfaden des Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe.NRW „Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination“ [46] herangezogen werden. Seitens der VSA gibt es zudem weitere relevante Veröffentlichungen, die bei der Ozonierung von Abwasser berücksichtigt werden sollten:

- Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination [48]
- Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Ozon bzw. Sauerstoff auf Kläranlagen [49, 50]
- Zu behandelnde Abwassermenge und Redundanz von Reinigungsstufen zur Entfernung von Mikroverunreinigungen [51]

Während es in der Schweiz aufgrund der geänderten Gesetzeslage Vorgaben für die zu erzielende Spurenstoffelimination (80% Elimination bzgl. Kläranlagenzulauf für verschiedene Kombinationen von 12 festgelegten Spurenstoffen) sowie Empfehlungen zu der Auslegungswassermenge (Vollstrom) gibt [51], existieren für Deutschland bisher keine festen Vorgaben. Dazu sei angemerkt, dass derzeit auf Bundesebene Bemühungen zur Verabschiedung einer gemeinsam von Bund, Ländern sowie Akteuren aus Industrie, Zivilgesellschaft und Wasserwirtschaft getragenen Strategie zum Schutz der Gewässer vor Spurenstoffen laufen. Auch nachgeschaltete Maßnahmen zur Spurenstoffentfernung auf kommunalen Kläranlagen sind Gegenstand der Diskussion geeigneter Maßnahmen¹⁶.

Eine pauschale Empfehlung für einen spezifischen Ozoneintrag oder die Auslegungswassermenge kann nicht gegeben werden, da diese abhängig von der Zielsetzung der Spurenstoffelimination ist (emissions- oder immissionsorientiert) und mit den lokalen Behörden abgestimmt werden muss. Regelmäßig wird ein spezifischer Ozoneintrag zwischen 0,6-0,8 mg O₃/mg DOC

¹⁶ <http://www.bmub.bund.de/presse/pressemitteilungen/pm/artikel/spurenstoffstrategie-des-bundes/>

empfohlen, allerdings reichen beispielsweise auf der ARA Neugut bereits Dosierungen unter 0,5 mg O₃/mg DOC um das gesetzte Ziel zu erreichen.

Der für die Zielsetzung der Spurenstoffelimination notwendige spezifische Ozoneintrag sowie die dabei erforderliche Zeit bis zur vollständigen Ozonzehrung sollte mittels Laborversuchen ermittelt werden (z.B. [55]). Das notwendige Ozonreaktorvolumen kann anhand der Zeit für die vollständige Ozonzehrung bei dem notwendigen spezifischen Ozoneintrag in den Laborversuchen in Kombination mit der festgelegten Auslegungswassermenge ermittelt werden. Eine zusätzliche Absicherung und Optimierung des Reaktordesigns (z.B. zur Vermeidung von Totzonen, Kurzschlussströmungen, ...) kann mittels CFD-Simulationen erfolgen. Die derzeit kürzeste geplante HRT für großtechnische Anlagen sind 12 min (KA Aachen-Soers), allerdings bei verringerter spezifischer Ozondosis unter Spitzenlast.

Hinsichtlich der Sauerstoffversorgung (z.B. PSA-Anlagen, Flüssigsauerstoff), des Ozoneintrags (z.B. Diffusoren, Injektoren), der Ozonvernichtung (katalytisch, thermisch) sind keine relevanten Unterschiede bekannt, so dass die Wahl nach wirtschaftlichen und betrieblichen Aspekten erfolgen kann. In bisherigen großtechnischen Umsetzungen wird v.a. Flüssigsauerstoff eingesetzt.

Für die Prozesssteuerung der Ozonanlagen existieren verschiedene Konzepte. Die durchflussproportionale Ozondosierung bildet dabei die Basisvariante und sollte vorwiegend nur eingesetzt werden, falls nur geringe Änderungen der Wassermatrix (DOC, Nitrit, ...) zu erwarten sind und zeitweilige Über- bzw. Unterdosierungen als tolerabel angesehen werden. Bei kleinen Anlagen steht zudem der Aufwand einer aufwendigen Prozesssteuerung oft nicht im Verhältnis zu den möglichen Einsparungen im Betriebsaufwand. Durch eine frachtproportionale Ozondosierung können Über- bzw. Unterdosierungen weitestgehend vermieden werden. Zur DOC Onlinemessung sollte die spektralphotometrische Methode der thermischen Methode vorgezogen werden, da diese einen geringeren finanziellen und personellen Aufwand fordert. Liegt eine hinreichend gute Korrelation zwischen DOC und SAK₂₅₄ (SUVA) vor, kann auch eine SAK-frachtproportionale Steuerung in Betracht gezogen werden. Eine zusätzliche Nitrit-Onlinemessung wird empfohlen, falls Nitrit im Zulauf der Ozonung zu erwarten ist.

Der Messung des Δ SAK₂₅₄ wird durchgängig ein hohes Potential bei der Betriebsüberwachung zugeschrieben, weil damit Änderungen der Ozonzehrung durch Wasserqualitätsschwankungen erfasst werden können. Zudem kann das Δ SAK₂₅₄ zur Abschätzung der aktuellen Spurenstoffelimination verwendet werden. Daher wird die Messung des Δ SAK₂₅₄ zusätzlich zu einer periodischen Spurenstoffmessung seitens der VSA empfohlen [48]. Hinsichtlich der naheliegenden Regelung der Ozondosis auf den Δ SAK₂₅₄ ist zu entgegnen, dass bisher nur wenig Praxiserfahrung vorliegt.

Zur Betriebsüberwachung ist die Messung des SAK₂₅₄ im Zu- und Ablauf der Ozonungsstufe grundsätzlich zu empfehlen (online/offline). Wird eine online-Messung installiert, bietet sich

eine SAK_{prop} Steuerung (+ ggf. Nitritmessung im Zulauf), eine Regelung auf den $\Delta SA_{K_{254}}$ oder eine Kombination aus Steuerung/Regelung an.

4.2 Nachbehandlung

In den betrachteten Studien wurden zur Nachbehandlung meist Raumfilter mit konventionellem Filtermaterial (Sand, Anthrazit, Blähton, ...) oder mit granulierten Aktivkohle (GAK) eingesetzt. Insgesamt zeigte sich, dass durch GAK-Filter auch nach der weitestgehenden Erschöpfung der Adsorptionskapazität eine ähnliche oder sogar bessere Reinigungsleistung für konventionelle Parameter (DOC, CSB, ...) erzielt werden kann als in konventionellen Filtern. Hinsichtlich der Reduktion hygienischer Parameter (bis zu 0,5 log-Stufen für *Escherichia coli*, Enterokokken) ergaben sich keine relevanten Unterschiede zwischen Raumfiltern mit konventionellem Filtermaterial oder GAK. Das Transformationsprodukt NDMA konnte ebenfalls durch beide Filtertypen verringert werden, Tramadol-N-Oxid hingegen nur im GAK-Filter. Mit Ausnahme biologisch abbaubarer Spurenstoffe wie z.B. Ibuprofen, kann durch eine konventionelle, rein biologische Nachbehandlung wie Wirbelbett, Sand- oder Anthrazitfilter keine relevante Verbesserung der Gesamtelimination von Spurenstoffen erzielt werden. Ist eine höhere Ozondosierung nicht möglich (z.B. Bromatbildung) oder zielführend (z.B. geringe Reaktivität eines Spurenstoffs) kann eine zusätzliche Spurenstoffelimination durch eine Nachbehandlung mit Aktivkohle (PAK oder GAK) in Betracht gezogen werden. Der zusätzlich erzielbare Eliminationsgrad durch einen GAK-Filter ist jedoch u.a. abhängig von der spurenstoffspezifischen Adsorbierbarkeit, der eingesetzten Aktivkohle und den durchgesetzten Bettvolumina. Für sehr gute adsorbierbare Spurenstoffe wie z.B. Benzotriazol findet eine Adsorption im GAK auch bei längeren Standzeiten > 20.000 BV statt. Zur Gewährleistung der zu erzielenden Spurenstoffelimination muss die Aktivkohle jedoch regelmäßig ausgetauscht werden, wobei das Austauschintervall von der Zielsetzung (z.B. Einzelstoff oder Auswahl mehrerer Spurenstoffe) abhängig ist. Dabei ist zu beachten, dass im Dauerbetrieb von GAK-Filtern die Möglichkeit der Verdrängung bereits adsorbierter durch besser adsorbierbare Spurenstoffe besteht.

Eine eindeutige Aussage hinsichtlich eines langfristigen Vorteils von GAK-Filtern gegenüber konventionellen Filtern lässt aus den vorliegenden Daten nicht ableiten. Einerseits gleichen sich die Filter mit zunehmender Laufzeit hinsichtlich der CSB bzw. DOC-Abnahme an, andererseits wurde an zwei Standorten ein langfristiger Vorteil des GAK-Filters gegenüber einem parallel dazu betriebenen konventionellen Filter beobachtet. Jedoch ist zu berücksichtigen, dass der langfristige zusätzliche Effekt des GAK-Filters an einem anderen Standort mit dem gleichen Aktivkohle-Typ nicht bestätigt werden konnte. Auch aus den Ergebnissen mit toxikologischen Testverfahren lässt sich bisher keine eindeutige Aussage der möglicherweise langfristigen Vorteilhaftigkeit von GAK-Filtern ziehen, da Ergebnisse zur Mutagenität nur für wenige Standorte vorliegen und diese sich zudem widersprechen. Darüber hinaus liegen keine Betriebserfahrungen mit GAK-Standzeiten über 2 Jahre hinaus vor. Über für biologische Aktivkohlefilter (BAK) übliche Standzei-

ten von mehreren Jahren lassen sich daher keine Aussagen treffen. Dennoch kann sicher davon ausgegangen werden, dass ein BAK mindestens ein vergleichbares oder ggf. ein besseres Aufbereitungsergebnis hinsichtlich CSB/DOC als ein konventioneller Filter erzielen wird. Inwiefern diese beiden Parameter CSB und DOC als Indikatoren für die Leistungsfähigkeit von Filtern zur Nachbehandlung nach einer Ozonung, d.h. mit dem Ziel eine Verringerung toxikologischer Effekte zu erzielen, geeignet sind, lässt sich auf Basis der vorliegenden Daten nicht schlußfolgern.

4.3 Ökotoxikologische Testverfahren

Aus den Ergebnissen mit ökotoxikologischen Testverfahren lassen sich folgende Empfehlungen ableiten:

- In-vitro-Testverfahren mit angereicherten Proben zeigen eindeutige und reproduzierbare Ergebnisse für die untersuchten biologischen Endpunkte. Da sie im Vergleich zu In-vivo-Untersuchungen kostengünstiger und zeiteffizienter sind, eignen sie sich sehr gut, um die Leistungsfähigkeit von erweiterten Abwasseraufbereitungen zu untersuchen.
- Bei der Aufnahme von endokrinen Effekten sollten antagonistische Endpunkte integriert werden. Vor allem weitere Messungen zur Formation von Anti-Estrogenität während der Ozonbehandlung sowie der Elimination durch eine Nachbehandlung werden empfohlen.
- Für die Untersuchung von Mutagenität mittels Ames-Assay wird die Verwendung des Stammes YG7108 empfohlen, da er sich als sensitiver gegenüber oxidativen Transformationsprodukten zeigte.
- Einige der In-vivo-Testverfahren erweisen sich zur Bewertung von erweiterten Abwasseraufbereitungen nicht als sensitiv genug, wie z.B. Aufnahme von akuter Toxizität sowie die Ermittlung von chronischer Toxizität auf *Chironomus riparius*, und sind somit nicht für weitere Untersuchungen zu empfehlen.
- Von allen In-vivo-Testverfahren erweist sich der *Fish early life stage* Test mit Regenbogenforellen am empfindlichsten um sowohl die Verringerung von ökotoxikologischen Effekten sowie die potentielle Entstehung von Toxizität durch die Ozonbehandlung abzubilden. Jedoch sind sowohl die Kosten als auch der Aufwand für die Durchführung dieses Testverfahrens sehr hoch.

