

Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Obwohl die Auswirkungen von Spurenstoffen auf die aquatische Umwelt und den Menschen noch nicht vollends geklärt sind, wird die weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung mittlerweile auf breiter Ebene in Wissenschaft, Technik und Politik behandelt. Kläranlagenablaufozonung und Aktivkohleanwendung stellen zwei Verfahren dar, die sich hinsichtlich ihres Entfernungspotentials für organische Spurenstoffe in zahlreichen Labor- und Pilotstudien als geeignet erwiesen haben und daher im Hinblick auf eine großtechnische Umsetzung untersucht werden. 2014 wurde die erste großtechnische Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung auf der ARA Neugut in der Schweiz gebaut. Basierend auf der Änderung der Schweizer Gewässerschutzverordnung mit Jänner 2016 sind weitere großtechnische Umsetzungen in Planung. Trotz langjähriger Erfahrung mit Ozon in der Trinkwasseraufbereitung, wo die Anwendung dem Stand der Technik entspricht, können die dort gewonnenen Erkenntnisse nicht unmittelbar auf die Anwendung für kommunalen Kläranlagenablauf übertragen werden. Rohwässer für die Trinkwasseraufbereitung weisen eine relativ gleichbleibende Matrix mit i. d. R. geringem Gehalt an Organik auf. Im Unterschied dazu sind Kläranlagenabläufe durch einen höheren Gehalt an organischen Verbindungen charakterisiert und weisen sowohl in qualitativer als auch in quantitativer Hinsicht mehr Fluktuationen (tageszeitliche sowie saisonale Schwankungen, Mischwasserzulauf etc.) auf. Diese Unterschiede resultieren in einer Änderung des Oxidationsverhaltens und erfordern entsprechende Anpassung z. B. an die Ozondosierung und deren Steuerung und Regelung.

Die Ozonung folgt generell zwei Reaktionsmechanismen, dem direkten Reaktionsmechanismus über Ozon und dem indirekten über OH-Radikale. Ozon reagiert selektiv mit Verbindungen mit hoher Elektronendichte, wie z. B. Olefinen, aktivierten Aromaten und Aminen, während parallel dazu gebildete OH-Radikale unselektiv mit einem breiten Spektrum an Wasserinhaltsstoffen reagieren. Der indirekte Reaktionsmechanismus ist daher relevant für die Oxidation von ozonrefraktären Spurenstoffen. OH-Radikale entstehen im Kläranlagenablauf bei der Oxidation bestimmter elektronenreicher Verbindungen, wie z. B. Phenole oder Amine, wobei es in einer Kettenreaktion zu einer kontinuierlichen Neubildung von ozonreaktiven, OH-Radikal-bildenden Positionen kommt. Im Hinblick auf das OH-Radikalbildungspotential von Kläranlagenablauf entspricht die Ozonung dort einem AOP-Prozess.

Die organische Hintergrundmatrix des Kläranlagenablaufs (EfOM, effluent organic matter) hat einen signifikanten Einfluss auf das Oxidationsverhalten, da ozonreaktive funktionelle Gruppen in EfOM in einer maßgeblichen Ozonzehrung resultieren. In Batchtests zeigt sich dieser Unterschied zu DOC-armem Trinkwasser darin, dass im Kläranlagenablauf in den ersten Sekunden der Reaktion ein Großteil des dosierten Ozons konsumiert wird. Aufgrund der deutlich höheren Konzentration an organischer Matrix gegenüber der Spurenstoffkonzentration steht EfOM in Konkurrenz zur Spurenstoffoxidation. Da EfOM nicht nur Ozon zehrt sondern auch für den überwiegenden Teil des OH-Radikalscavengings verantwortlich ist, besteht diese Konkurrenz sowohl für die direkte als auch die indirekte Reaktion. Eine einfache Möglichkeit zur Quantifizierung der organischen Hintergrundmatrix ist die Bestimmung des DOC als Summenparameter