Referenzen

1. Klaer, K. *Pilotversuche Ozonung: Spurenstoffelimination und Desinfektion*. in *Symposium DemO3AC. Vorstellung der Ergebnisse der Phase 1a*. 2016. Aachen.
2. ArgeSpurenstoffeNRW, *Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Abschlussbericht zur Phase 2*. 2014, Landesamt für Natur, Umwelt und Verbraucherschutz Nordrhein-Westfalen (LANUV).
3. Grünebaum, T., et al. *Mikroschadstoffelimination mit Ozon: Beispiele für Kläranlagen*. in *2. Fachsymposium Mikroschadstoffe.NRW 2012*. 2012. Düsseldorf.
4. Grünebaum, T., et al., *Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen. Schlussbericht zur Phase 1*. 2011, Ministerium für Klimaschutz, Umwelt , Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV).
5. Grünebaum, T. *Elimination von Arzneimittelrückständen in kommunalen Kläranlagen*. in *Fachgespräch Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen*. 2011. Düsseldorf.
6. Jagemann, P. und S. Lyko. *Mess- und Betriebskonzepte beim großtechnischen Einsatz weitergehender Abwasserreinigungsverfahren. Fallbeispiel Ablaufozonung*. in *DWA/VDI-Tagung „Mess- und Regelungstechnik in abwassertechnischen Anlagen“*. 2011. Fulda.
7. Merkel, W. und T.C. Schmidt, *Schlussbericht zum Forschungsvorhaben „Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase 2“*. *Elimination von Arzneimitteln und organischen Spurenstoffen: Entwicklung von Konzeptionen und innovativen, kostengünstigen Reinigungsverfahren*. 2014, IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH: Mülheim.
8. KOM-M.NRW, *Steckbrief Bad Sassendorf*. 2013.
9. Jekel, M., et al., *Integration der Spurenstoffentfernung in Technologieansätze der 4. Reinigungsstufe bei Klärwerken (Abschlussbericht)*. 2016.
10. Jekel, M., et al., *ASKURIS - Anthropogene Spurenstoffe und Krankheitserreger im urbanen Wasserkreislauf: Bewertung, Barrieren und Risikokommunikation (Abschlussbericht)*. 2015.
11. Knopp, G., et al., *Elimination of micropollutants and transformation products from a wastewater treatment plant effluent through pilot scale ozonation followed by various activated carbon and biological filters*. *Water Research*, 2016. **100**: p. 580-592.
12. Knopp, G. und P. Cornel, *TransRisk - Charakterisierung, Kommunikation und Minimierung von Risiken durch neue Schadstoffe und Krankheitserreger im Wasserkreislauf, Teilprojekt 4 : Schlussbericht*. 2015.
13. Meier, J.F., et al., *Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der ZKA Detmold*. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2016. **63**(1).
14. Meier, J.F., et al., *Abschlussbericht. Pilotprojekt zur Mikroschadstoffelimination mittels Ozonung auf der ZKA Detmold*. 2014, Hydro-Ingenieure Planungsgesellschaft für Siedlungswasserwirtschaft mbH, Hochschule Ostwestfalen Lippe Labor für Siedlungswasserwirtschaft.
15. KOM-M.NRW, *Steckbrief Duisburg-Vierlinden*. 2013.
16. Tribskorn, R., et al., *Weitergehende Abwasserreinigung: Ein wirksames und bezahlbares Instrument zur Verminderung von Spurenstoffen und Keimen im Wasserkreislauf*. 2017.

17. Luddeke, F., et al., *Removal of total and antibiotic resistant bacteria in advanced wastewater treatment by ozonation in combination with different filtering techniques*. Water Res, 2015. **69**: p. 243-51.
18. Giebner, S., et al., *Effectivity of advanced wastewater treatment: reduction of in vitro endocrine activity and mutagenicity but not of in vivo reproductive toxicity*. Environmental Science and Pollution Research, 2016.
19. Magdeburg, A., et al., *Evaluating the efficiency of advanced wastewater treatment: Target analysis of organic contaminants and (geno-)toxicity assessment tell a different story*. Water Res, 2014. **50**: p. 35-47.
20. KOM-M.NRW, *Steckbrief Schwerte*. 2013.
21. Herbst, H. und C. Maus, *Spurenstoffelimination auf der Kläranlage Warburg. Machbarkeitsstudie*. 2013: Stadt Warburg.
22. KOM-M.NRW, *Steckbrief Warburg*. 2013.
23. Maus, C., *Planung, Bau und erste Ergebnisse der Inbetriebnahmephase. Ozonanlage Warburg*. 2016.
24. Schaar, H. und N. Kreuzinger, *KomOzon - Technische Umsetzung und Implementierung einer Ozonungsstufe für nach dem Stand der Technik gereinigtes kommunales Abwasser Heranführung an den Stand der Technik*. 2011.
25. Kreuzinger, N., et al., *KOMOZAK ENDBERICHT. Weitergehende Reinigung kommunaler Abwässer mit Ozon sowie Aktivkohle für die Entfernung organischer Spurenstoffe*. 2015.
26. Schaar, H., *Ozonung von Kläranlagenablauf zur weitergehenden Abwasserreinigung*, in *Fakultät für Bauingenieurwesen*. 2015, TU Wien: Wien.
27. Fux, C., et al., *Weitergehende Abwasserbehandlung durch Zugabe von Pulveraktivkohle und Ozonung auf der ARA Basel. Gesamtbericht*. 2014.
28. Fux, C., et al., *Ausbau der ARA Basel mit 4. Reinigungsstufe. Pilotstudie: Elimination Mikroverunreinigungen und ökotoxikologische Wirkungen*. Aqua & Gas, 2015. **7/8**: p. 10-16.
29. Huber, M.M., et al., *Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study*. Environmental Science and Technology, 2005. **39**(11): p. 4290-4299.
30. Böhler, M., et al. *Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT*. in *49. ESSENER TAGUNG für Wasser- und Abfallwirtschaft*. 2016. Messe Essen Ost.
31. Böhler, M., et al., *Berichterstattung - Ergänzende Untersuchungen zur Elimination von Mikroverunreinigungen auf der Ara Neugut*. 2013, Eawag: Dübendorf.
32. Fleiner, J., et al., *Ozonung ARA Neugut, Dübendorf. Grosstechnische Optimierung der Ozondosierung*. 2015, Eawag: Dübendorf.
33. Hubaux, N. und M. Schachtler, *Mehrstufiger Ozoneintrag - LOD Konzept. Reduzierung des Ozonverbrauchs bei gleichbleibender Elimination der Mikroverunreinigungen*. AQUA & GAS, 2016. **11**: p. 50 - 56.
34. Schachtler, M. und N. Hubaux, *Die erste Anlage der Schweiz zur Elimination von Mikroverunreinigungen. ARANEugut - erste grosstechnische Ozonung*. 2016, ARANEugut: Dübendorf.
35. Schachtler, M. und N. Hubaux, *Stabile Elimination der Spurenstoffe mit Ozon. Bedarfsgerechte Ozonproduktion mit BEAR. Zweistufige Oxidation mit LOD.*, in *48. Klärwertertagung*. 2016: Kanton Aargau.

36. Thomann, M. *Praxisbeispiel Ozonung – ARA Neugut*. in *VSA Tagung - Elimination von Mikroverunreinigungen*. 2015. Zürich.
37. Baggenstos, M., *ARA Reinach/Oberwynental Ozonung+Raumfiltration*. 2016, WABAG.
38. Leikam, K. und S. Huber, *Abwasserwerk Rosenbergsau. Strategie Zukunft - Behandlungsstufe für Mikroverunreinigungen. Pilotierung Ozonung*. 2015, Pöyry Schweiz AG.
39. Lausanne, V.d., *Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Aide à la conception des ouvrages*. 2011.
40. Margot, J., et al., *Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon?* *Science of the Total Environment*, 2013. **461**: p. 480-498.
41. Margot, J., et al., *Traitement des micropolluants dans les eaux usées – Rapport final sur les essais pilotes à la STEP de Vidy (Lausanne)*. 2011: Ed. Ville de Lausanne.
42. VSA, *Steckbrief Vidy-Lausanne*. 2012.
43. Abegglen, C., et al., *Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf*. 2009, Eawag: Dübendorf.
44. KOM-M.NRW, *Mikroschadstoffentfernung machbar? Wesentliche Inhalte einer Machbarkeitsstudie für Anlagen zur Mikroschadstoffelimination*. 2016.
45. Pinnekamp, J., M. Letzel, und L. Palmowski, *RiSKWa-Leitfaden. Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser. Ergebnisse des Querschnittsthemas „Abwassertechnik“*. 2015, Dechema e.V.: Frankfurt am Main.
46. KOM-M.NRW, *Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination. 2. überarbeitete und erweiterte Auflage*. 2016.
47. VSA, *Abklärung Verfahrenseignung Ozonung. Vernehmlassung*. 2016, VSA: VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen".
48. VSA, *Konzepte zur Überwachung der Reinigungsleistung von weitergehenden Verfahren zur Spurenstoffelimination*. 2016, VSA: VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen".
49. VSA, *Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Ozon auf Kläranlagen*. 2016, VSA: VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen".
50. VSA, *Sicherheitsaspekte zum Umgang mit Sauerstoff auf Kläranlagen*. 2016: VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen".
51. VSA, *Zu behandelnde Abwassermenge und Redundanz von Reinigungsstufen zur Entfernung von Mikroverunreinigungen. VSA-Empfehlung*. 2015, VSA-Plattform "Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen".
52. Abegglen, C. und H. Siegrist, *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. 2012, Bundesamt für Umwelt (BAFU): Bern.
53. DVGW, *Technische Regel - Arbeitsblatt W 625 (A). Anlagen zur Erzeugung und Dosierung von Ozon in der Trinkwasserversorgung*. 2015, DVGW: Bonn.
54. Maus, C., et al., *Hinweise zu Auslegung und Design von Ozonanlagen zur Mikroschadstoffelimination*. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2014. **61**(11).
55. Zappatini, A. und C. Götz, *Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon*. 2015, Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute: Zofingen. p. 36.

56. Wunderlin, P., et al., *Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon*. AQUA & GAS, 2015. **7/8**.
57. Benstöm, F., et al., *Umrüstung der Kölner BIOFOR-Flockungsfilter auf Spurenstoffelimination (AdOx Köln) – Abschlussbericht Phase 1, gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV)*. 2013.
58. Hilbrandt, I., *Spurenstoffelimination mittels Ozon im Labormaßstab unter Berücksichtigung der Wasserqualität sowie weiterer Einflussfaktoren*, in *Wasserreinigung*. 2016, TU Berlin.
59. Schachtler, M. und N. Hubaux, *BEAR: Innovative Regelstrategie der Ozonung - UV-Messtechnik für Regelung und Überwachung der Elimination von Mikroverunreinigungen*. AQUA & GAS, 2016. **5**: p. 84 - 93.
60. Stapf, M., U. Mieke, und M. Jekel, *Application of online UV absorption measurements for ozone process control in secondary effluent with variable nitrite concentration*. *Water Res*, 2016. **104**: p. 111-118.
61. Wert, E.C., F.L. Rosario-Ortiz, und S.A. Snyder, *Using ultraviolet absorbance and color to assess pharmaceutical oxidation during ozonation of wastewater*. *Environmental science & technology*, 2009. **43**: p. 4858-63.
62. von Sonntag, C. und U. von Gunten, *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment. From Basic Principles to Applications*. 2012: IWA Publishing.
63. Lee, Y., et al., *Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal wastewater effluents: Use of kinetic and water specific information*. *Environmental Science and Technology*, 2013. **47**(11): p. 5872-5881.
64. Benner, J., et al., *Ozonation of reverse osmosis concentrate: kinetics and efficiency of beta blocker oxidation*. *Water Res*, 2008. **42**(12): p. 3003-12.
65. Lee, Y., et al., *Prediction of micropollutant elimination during ozonation of a hospital wastewater effluent*. *Water Res*, 2014. **64**: p. 134-148.
66. Huber, M.M., et al., *Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes*. *Environ. Sci. Technol.*, 2003. **37**: p. 1016-1024.
67. Schindler Wildhaber, Y., et al., *Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone*. *Water Research*, 2015. **75**: p. 324-335.
68. Hollender, J., et al., *Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration*. *Environmental Science & Technology*, 2009. **43**(20): p. 7862–7869.
69. Mieke, U., *Wirksamkeit technischer Barrieren zur Entfernung von anthropogenen Spurenstoffen-Kläranlagen und Raumfilter*. 2010.
70. Lim, M.Y., et al., *Characterization of ozone disinfection of murine norovirus*. *Applied and Environmental Microbiology*, 2010. **76**(4): p. 1120-1124.
71. Gnirss, R., et al., *Abwasserdesinfektion. Verfahrensvergleich in Bezug auf Indikatororganismen*. *Korrespondenz Abwasser, Abfall*, 2015. **62**(3): p. 225-238.
72. Soltermann, F., et al., *Bromid im Abwasser - Bromatbildung bei der Ozonung - Einschätzung der zukünftigen Situation*. *Aqua & Gas*, 2016. **10**: p. 64-71.
73. Krauss, M., et al., *Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants*. *Water Research*, 2009. **43**(17): p. 4381-4391.

74. Prasse, C., et al., *Oxidation of the antiviral drug acyclovir and its biodegradation product carboxy-acyclovir with ozone: kinetics and identification of oxidation products*. Environ Sci Technol, 2012. **46**(4): p. 2169-78.
75. Schlüter-Vorberg, L., et al., *Toxification by Transformation in Conventional and Advanced Wastewater Treatment: The Antiviral Drug Acyclovir*. Environmental Science and Technology Letters, 2015. **2**(12): p. 342-346.
76. Loos, R., et al., *EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters*. Environ Pollut, 2009. **157**(2): p. 561-8.
77. Wittmer, I.K., et al., *Significance of urban and agricultural land use for biocide and pesticide dynamics in surface waters*. Water Res, 2010. **44**(9): p. 2850-62.
78. Loos, R., et al., *EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents*. Water Research, 2013. **47**(17): p. 6475-6487.
79. Richardson, S.D. und S.Y. Kimura, *Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues*. Anal Chem, 2016. **88**(1): p. 546-82.
80. Escher, B.I. und K. Fenner, *Recent advances in environmental risk assessment of transformation products*. Environ Sci Technol, 2011. **45**(9): p. 3835-47.
81. Boxall, A.B.A., et al., *When synthetic chemicals degrade in the environment*. Environmental Science & Technology, 2004. **38**(19): p. 368a-375a.
82. Cwiertny, D.M., et al., *Environmental Designer Drugs: When Transformation May Not Eliminate Risk*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(20): p. 11737-11745.
83. Silva, E., N. Rajapakse, und A. Kortenkamp, *Something from "nothing" - Eight weak estrogenic chemicals combined at concentrations below NOECs produce significant mixture effects*. Environmental Science & Technology, 2002. **36**(8): p. 1751-1756.
84. Backhaus, T. und M. Karlsson, *Screening level mixture risk assessment of pharmaceuticals in STP effluents*. Water Research, 2014. **49**: p. 157-165.
85. Brack, W., et al., *Towards the review of the European Union Water Framework management of chemical contamination in European surface water resources*. Sci Total Environ, 2016. **576**: p. 720-737.
86. Stamm, C., et al., *Unravelling the Impacts of Micropollutants in Aquatic Ecosystems*. 2016. **55**: p. 183-223.
87. Stalter, D., et al., *Ozonation and activated carbon treatment of sewage effluents: Removal of endocrine activity and cytotoxicity*. Water Research, 2011. **45**(3): p. 1015-1024.
88. Kienle, C., R. Kase, und I. Werner, *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, 2011.
89. Kienle, C., et al., *Evaluation der Ökotoxizität von Kläranlagenabwasser der ARA Basel mit Biotests vor und nach der Anwendung erweiterter Abwasserbehandlungsmethoden - Abschlussbericht März 2014*. 2013.
90. Kienle, C., et al., *Evaluation der Ökotoxizität von Kläranlagenabwasser der ARA Basel mit Biotests vor und nach der Anwendung erweiterter Abwasserbehandlungsmethoden - Folgeprojekt Abschlussbericht Dezember 2013*. 2013.
91. Schneider, I., et al., *TransRisk - Abschlussbericht-Teilprojekt 2 - Ökotoxikologie*. 2015.

92. Ternes, T.A., et al., *Integrated Evaluation Concept to Assess the Efficacy of Advanced Wastewater Treatment Processes for the Elimination of Micropollutants and Pathogens*. Environmental Science & Technology, 2016.
93. Magdeburg, A., D. Stalter, und J. Oehlmann, *Whole effluent toxicity assessment at a wastewater treatment plant upgraded with a full-scale post-ozonation using aquatic key species*. Chemosphere, 2012. **88**(8): p. 1008-1014.
94. Schlüter-Vorberg, L. und A. Coors, *TransRisk - Abschlussbericht - Teilprojekt 2- Risikocharakterisierung und Ökotoxikologie*. 2015.
95. Stalter, D., et al., *Toxication or detoxication? In vivo toxicity assessment of ozonation as advanced wastewater treatment with the rainbow trout*. Water Research, 2010. **44**(2): p. 439-448.
96. Stalter, D., A. Magdeburg, und J. Oehlmann, *Comparative toxicity assessment of ozone and activated carbon treated sewage effluents using an in vivo test battery*. Water Research, 2010. **44**(8): p. 2610-2620.
97. Prasse, C., et al., *Spoilt for choice: A critical review on the chemical and biological assessment of current wastewater treatment technologies*. Water Res, 2015. **87**: p. 237-270.
98. Escher, B.I., P.A. Neale, und F.D.L. Leusch, *Effect-based trigger values for in vitro bioassays: Reading across from existing water quality guideline values*. Water Research, 2015. **81**: p. 137-148.
99. Wagner, M., et al., *Deriving bio-equivalents from in vitro bioassays: Assessment of existing uncertainties and strategies to improve accuracy and reporting*. Environmental Toxicology and Chemistry, 2013. **32**(8): p. 1906-1917.
100. Zoeller, R.T., et al., *Endocrine-Disrupting Chemicals and Public Health Protection: A Statement of Principles from The Endocrine Society*. Endocrinology, 2012. **153**(9): p. 4097-4110.
101. Bergman, A., et al., *State of the Science of Endocrine Disrupting Chemicals 2012*. 2012, World Health Organization, United Nations Environment Programme.
102. Filer, D., et al., *Test driving ToxCast: endocrine profiling for 1858 chemicals included in phase II*. Current Opinion in Pharmacology, 2014. **19**: p. 145-152.
103. Wagner, M., et al., *Endocrine Disruption and In Vitro Ecotoxicology: Recent Advances and Approaches*. Adv Biochem Eng Biotechnol, 2017.
104. Kidd, K.A., et al., *Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007. **104**(21): p. 8897-8901.
105. Jobling, S., et al., *Widespread sexual disruption in wild fish*. Environmental Science & Technology, 1998. **32**(17): p. 2498-2506.
106. Tetreault, G.R., et al., *Intersex and reproductive impairment of wild fish exposed to multiple municipal wastewater discharges*. Aquatic Toxicology, 2011. **104**(3-4): p. 278-290.
107. Jobling, S., et al., *Statistical modeling suggests that antiandrogens in effluents from wastewater treatment works contribute to widespread sexual disruption in fish living in English rivers*. Environ Health Perspect, 2009. **117**(5): p. 797-802.
108. Niemuth, N.J. und R.D. Klaper, *Emerging wastewater contaminant metformin causes intersex and reduced fecundity in fish*. Chemosphere, 2015. **135**: p. 38-45.

109. Jarosova, B., et al., *Europe-wide survey of estrogenicity in wastewater treatment plant effluents: the need for the effect-based monitoring*. Environmental Science and Pollution Research, 2014. **21**(18): p. 10970-10982.
110. Runnalls, T.J., et al., *Pharmaceuticals in the Aquatic Environment: Steroids and Anti-Steroids as High Priorities for Research*. Human and Ecological Risk Assessment, 2010. **16**(6): p. 1318-1338.
111. Macikova, P., et al., *Endocrine Disrupting Compounds Affecting Corticosteroid Signaling Pathways in Czech and Swiss Waters: Potential Impact on Fish*. Environ Sci Technol, 2014.
112. Stavreva, D.A., et al., *Prevalent Glucocorticoid and Androgen Activity in US Water Sources*. Scientific Reports, 2012. **2**.
113. Kugathas, S., T.J. Runnalls, und J.P. Sumpter, *Metabolic and Reproductive Effects of Relatively Low Concentrations of Beclomethasone Dipropionate, a Synthetic Glucocorticoid, on Fathead Minnows*. Environmental Science & Technology, 2013. **47**(16): p. 9487-9495.
114. Leusch, F.D., et al., *Analysis of the sensitivity of in vitro bioassays for androgenic, progestagenic, glucocorticoid, thyroid and estrogenic activity: Suitability for drinking and environmental waters*. Environ Int, 2016.
115. Ezechiáš, M., et al., *Widely used pharmaceuticals present in the environment revealed as in vitro antagonists for human estrogen and androgen receptors*. Chemosphere, 2016. **152**: p. 284-291.
116. Hotchkiss, A.K., et al., *Fifteen years after "Wingspread" - Environmental endocrine disrupters and human and wildlife health: Where we are today and where we need to go*. Toxicological Sciences, 2008. **105**(2): p. 235-259.
117. Escher, B.I., et al., *Benchmarking Organic Micropollutants in Wastewater, Recycled Water and Drinking Water with In Vitro Bioassays*. Environmental Science & Technology, 2014. **48**(3): p. 1940-1956.
118. Omiecinski, C.J., et al., *Xenobiotic Metabolism, Disposition, and Regulation by Receptors: From Biochemical Phenomenon to Predictors of Major Toxicities*. Toxicological Sciences, 2011. **120**: p. S49-S75.
119. Escher, B.I., et al., *Toxic equivalent concentrations (TEQs) for baseline toxicity and specific modes of action as a tool to improve interpretation of ecotoxicity testing of environmental samples*. Journal of Environmental Monitoring, 2008. **10**(5): p. 612-621.
120. Escher, B.I., et al., *Monitoring of the ecotoxicological hazard potential by polar organic micropollutants in sewage treatment plants and surface waters using a mode-of-action based test battery*. Journal of Environmental Monitoring, 2008. **10**(5): p. 622-631.
121. Neale, P.A. und B.I. Escher, *Coextracted dissolved organic carbon has a suppressive effect on the acetylcholinesterase inhibition assay*. Environ Toxicol Chem, 2013. **32**(7): p. 1526-34.
122. Neale, P.A., et al., *Bioanalytical Assessment of the Formation of Disinfection Byproducts in a Drinking Water Treatment Plant*. Environmental Science & Technology, 2012. **46**(18): p. 10317-10325.
123. Berger, E., et al., *Field data reveal low critical chemical concentrations for river benthic invertebrates*. Science of the Total Environment, 2016. **544**: p. 864-873.
124. Bundschuh, M. und R. Schulz, *Ozonation of secondary treated wastewater reduces ecotoxicity to Gammarus fossarum (Crustacea; Amphipoda): Are loads of (micro)pollutants responsible?* Water Research, 2011. **45**(13): p. 3999-4007.

125. Bundschuh, M., et al., *Positive Effects of Wastewater Ozonation Displayed by in Situ Bioassays in the Receiving Stream*. Environmental Science & Technology, 2011. **45**(8): p. 3774-3780.
126. Maltby, L., et al., *Evaluation of the Gammarus pulex in situ feeding assay as a biomonitor of water quality: robustness, responsiveness, and relevance*. Environ Toxicol Chem, 2002. **21**(2): p. 361-8.
127. Oleksy-Frenzel, J., S. Wischnack, undM. Jekel, *Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water*. Fresenius J Anal Chem, 2000. **366**(1): p. 89-94.
128. Thomas, K.V., et al., *Comparing illicit drug use in 19 European cities through sewage analysis*. Sci Total Environ, 2012. **432**: p. 432-9.
129. Ng, C.K. und B. Cao, *What Exactly Are You Filtering Out?* Environ Sci Technol, 2015.
130. Benner, J. und T.A. Ternes, *Ozonation of Propranolol: Formation of Oxidation Products*. Environmental Science & Technology, 2009. **43**(13): p. 5086-5093.
131. Schulze, T., et al., *Assessment of a novel device for onsite integrative large-volume solid phase extraction of water samples to enable a comprehensive chemical and effect-based analysis*. Sci Total Environ, 2017.
132. European Commission, *Development of the first Watch List under the Environmental Quality Standards Directive*, R.N. Carvalho, et al., Editors. 2015, Directorate General Joint Research Centre Institute for Environment and Sustainability / H01-Water Resources Unit.
133. Yamada, M., et al., *New tester strains of Salmonella typhimurium lacking O-6-methylguanine DNA methyltransferases and highly sensitive to mutagenic alkylating agents*. Mutation Research-Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis, 1997. **381**(1): p. 15-24.
134. Wagner, E.D., et al., *Comparative genotoxicity of nitrosamine drinking water disinfection byproducts in Salmonella and mammalian cells*. Mutation Research-Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis, 2012. **741**(1-2): p. 109-115.
135. Bundschuh, M., et al., *Ecotoxicological evaluation of three tertiary wastewater treatment techniques via meta-analysis and feeding bioassays using Gammarus fossarum*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **192**(2): p. 772-778.
136. Malaj, E., et al., *Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2014. **111**(26): p. 9549-9554.
137. Schäfer, R.B., et al., *Contribution of organic toxicants to multiple stress in river ecosystems*. Freshwater Biology, 2016.
138. Stalter, D., et al., *Do Contaminants Originating from State-of-the-Art Treated Wastewater Impact the Ecological Quality of Surface Waters?* Plos One, 2013. **8**(4).
139. Bunzel, K., M. Kattwinkel, undM. Liess, *Effects of organic pollutants from wastewater treatment plants on aquatic invertebrate communities*. Water Res, 2013. **47**(2): p. 597-606.
140. Englert, D., et al., *Effects of municipal wastewater on aquatic ecosystem structure and function in the receiving stream*. Science of the Total Environment, 2013. **454**: p. 401-410.
141. Burdon, F.J., et al., *Environmental context and magnitude of disturbance influence trait-mediated community responses to wastewater in streams*. Ecology and Evolution, 2016. **6**(12): p. 3923-3939.

142. Kienle, C., et al., *Methoden zur Beurteilung der Wasserqualität anhand von ökotoxikologische Biotests - Ergebnisse einer Literaturreche und einer Expertenbefragung*. 2015, Oekotoxzentrum, Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL, 8600 Dübendorf.
143. Kienle, C., et al., *Grobbeurteilung der Wasserqualität von abwasserbelasteten Gewässern anhand von ökotoxikologischen Biotests*. 2015, Oekotoxzentrum - Schweizer Zentrum für angewandte Ökotoxikologie.
144. Ashauer, R., *Post-ozonation in a municipal wastewater treatment plant improves water quality in the receiving stream*. Environmental Sciences Europe, 2016. **28**: p. 1.
145. Munz, N.A., et al., *Pesticides drive risk of micropollutants in wastewater-impacted streams during low flow conditions*. Water Res, 2017. **110**: p. 366-377.
146. Wicke, D., A. Matzinger, und P. Rouault, *Relevanz organischer Spurenstoffe im Regenwasserabfluss Berlins - Abschlussbericht*. 2015, KWB: Berlin. p. 106.
147. Bahr, C., et al., *Pilotuntersuchungen zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung von Klärwerksabläufen für die Entfernung von organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion*, in *Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin* 2007, Kompetenzzentrum Wasser Berlin: Berlin.

Anhang

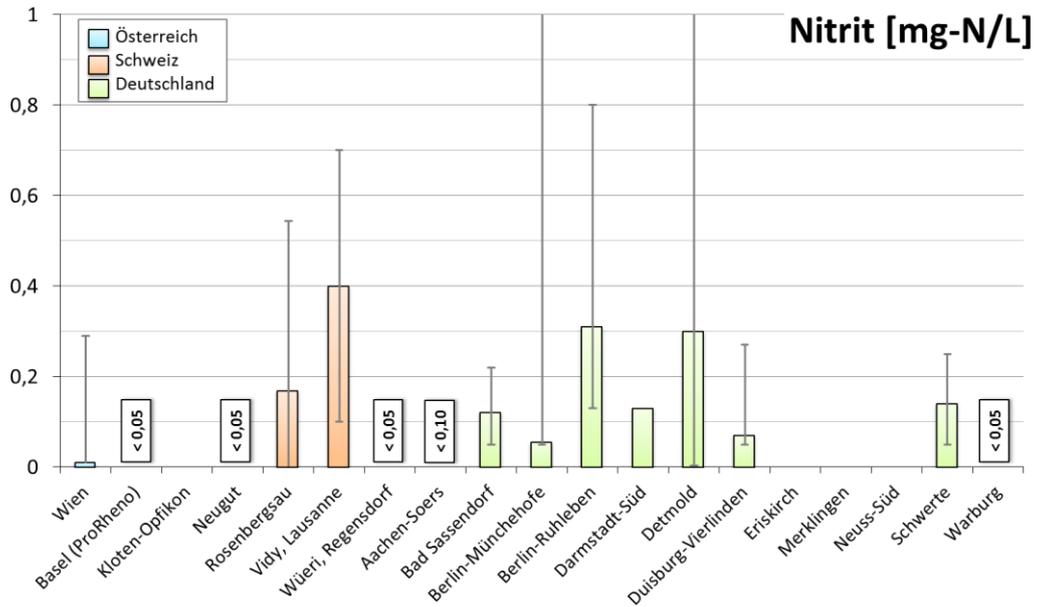


Abbildung 21: Standortübersicht der Nitritkonzentrationen im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.

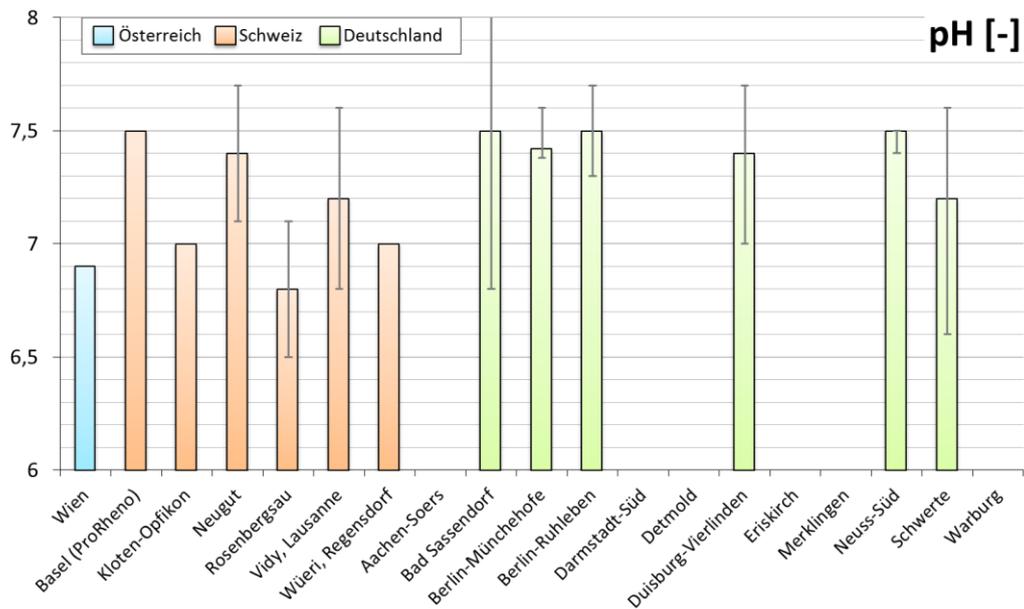


Abbildung 22: Standortübersicht des pH-Werts im Klarlauf bzw. Ozonanlagenzulauf. Die dargestellten Balken entsprechen den Mittelwerten, die Antennen bilden minimale bzw. maximale Konzentration ab.

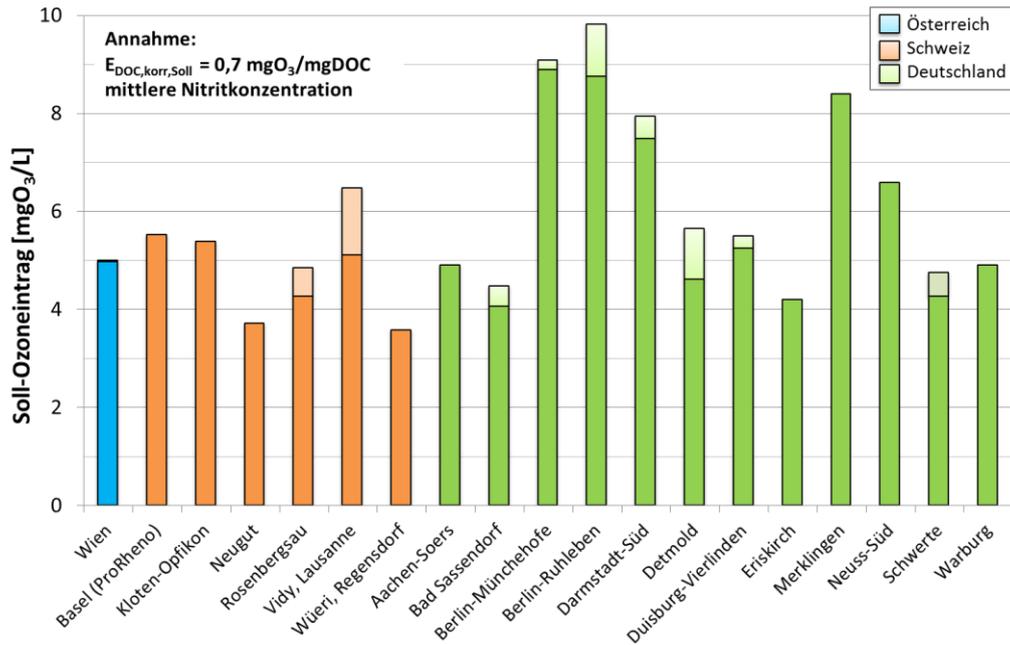


Abbildung 23: Standortübersicht zum absoluten Soll-Ozoneeintrag bei $0,7 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ unter Berücksichtigung der durchschnittlichen Nitrit-Konzentration.

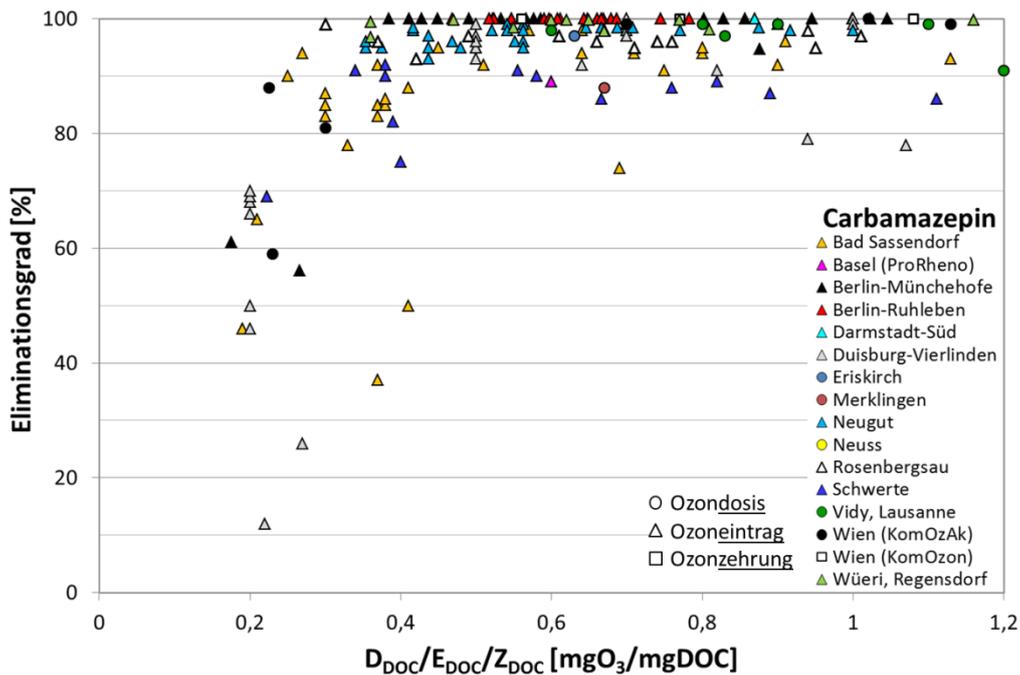


Abbildung 24: Standortübersicht der Elimination von Carbamazepin (CBZ) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe I: $K_{\text{O}_3,\text{CBZ}} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $K_{\text{OH},\text{CBZ}} = 8,8 \pm 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66].

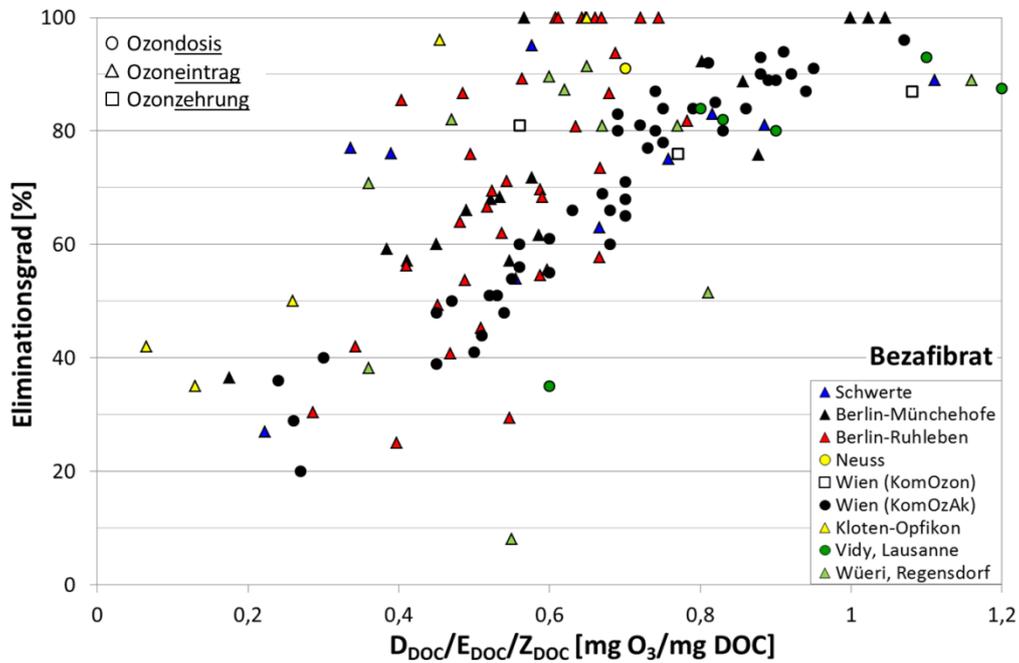


Abbildung 25: Standortübersicht der Elimination von Bezafibrat (BEZ) bezüglich spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung. Stoffgruppe II: $K_{O_3, BEZ} = 590 \pm 50 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bzw. $K_{OH, BEZ} = 7,4 \pm 1,2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [66].

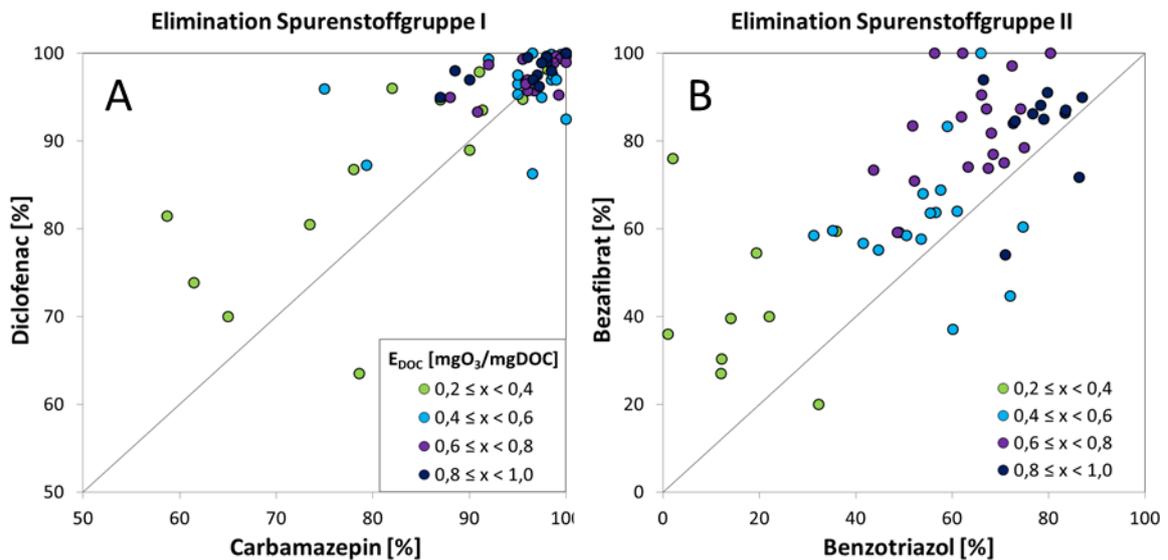


Abbildung 26: Gegenüberstellung der korrespondierenden Spurenstoffelimination nach Stoffgruppen bei unterschiedlichen spez. Ozoneinträgen. Zu beachten sind die unterschiedlichen Achsenbereiche.

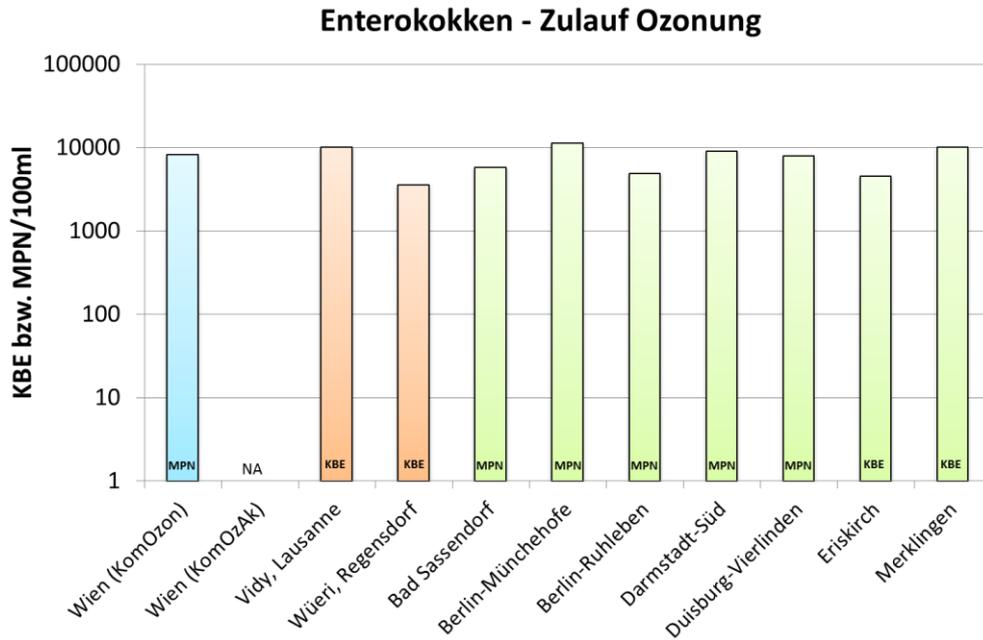


Abbildung 27: Standortübersicht der Enterokokken im Zulauf der Ozonung (Mediane).

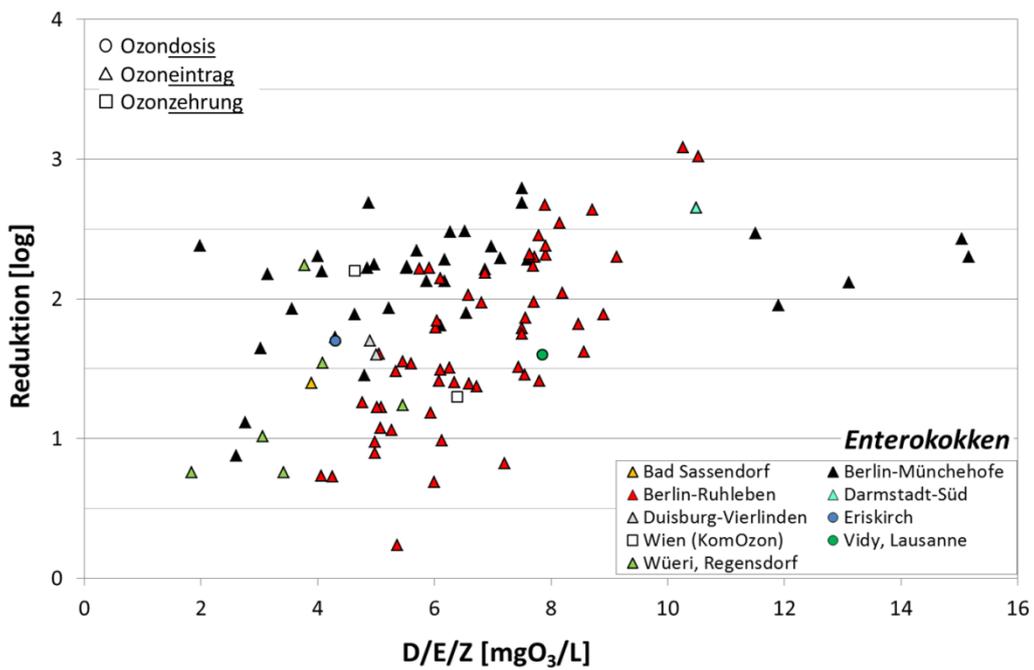


Abbildung 28: Standortübersicht der Verringerung von Enterokokken bezüglich der Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.

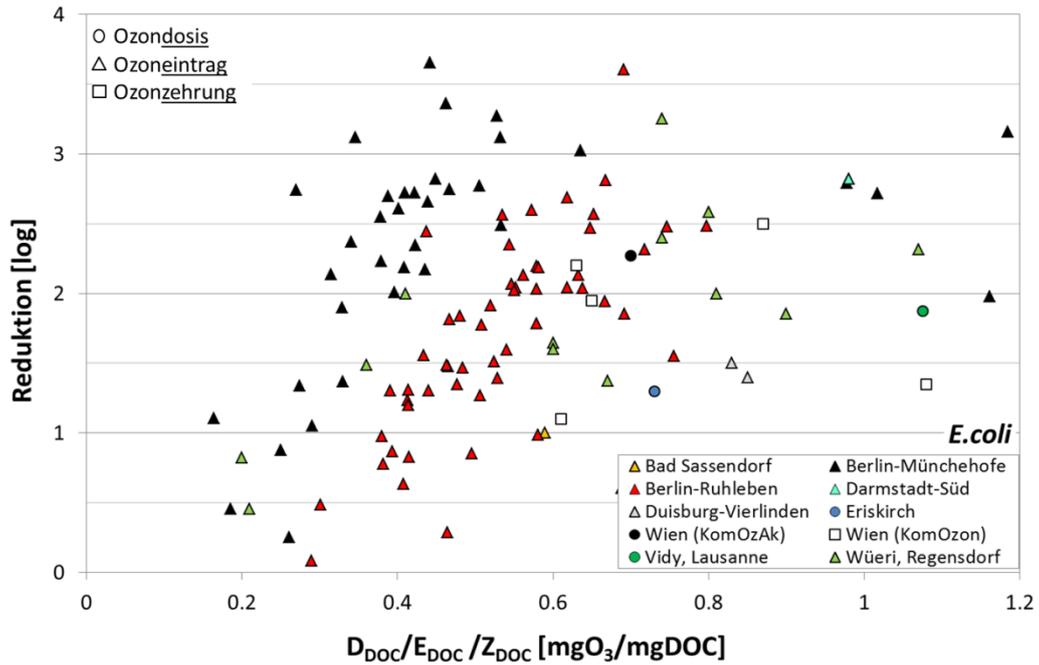


Abbildung 29: Standortübersicht der Verringerung von E.coli bezüglich der spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.

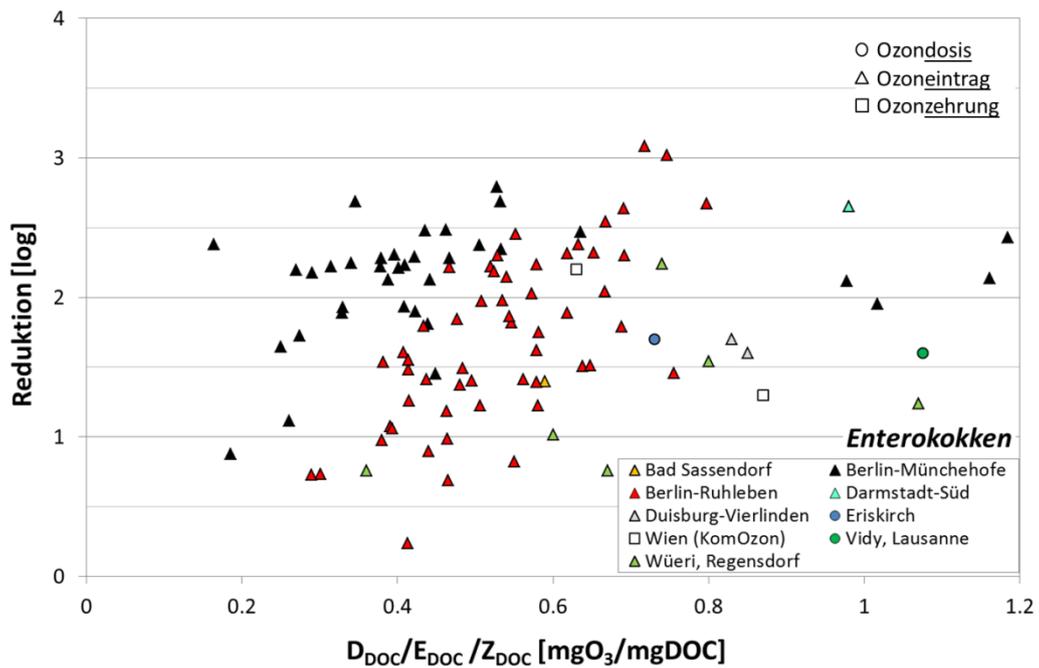


Abbildung 30: Standortübersicht der Verringerung von Enterokokken bezüglich der spez. Ozondosis, -eintrag oder -zehrung.

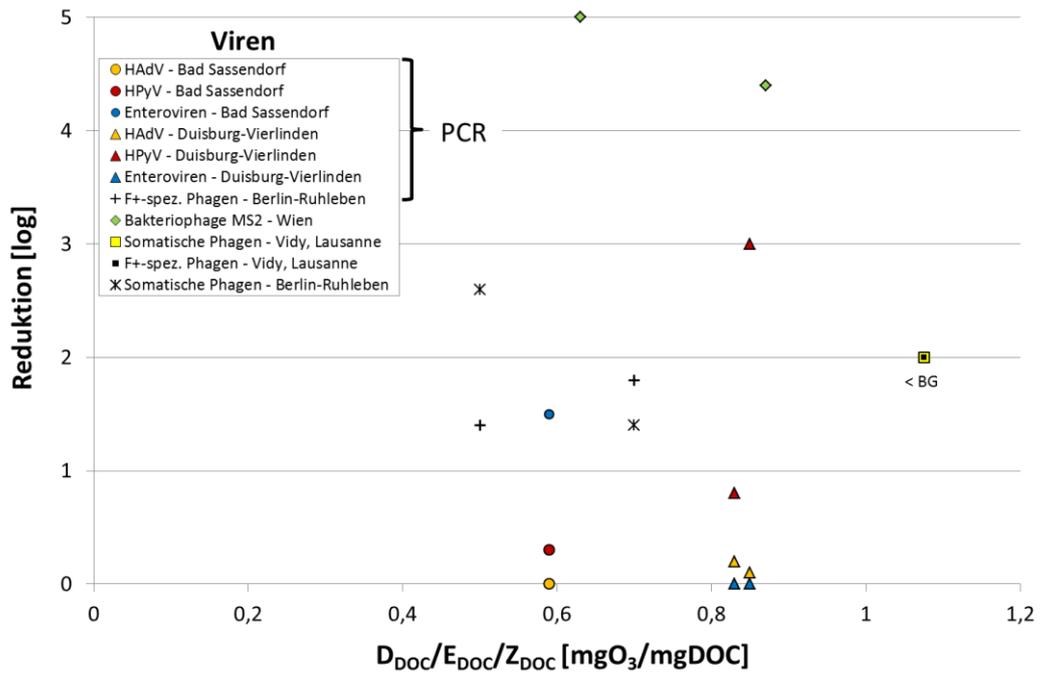


Abbildung 31: Standortübersicht der Verringerung viraler Parameter bezüglich der spez. Ozonolysis, -eintrag oder -zehrung.

Tabelle 21: Bromidkonzentrationen im Klarlauf und Bromatbildung durch Ozonung - Standortübersicht.

Standort	Bromid [µg/L]	D _{DOC} /E _{DOC} /Z _{DOC} [mg O ₃ /mg DOC]	Bromat [µg/L]	Referenz
Aachen-Soers	50 - 460 ⁽²⁾ 130 - 170 ⁽³⁾	0,5 - 0,7 ^D	< 3,5	[46]
Bad Sassendorf	80 - 310 160 ± 42 ⁽¹⁾	0,5 - 0,9 ^D	3,0 - 7,6	[2, 7]
Berlin-Münchehofe	k.A.	< 1,05 ^E	< 6,5	[9]
Berlin-Ruhleben	k.A. ⁽⁴⁾	< 0,9 ^E	< 8,3	[10]
Darmstadt-Süd	93 ± 4	1,0 ^E	19 ± 2 ⁽⁷⁾	[11]
Duisburg-Vierlinden	50 - 110 80 ± 20 ⁽¹⁾	k.A.	k.A. ⁽⁵⁾	[2]
Schwerte	50 - 100 80 ± 10 ⁽¹⁾	0,9 ^E	3,3 ± 1,5 (n = 2)	[2, 7]
Warburg	130	-	-	[23]
Wien (KomOzAk)	< 200	< 1,0 ^D	< 10	[25]
Basel (Pro Rheno)	180 - 200 ⁽⁹⁾	1,0 ^E	28 (n=1)	[27]
Kloten-Opfikon	42 ± 6	1,0 ^E	~ 6 ⁽⁷⁾	[31]
Neugut	47 ± 15	1,0 ^E	~ 9 ⁽⁷⁾	[31]
Vidy, Lausanne	350 (n = 1)	0,8 ^D	3,7	[40]
Wüeri, Regensdorf	< 30	0,7 - 0,9 ^E 1,24 ^E	< 2,5 ~ 7	[43]

(1) Mittelwert + Standardabweichung

(2) geogen bedingt

(3) während den Versuchen

(4) In einem vorigen Projekt (Pilotox, [147]) wurden Bromidkonzentrationen von 320 ± 150 µg/L ermittelt

(5) "keine relevanten Konzentrationen an Bromat"

(6) Anteil durch Abwasser aus Chemieindustrie (20 - 60 mgBr/L!) etwa 20 - 90 µgBr/L

(7) Laborversuche

Tabelle 22: Detailübersicht von Standorten mit aktiver oder geplanter großtechnischer Ozonungsstufe für welche Informationen vorlagen.

	Ausbau [EW]	Status	D _{DOC} [mgO ₃ /mgDOC]	Behandlungsmenge	O ₂	Ozon-eintrag	Reaktor-Tiefe [m]	Reaktor-typ	HRT [min]	Steuerung/Regelung	Nachbehandlung
Aachen Soers*	458.000	IBS 2017	0,7 (TW) / 0,5 (MW)	MW	LOX	D	5	Becken	12 – 30	Q-prop	WB [#] + SF [#]
Bad Sassendorf*	13.000	Betrieb seit 2009	0,35	TW	LOX	D	5	Schlaufe (4 Komp.)	12 – 40	Q-prop	S-Teich [#]
Duisburg-Vierlinden*	30.000	Betrieb seit 2011	0,3	TW	LOX	I	5	Becken (1/3 NB)	> 30	Q-prop	WB
Espelkamp	33.000	IBS 2017	0,4 - 0,6	TW	LOX	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	SAK-prop	S-Teich [#]
Lemgo	98.000	Bau 2019	0,3 - 0,8	TW (83% JAM)	LOX	I	5,6	Schlaufe (3 Komp.)	> 19	Q-prop / SAK-prop	SF [#]
Schloß Holte-Stukenbrock	60.000	Bau 2018	0,7	TW	LOX	D	7	Schlaufe (6 Komp.)	30	SAK-prop / DOC-prop	S-Teich [#]
Warburg	70.000	Betrieb seit 2016	0,7	TW (90% JAM)	LOX	D	5	Schlaufe (3 Komp.)	> 20	Q-prop	WB
Weißenburg in Bayern*	35.000	IBS 2017	k.A.	TW (85% JAM)	LOX	I	6	Schlaufe (4 Komp.)	20 – 40	Q-prop / SAK-prop /	SF / BAK
Frauenkirchen*	7.500	IBS 2017	k.A.	TW	LOX	I	1,9 ^ü	4 Tanks, (Reihe/Parallel)	> 9	k.A.	GAK
Altenrhein	> 75.000	IBS 2018	k.A.	2,5 * Q _{TW}	LOX	D	k.A.	Schlaufe (6 Komp.)	k.A.	k.A.	GAK
Neugut*	150.000	Betrieb seit 2014	0,33 - 0,5	MW	LOX	D	5,5	Schlaufe (6 Komp.)	13 – 44	BEAR	SF [#]
Vidy*	400.000**	IBS 2022	0,5 (+PAK)	MW	k.A.	k.A.	6,5	k.A.	> 15	k.A.	PAK + SF ^(#)
Werdhölzli, Zürich	670.000	IBS 2017	0,7 – 0,9	MW	VPSA+ LOX	D	5	Schlaufe (8 Komp.)	> 12 26 (Mittel)	SAK-Sonden	SF [#]

* Standort mit Forschung, ** Ausbau geplant, k.A. = Keine Angaben, TW = mind. Trockenwetterspitze, MW = Vollstrom, LOX = Flüssigsauerstoff, VPSA = Vakuum-PSA, I = Injektor, D = Diffusor, Schlaufe = Schlaufenreaktor, Komp. = Kompartiment, HRT = Hydraulische Verweilzeit, Q-prop = Durchflussproportional, SAK/DOC-prop = SAK/DOC-Frachtproportional, WB = Wirbelbett, S-Teich = Schö-nungsteich, SF = Sandfilter, BAK = Biologischer Aktivkohlefilter

Tabelle 23: Kläranlagendaten von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

Standort	Verfahrenstechnik					Ausbaugröße						
	Mechanisch	Biologisch	Chemisch	Filtration	Sonstiges	Ausbaugröße EW [1000 E]	IST-Zustand EW [1000 E]	[GK]	Abwasser- menge [mio m³/a]	max. Trockenwetter [m³/h]	max. Regenwetter [m³/h]	
Deutschland	Aachen Soers	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlammbehandlung	Phosphatfällung	Sandfilter	Nachnitrifikation in Wirbelbett (LINPOR)	458	450	5	25 (JAM)	6480	10757
	Bad Sassendorf	k.A.	Belebtschlamm- anlage: - vorgeschaltete Denitrifikation	k.A.	-	-	13	12	4	1,7 (JSM)	300	650
	Berlin- Münchehofe	- Feinrechen - belüfteter Sandfang - Sandwäscher - Vorklärbecken	Belebtschlamm- anlage: - Nitrifikation - vorgeschaltete Denitrifikation - tw. bio.-P	Simultanfällung	-	-	286	k.A.	5	15 (JAM)	1771	4680
	Berlin- Ruhleben	- Feinrechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlamm- anlage: - Nitrifikation - Denitrifikation - bio.-P	-	-	-	1600	k.A.	5	86 (JAM)	10313	25000
	Darmstadt-Süd	- Rechen - Sandfang	Belebtschlamm- anlage: - Nitrifikation - Denitrifikation - bio.-P	Phosphatfällung	-	-	50	42	4	2,1 (JAM)	k.A.	k.A.
	Detmold	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlamm- anlage: vorgeschaltete Denitrifikation	Phosphatfällung	Zweischicht- filer (Bims/Sand)	-	135	91	5	6,1 (JSM)	k.A.	k.A.
	Duisburg- Vierlinden	- Rechen - belüfteter Sand-/Fettfang - Vorklärbecken	Belebtschlamm- anlage: vorgeschaltete Denitrifikation, vierstufige Nitrifikation	-	-	-	30	23	4	1,1 (JSM)	400	800
	Eriskirch	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlamm- anlage: vorgeschaltete Denitrifikation	Phosphatfällung	Sandfilter	opt. Einsatz einer C- Quelle möglich	> 50	50	4	4,02 (JAM)	540	1260
	Merklingen	- Rechen - Sand-/Fettfang	Belebtschlamm- anlage: Intermetierende Denitrifikation	Simultanfällung	2 Langsands- filter, (opt. Ultrafiltration)	Schließung der KA geplant	> 2,3	2,3	2	0,22 (JAM)	36	108
	Neuss-Süd	k.A.	Belebtschlamm- anlage: vorgeschaltete Denitrifikation	-	-	-	120	k.A.	k.A.	k.A.	563	k.A.

Tabelle 23 (Fortsetzung): Kläranlagendaten von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

	Standort	Mechanisch	Biologisch	Chemisch	Filtration	Sonstiges	Ausbaugröße EW [1000 E]	IST-Zustand EW [1000 E]	[GK]	Abwassermenge [mio m³/a]	max. Trockenwetter [m³/h]	max. Regenwetter [m³/h]
Deutschland	Schwerte	- Feinrechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: vorgeschaltete Denitrifikation	Simultanfällung	-	-	50	k.A.	4	k.A.	1152	2304
	Warburg	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: simultante Denitrifikation	Simultanfällung	-	-	70	< 40	4	2,34 (JSM) 3,20 (JAM)	662	1648
A	Wien	- Schotter- und Sandfang - Feinrechen - Vorklärbecken	2-stufige Belebtschlammanlage: - Nitrifikation - Denitrifikation (Hybrid®-Verfahren)	Simultanfällung	-	-	4000	3000	5	k.A.	28333	64800
Schweiz	Basel (ProRheno)	k.A.	SBR für CBS-Abbau und Nitrifikation	-	-	ARA unterteilt in kommunal (ARA Basel) & industriell (ARA Chemie)	k.A.	k.A.	k.A.	28,8 & 1,2 (JAM)	3417 138	k.A.
	Kloten- Opfikon	- Rechen - Sand-/Fettfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: - Nitrifikation	Phosphatfällung	Sandfilter	-	55	65	4	6,97 (JAM)	573	2123
	Neugut	- Grob-/Feinrechen - Sand-/Fettfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: - Nitri- / Denitrifikation - bio.-P	(opt. Nachfällung)	Sandfilter	-	150	105	5	k.A.	720 (MW)	2376
	Oberwynental	- Rechen - belüfteter Sand-/Fettfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: vorgeschaltete Denitrifikation	Vorfällung mit Eisenchlorid	Sandfilter	-	64	37	4	k.A.	720	1476
	Rosenbergsau	k.A.	Belebtschlammanlage: Nitri- / Denitrifikation	Phosphatfällung	-	-	106	k.A.	5	7.94 (JAM)	633 (MW)	1587 (90%)
	Vidy, Lausanne	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: CSB Abbau, Teildenitrifikation für 5% Abwassermenge (MBBR)	Phosphatfällung	Sandfilter	Ausbau geplant auf 400.000 EW	k.A.	220	5	k.A.	3132	5400
	Wüeri, Regensdorf	- Rechen - Sandfang - Vorklärbecken	Belebtschlammanlage: - Nitrifikation - Denitrifikation	Phosphatfällung	Sandfilter (Dynasand)	-	31	26	4	k.A.	432	1080

Tabelle 24: Wasserqualität im Klärwerksablauf von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

		Wasserqualitätsparameter												
Standort	Standort	BSB ₅ [mg/L]	CSB _{gel} [mg/L]	CSB _{ges} [mg/L]	Ammonium [mg-N/L]	Nitrit [mg-N/L]	Nitrat [mg-N/L]	P _{ges} [mg-P/L]	DOC [mg/L]	TOC [mg/L]	SAK ₂₅₄ [1/m]	pH [-]	AFS [mg/L]	Temperatur [°C]
Deutschland	Aachen Soers	-	-	40 ^(y)	1,0 ^(y)	< 0,1	-	0,4 ^(y)	7,0*	-	-	-	5,0*	-
	Bad Sassendorf	-	-	15 - 29 ^(d,e) 22,7 ± 3,5*	0,2 - 8,3 ^(d,e) 1,2 ± 2,0*	0,05 - 0,22 ^(d,e) 0,12 ± 0,05*	1,3 - 12,0 ^(d,e) 7,7 ± 2,8*	0,36 - 1,90 ^(d,e) 0,89 ± 0,27*	3,3 - 9,7 ^(d,e) 5,8 ± 1,3*	-	8,3 - 17,4 ^(d,e) 13,4 ± 2,0*	6,8 - 8,2 ^(d,e) 7,5 ± 0,2*	-	8,0 - 20,4 ^(d,e) 13,9 ± 3,2*
	Berlin-Münchehofe	-	27,8 - 37,9 ^(a,b) 31,7 [#]	31,6 - 45,9 ^(a,b) 35,4 [#]	-	0,05 - 0,67 ^(a,b) 0,06 [#]	-	0,64 - 0,84 ^(a,b) 0,73 [#]	11,0 - 14,7 ^(a,b) 12,7 [#]	-	24,1 - 28,2 ^(a,b) 26,5 [#]	7,4 - 7,6 ^(a,b) 7,4 [#]	3,3 - 5,4 ^(a,b) 4,4 [#]	10,1 - 19,3 ^(a,b) 12,1 [#]
	Berlin-Ruhleben	-	29,2 - 39,6 ^(a,b) 33,3 [#]	32,8 - 47,5 ^(a,b) 40,2 [#]	0,04 - 3,23 ^(a,b) 0,60 [#]	0,08 - 0,67 ^(a,b) 0,31 [#]	6,4 - 11,5 ^(a,b) 9,1 [#]	0,27 - 0,55 ^(a,b) 0,39 [#]	9,7 - 14,4 ^(a,b) 12,5 [#]	-	26,3 - 33,3 ^(a,b) 30,9 [#]	7,3 - 7,7 ^(a,b) 7,5 [#]	3,0 - 11,0 ^(a,b) 6,4 [#]	14,4 - 23,9 ^(a,b) 20,6 [#]
	Darmstadt-Süd	-	25,7 ± 4,5*	-	0,12 ± 0,06*	0,13 ± 0,09*	-	-	10,7 ± 1,9*	-	18,9 ± 3,0*	-	-	-
	Detmold	< 3 - 3,0 ^(d,b) 3,4 [#]	-	< 15 - 23,3 ^(d,b) 19,1*	0,51 - 1,5 ^(d,b) 1,1*	< 0,05 - 0,5 ^(d,b) 0,3*	0,8 - 6,4 ^(d,b) 4,6*	0,5 - 2,2 ^(d,b) 1,6*	4,7 - 7,6 ^(d,b) 6,6*	5,7 - 8,8 ^(d,b) 7,9*	-	-	< 5 - 9,7 ^(d,b) 7,4*	-
	Duisburg-Vierlinden	-	-	15 - 57 ^(d,e) 25,2 ± 8,5*	0,2 - 2,2 ^(d,e) 0,5 ± 0,6*	0,05 - 0,27 ^(d,e) 0,07 ± 0,05*	6,1 - 14,0 ^(d,e) 7,9 ± 1,8*	0,31 - 0,74 ^(d,e) 0,55 ± 0,12*	5,1 - 10,0 ^(d,e) 7,5 ± 1,1*	-	13,7 - 23,8 ^(d,e) 18,9 ± 2,2*	7,0 - 7,7 ^(d,e) 7,4 ± 0,2*	-	12,8 - 21,0 ^(d,e) 18,2 ± 3,0*
	Eriskirch	-	-	16 - 24 ^(c,g) 16 - 18 ^(c,g,x)	0,17 - 1,05 ^(c,g) 0,27 - 1,20 ^(c,g,x)	-	-	0,85 - 1,50 ^(c,g) 0,22 - 0,29 ^(c,g,x)	6*	-	14*	-	4,3 - 4,7 ^(c,g) 2,8 - 5,0 ^(c,g,x)	-
	Merklingen	-	-	39 - 42 ^(c,g)	1,30 - 2,10 ^(c,g)	-	-	0,80 - 0,90 ^(c,g)	12*	-	20*	-	-	-
	Neuss-Süd	-	-	23 - 29 ^(a,b) 26 [#]	0,07 - 0,11 ^(a,b) 0,08 [#]	-	4,0 - 6,6 ^(a,b) 5,4 [#]	-	7,5 - 12,1 ^(a,b) 9,4 [#]	-	-	7,4 - 7,5 ^(a,b) 7,5 [#]	-	-
	Schwerte	-	-	15 - 40 ^(d,e) 22,1 ± 4,5*	0,2 - 2,3 ^(d,e) 0,8 ± 0,6*	0,05 - 0,25 ^(d,e) 0,14 ± 0,07*	3,6 - 9,5 ^(d,e) 6,5 ± 1,4*	0,20 - 0,95 ^(d,e) 0,69 ± 0,19*	3,9 - 12,0 ^(d,e) 6,1 ± 1,4*	-	4,9 - 13,8 ^(d,e) 11,1 ± 1,9*	6,6 - 7,6 ^(d,e) 7,2 ± 0,2*	-	9,8 - 17,0 ^(d,e) 12,5 ± 2,3*
	Warburg	-	-	38 ^(y)	3,0*	< 0,05*	-	1,2 ^(y)	7,0*	4,2 - 12,6 ^(d,e)	-	-	-	8,0 - 22
	A	Wien	3*	-	38*	1,44*	0,01 - 0,29 ^(d,e) 0,12*	6,9*	0,8*	5,5 - 8,2 ^(d,e) 7,1*	9*	-	6,9* bzw. 7,0*	1,2 - 6,8 ^(d,e) 4,0*
Schweiz	Basel (ProRheno)	16* (Basel)	-	35* (Basel)	0,07 ± 0,03*	0,03 ± 0,02*	10,7 ± 3,3*	0,7* (Basel)	7,9 ± 1,2*	-	-	7,5*	15* (Basel) 17* (Chemie)	-
	Kloten-Opfikon	-	-	21 ⁽ⁱ⁾	0,08 ⁽ⁱ⁾	0 ⁽ⁱ⁾	-	0,7 ⁽ⁱ⁾	7,7 ± 0,5*	-	-	7,0 ± 0,1*	2 ⁽ⁱ⁾	16 ± 1,0*
	Neugut	2,0 - 8,0 ^(a,b) 5,0*	-	15,0 - 22,0 ^(a,b) 16,0*	0,04 - 0,09 ^(a,b) 0,08*	0,01 - 0,03 ^(a,b) 0,03*	-	0,15 - 0,65 ^(a,b) 0,30*	2,5 - 6,5 ^(a,b) 5,3*	-	8,0 - 14,0	7,1 - 7,7 ^(a,b) 7,4*	1,0 - 5,0 ^(a,b) 3,0*	13,0 - 24,0 ^(a,b) 18,0*
	Oberwynental	< 8 ^(h)	< 6 ^(h)	-	< 1 ^(h)	< 0,1 ^(h)	-	-	-	-	-	-	< 5 ^(h)	-
	Rosenbergsau	-	19 ± 5,9*	25 ± 6,0*	0,09 ± 0,13*	0,17 ± 0,38*	4,9 ± 1,8*	0,15 ± 0,08*	6,1 ± 1,0*	7,6 ± 1,2*	-	6,8 ± 0,3*	5,2 ± 2,0*	14,5 ± 2,3*
	Vidy, Lausanne	11,2 ± 10,2*	-	24,4 ± 12*	7,7 ± 7,7*	0,4 ± 0,3*	9,9 ± 5,6*	0,7 ± 0,6*	7,3 ± 1,9*	-	-	7,2 ± 0,4*	14,8 ± 5,3*	17,1 ± 3,5*
Wüeri, Regensdorf	2,5 ^(b,x)	-	17 ^(b,x)	0,08 ^(b,x)	0,05 ^(b,x)	11,5 ^(b,x)	0,19 ^(b,x)	4,2 - 6,0 5,1*	-	-	7*	2,5 ^(b,x)	10,3 - 22,0 16,3*	

(a) 10-Perzentil (b) 90-Perzentil (c) 85-Perzentil (d) Minimalwert (e) Maximalwert (f) wurde aus CSB abgeschätzt (g) über mehrere Jahre (h) Einleitbedingung (i) 80%-Wert (*) Mittelwert (#) Median (x) nach Filtration (y) Überwachungswert

Tabelle 25: Ozonanlagendetails von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

Standort	O ₂	Ozonproduktion				Ozonreaktor								
	Sauerstoffversorgung	Generatorleistung [kgO ₃ /h]	Ozondosis [mgO ₃ /L]	spez. Ozondosis [mgO ₃ /mgDOC]	Steuerung/Regelung der Ozondosis	Behandlungsanteil	Behandlungsmenge [m ³ /h]	bauliche Straßen	Ozonreaktor [m ³]	Unterteilung Ozonreaktor	Reaktortiefe [m]	Eintragungssystem	Aufenthaltszeit [min]	
Aachen Soers (Pilotanlage)	LOX	1 x 0,10	2 - 6	0,3 - 0,9	Q _{prop}	Teil	< 10	1	2 (3 x 0,64)	3 Tanks in Reihe	5,0	D ^(K) im 1. Tank	13 - 20	
Bad Sassendorf	LOX	1 x 4,60	1 - 7 (2)	0,2 - 1,1 (0,35)	- Q _{prop} ^(OGL,GOL,RWD) - SAK _{prop} ^(OGL,GOL,RWD) - SAK-Reduzierung	TW	< 650	2	65 (2 x 32,5)	4 Komp.	> 5	D ^(K) , im 1. & 3. Komp	12 - 40	
Berlin- Münchehofe	PSA	1 x 0,15	2,5 - 17,2	0,18 - 1,05	ΔSAK	Teil	< 15	1	4 (2 x 2)	2 Tanks in Reihe	1,6	I	> 15	
Berlin- Ruhleben	PSA	1 x 0,10	5,9 - 10,5	0,26 - 0,87	- Q _{prop} - SAK _{prop}	Teil	< 10	1	2 (3 x 0,64)	3 Tanks in Reihe	5,0	D ^(K) im 1. Tank	12 - 58	
Darmstadt-Süd	PSA	1 x < 0,1	10,3 ± 1,9	0,87 ± 0,29	SAK _{prop}	Teil	< 1	1	< 1 (2 x 0,1)	2 Tanks in Reihe	3,6	D ^(K)	21	
Detmold	PSA	k.A.	5 - 15	0,75 bis >1,5	Q _{prop}	Teil	k.A.	1	< 1 (1 x 0,02)	keine	k.A.	I	10 - 20 ⁽²⁾	
Duisburg- Vierlinden	LOX	2 x 1,95 (3,9)	2 - 9 (2 - 2,5)	0,2 - 0,9 (0,26 - 0,33)	- Q _{prop} - DOC _{prop}	TW	< 400	2	200 (2 x 100)	keine ⁽¹⁾	5,0	D & I (nur I)	> 30	
Eriskirch	PSA	k.A.	4,3	0,48 - 0,78	keine	Teil	1,4	1	< 1	keine	ca. 1,5	I	20	
Merklingen	PSA	k.A.	8	0,50 - 0,84	keine	Teil	ca. 3,3	1	< 1	keine	ca. 1,5	I	10	
Neuss-Süd	k.A.	k.A.	6,6	0,70	k.A.	k.A.	< 1	1	< 1	keine	k.A.	D	18	

(1) Hinterstes Drittel durch Tauchwand abgetrennt, in Injektorstraße wurde 2. Komp. als Wirbelbett genutzt (2) ohne Berücksichtigung der Injektorpumpe (K) Keramikdiffusor (PU) Polyurethandiffusor (S) Silikondiffusor (ü) 0,6 - 1bar Überdruck zur Simulation von 6 - 10 m Wassertiefe; (OGL) Offgas-Limitierung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung einer festgelegten Ozonkonzentration im Offgas; (GOL) gelöst Ozon-Limitierung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung einer festgelegten gelöst Ozonkonzentration im Ablauf; (RWD) Regenwetterdämpfung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung eines festgelegten Durchflusses; Komp. = Kompartiment, **Fett** = aktueller Betrieb

Tabelle 25 (Fortsetzung): Ozonanlagendetails von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

	Standort	O ₂	Ozonproduktion				Ozonreaktor							
		Sauerstoffversorgung	Generatorleistung [kgO ₃ /h]	Ozondosis [mgO ₃ /L]	spez. Ozondosis [mgO ₃ /mgDOC]	Steuerung/Regelung der Ozondosis	Behandlungsanteil	Behandlungsmenge [m ³ /h]	bauliche Straßen	Ozonreaktor [m ³]	Unterteilung Ozonreaktor	Reaktortiefe [m]	Eintragungssystem	Aufenthaltszeit [min]
Deutschland	Schwerte	LOX	1 x 8	1 - 6	0,16 - 0,98	- Q _{prop} - gel. Ozon - konst. SAK ₂₅₄ - im Ablauf	ReZi	< 900	1	192 (6 x 32)	6 Tanks in Reihe	5,0	D ^(K) , in Komp. 1, 3 und 5 mgl.	> 13
	Warburg	LOX	2 x 1,7 (3,4)	5	0,70	Q _{prop} ^(OGL,GOL) (ggf. SAK / ΔSAK)	TW (90% JAM)	< 662	2	220 (2 x 110)	je 3. Komp. pro Straße	5,0	D	> 20
A	Wien (KomOzAk)	LOX	1 x 1	1,3 - 8,7	0,18 - 1,22	DOC _{prop}	Teil	< 140	var. 1 - 4	< 16 (4 St. x 4)	4 Tanks, Reihe/Parallel	1,9 ^(ü)	I	10 - 14 (nur O3) 18 - 37 (Abklingt.)
	Wien (KomOzon)	LOX	1 x 1	4,3 - 10,7	0,6 - 1,5	DOC _{prop}	Teil	ca. 33	1	10 (2 x 5)	2 Tanks in Reihe	1,6	D ^(PU,S) im 1. Tank	17 - 20
Schweiz	Basel (ProRheno)	Druck- luft	k.A.	5	0,63 ± 0,32	Q _{prop}	Teil	< 1	1	< 1	2 Tanks in Reihe	4,0	D im 1. Tank	33
	Kloten- Opfikon	O ₂	k.A.	0,5 - 5	0,1 - 0,65	k.A.	Teil	2	1	< 1 (2 x 0,14)	k.A.	4,8	D	8
	Neugut	LOX	2 x 5,5 (11)	1,6 - 2,7	0,33 - 0,5	BEAR-Konzept	Voll	< 2376	1	1 (1 x 530)	6 Komp.	5,5	D, in Komp. 1 und 3 mgl.	13 - 44
	Oberwynental	k.A.	5.2	k.A.	k.A.	k.A.	Voll	< 1476	2	2 (2 x 180)	k.A.	k.A.	D	14 - 30
	Rosenbergsau	PSA	k.A.	2 - 5,9	0,3 - 1,0	Q _{prop}	Teil	0,7 - 1,3	1	< 1 (2 x 0,15)	2 Tanks in Reihe	6,0	D im 1. Tank	13 - 27
	Vidy, Lausanne	LOX	1 x 5	2 - 13	0,6 - 1,0	- DOC _{prop} - gel. Ozon	Teil	< 360	1	129 (1 x 129)	9 Komp.	4,6	D, in Komp. 1, 2 & 3 mgl.	20
	Wüeri, Regensdorf	LOX	1 x 5	2 - 10	0,36 - 1,16 0,6 ⁽¹⁾	- Q _{prop} ^(OGL,GOL) - DOC _{prop}	Voll (ge- drosselt)	< 900	1	36 (1 x 36)	6 Komp.	2,8	D, in Komp. 1 (3 mgl.)	2 - 24

(1) Hinterstes Drittel durch Tauchwand abgetrennt, in Injektorstraße wurde 2. Komp. als Wirbelbett genutzt (2) ohne Berücksichtigung der Injektorpumpe (K) Keramikdiffusor (PU) Polyurethandiffusor (S) Silikondiffusor (ü) 0,6 - 1bar Überdruck zur Simulation von 6 - 10 m Wassertiefe; (OGL) Offgas-Limitierung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung einer festgelegten Ozonkonzentration im Offgas; (GOL) gelöst Ozon-Limitierung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung einer festgelegten gelöst Ozonkonzentration im Ablauf; (RWD) Regenwetterdämpfung, Reduzierung der Ozondosis bei Überschreitung eines festgelegten Durchflusses; Komp. = Kompartiment, **Fett** = aktueller Betrieb

Tabelle 26: Details zur Nachbehandlung von Standorten mit aktiver oder ehemaliger Ozonungsstufe.

		Nachbehandlung							
Standort	Nachbehandlung	Oberfläche [m ²] bzw. Volumen [m ³]	Filtermaterial	Schichtdicke bzw. Füllgrad (Wirbelbett)	Körnung	Leerbettverzei- zeit (EBCT) [min]	Filtergeschwindig- keit bzw. Behand- lungsmenge	Sonstiges	
Deutschland	Aachen Soers	Mininitrifikation				k.A.			
	Bad Sassendorf	Schönungsteich				k.A.			
	Berlin- Münchehofe	Anthrazit/Sandfilter	V = 2 m ³ (Ø = 1,2 m) A = 1,13 m ²	Anthrazit / Sand	1,2 m / 0,6 m	1,4 - 2,5 mm / 0,71 - 1,25 mm	8 - 30 min	3,5 - 13 m/h	Flockungfiltration (2,6 - 5,0 mgFe/L, Fe(III)Cl)
	Berlin- Ruhleben	1) Anthrazit/Sandfilter 2) GAK 3) Langsamsandfilter	1) 0,15 m ³ (Ø = 0,3 m) 2) 0,15 m ³ (Ø = 0,3 m) 3) 1,31 m ³	1) Anthrazit / Sand 2) AquaSorb CS 3) Sand / Kies	1) 1,2 m / 0,85 m 2) 1,85 m 3) 1,0 m / 0,2 m	1) 1,4 - 2,5 mm / 0,71 - 1,25 mm 2) 6 x 12 mesh (ca. 1,7 - 3,4 mm) 3) 0,71 - 1,25 mm / 3,15 - 5,6 mm	1) 11 - 18 min 2) 11 - 18 min 3) 9 - 27 h	1) 6 - 10 m/h 2) 6 - 10 m/h 3) 1 - 3 m/d	Flockungfiltration (ZSF & GAK: 3,0 mgFe/L, Fe(III)Cl)
	Darmstadt-Süd	1) Blähton 2) GAK	1) 0,11 m ³ (Ø = 0,19 m) 2) 0,11 m ³ (Ø = 0,19 m)	1) Blähton / Kies / Kies 2) Epibon A / Kies / Kies	1) 2,08 m / 0,16 m / 0,14 m 2) 2,08 m / 0,16 m / 0,14 m	1) 1 - 5 mm / 2 - 4 mm / 6 - 8 mm 2) 1,0 - 4,8 mm / 2 - 4 mm / 6 - 8 mm	1) 28 ± 2 min (unbelüftet) 29 ± 4 min (belüftet) 2) 34 ± 19 min (unbelüftet) 34 ± 11 min (belüftet)	1) 4,8 ± 0,4 m/h (unbelüftet) 4,7 ± 0,5 m/h (belüftet) 2) 4,6 ± 1,1 m/h (unbelüftet) 3,9 ± 1,0 m/h (belüftet)	1) bis 27.000 BV 2) bis 24.000 BV
	Duisburg- Vierlinden	Wirbelbett	33 m ³	PP-Schwabekörper (750 m ² /m ³)	Füllgrad: 30%, in Schwabe mit Belüfter	-	> 10 min (HRT, abgeschätzt)	< 200 m ³ /h (abgeschätzt)	Wirbelbett nur in Injektorstraße
	Eriskirch	1) Sandfilter 2) GAK (zudem Sandfilter + GAK)	1) 0,11 m ³ (Ø = 0,3 m) 2) 0,20 m ³ (Ø = 0,3 m)	1) Hydroanthrazit / Sand / Kies 2) Chemiviron SRD 12027 / Kies	1) 0,75 m / 0,55 m / 0,3 m 2) 2,55 m / 0,3 m	1) 1,4 - 2,5 mm/0,71 - 1,25 mm/2 - 8 mm 2) 0,6 - 2,8 mm/2 - 8 mm	1) 9,6 min 2) 17,1 min	1) 10 m/h 2) 10 m/h	-
	Merklingen	Langsamsandfilter	A = 360 m ²	Sand / Kies	0,85 m / k.A.	0,3 - 1,6 mm / k.A.	4 d	0,01 m/h 3,6 m ³ /h (max)	-
	Neuss-Süd	Anthrazit/Sandfilter	k.A.	Quarz / Anthrazit	0,6 m / 0,5 m	k.A.	40 min	0,15 m ³ /h	-
	Schwerte	PAK + Rückf. In Biologie				k.A.			
Warburg	Wirbelbett	110 m ³	PP-Schwabekörper (1200 m ² /m ³)	k.A.	-	> 10 min (HRT)	< 662 m ³ /h	-	
A	Wien (KomOzAk)	1) GAK-Filter 2) Anthrazitfilter	1) Epibon A 2) Hydroanthrazit	1) 1,13 m 2) 1,3 m	1) 8 x 40 mesh 2) 1,5 - 2,5 mm	1) 12,9 min 2) 15,3 min	1) 5,3 m/h, 7 m ³ /h 2) 5,1 m/h, 1 m ³ /h	1) bis ca. 11.500 BV 2) bis ca. 10.000 BV	
	Basel (ProRhen)	Wirbelbett	k.A.	k.A.	-	20 - 40 h	5 - 10 L/h	-	
Schweiz	Kloten- Opfikon	keine	-	-	-	-	-	-	
	Neugut	1) Sandfilter 2) GAK (neu bzw. beladen) 3) WB 4) strukturiertes Festbett	1) Quarzsand 2) k.A. 3) 850 m ² /m ³ 4) 240 m ² /m ³	1) 1,2 m 2) 0,7 m 3) Füllgrad: ca. 30% 4) 3,1 m	1) k.A. 2) 0,44 - 2,4 mm bzw. 1,4 - 2,4 mm 3) - 4) -	1) 14,4 min 2) 15 min bzw. 14,4 min 3) 21 min (im Mittel) 4) 25 min (im Mittel)	1) 5 m/h 2) 2,85 m/h bzw. 5 m/h 3) 0,6 - 1,1 m ³ /h 4) 0,37 - 0,7 m ³ /h	-	
	Oberwymntal	Sandfilter	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	
	Vidy, Lausanne	Sandfilter, GAK (nur für Ökotox)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	8 m/h	k.A.
	Wüeri, Regensdorf	Dynasandfilter (kont. Filter)	A = 3 x 90 m ² , je 6 Zellen	Sand	1	k.A.	k.A.	14,4 m/h (TW)	k.A.

Tabelle 27: Vergleich der Spurenstoffelimination durch Ozonung bzw. Ozonung und Nachbehandlung.

Spurenstoffelimination in der Nachbehandlung [%]																				
Standort [Referenz]	D _{DOC} / E _{DOC} [mgO ₃ /mgDOC]	Bettvolumen [1000 m ³ /m ³]	Spurenstoffgruppe I				Spurenstoffgruppe II				Spurenstoffgruppe III				Spurenstoffgruppe IV					
			Carbamazepin		Diclofenac		Benzotriazol		Bezafibrat		Gabapentin		Primidon		Ibuprofen		lomeprol		Iopamidol	
			O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB	O ₃	O ₃ +NB		
Aktivkohlefilter																				
Berlin-Ruhleben [1]	0,26 - 0,55 [#] 0,56 - 0,75 [#]	3,7 - 23,3	100 ^(a)	100 ^(a)	98 ± 4	97 ± 4	49 ± 16	97 ± 3	58 ± 18	67 ± 22	42 ± 9	49 ± 7	56 ± 11	68 ± 2	-	-	-	-		
Darmstadt-Süd [2]	0,87 ± 0,29 [#]	24,6 (b) 24,2 (c)	100 ^(a,e)	100 ^(a,b,e) 100 ^(a,c,e)	100 ^(a,e)	100 ^(a,b,e) 100 ^(a,c,e)	91 ^(e)	99 ^(b,e) 100 ^(a,c,e)	-	-	78	83 ^(b,e) 86 ^(c,e)	-	-	-	-	56 ^(e)	95 ^(b,e) 90 ^(c,e)	- ^(f)	- ^(f)
Eriskirch [3]	0,48 - 0,78 [*]	< 60	-	96	-	98	-	90	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
konventionelle Raumfilter (Sandfilter, Sand-/Anthrazitfilter)																				
Berlin-Ruhleben [1]	0,26 - 0,55 [#] 0,56 - 0,75 [#]	3,5 - 24,7	100 ^(a)	100 ^(a)	98 ± 4	97 ± 5	49 ± 16	44 ± 16	58 ± 18	60 ± 21	42 ± 9	43 ± 6	56 ± 11	66 ± 0	-	-	-	-		
Darmstadt-Süd [2]	0,87 ± 0,29 [#]	< 26,6 ^(b) < 27,1 ^(c)	100 ^(a,e)	100 ^(a,b,e) 100 ^(a,c,e)	100 ^(a,e)	100 ^(a,b,e) 100 ^(a,c,e)	91 ^(e)	94 ^(b,e) 94 ^(c,e)	-	-	78	80 ^(b,e) 82 ^(c,e)	-	-	-	-	56 ^(e)	67 ^(b,e) 67 ^(c,e)	- ^(f)	- ^(f)
Eriskirch [3]	0,48 - 0,78 [*]	< 60	-	96	-	97	-	54	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
Neuss [4]	0,70 [#]	k. A.	> 99	> 99	99 ± 1	99 ± 1	-	-	91 ± 3	93 ± 3	-	-	74 ± 2	73 ± 2	85 ± 5	> 90	56 ± 5	55 ± 6	50 ± 5	49 ± 5
Neugut [5]	0,35 [#] 0,54 [#] 0,67 [#] 0,92 [#]	k. A.	95 ± 1	82 ± 2	100 ^(a)	89 ± 1	100 ^(a)	90 ± 0	74 ± 3	66 ± 2	-	-	-	-	-	-	-	-		
Vidy, Lausanne [6]	1,0 ± 0,15 [*]	k. A.	100 ^(a)	90 ± 0	99 ± 1	90 ± 1	80 ± 6	71 ± 5	91 ± 4	81 ± 2	-	-	-	-	-	-	-	-		
Wüeri, Regensdorf [7]	0,36 - 0,60 [#] 0,62 - 1,16 [#]	k. A.	99 ± 1	98 ± 2	99 ± 1	86 ± 27	46 ± 25	48 ± 18	58 ± 30	65 ± 27	-	-	59 ± 6	59 ± 9	-	-	-	-		
Basel (ProRheno) [8]	0,63 ± 0,32 [*]	k. A.	99 ± 1	100 ^(a)	99 ± 1	100 ^(a)	78 ± 14	79 ± 13	80 ± 13	87 ± 5	69	78 ^(d)	-	-	-	-	> 57	> 74	s. lomeprol	

* spez. Ozondosis[#] spez. Ozoneintrag^(a) 100 % als optimistischer Eliminationsgrad, da Ablaufkonz. < BG, ^(b) unbelüftet, ^(c) belüftet ^(d) Verbesserung nur in Teilstudie 2 (e) aus Mittelwert berechnet (f) bereits im Klarlauf knapp über BG

Referenzen:

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------------------|
| 1) Jekel, M., et al. (2015) [10] | 5) Fleiner, J., et al. (2015) [32] |
| 2) Knopp, G., et al. (2016) [11] | 6) Margot, J., et al. (2011) [41] |
| 3) Triebkorn et al. (2017) [16] | 7) Hollender, J., et al. (2009) [68] |
| 4) Magdeburg, A., et al. (2014) [19] | 8) Fux, C., et al. (2014) [27] |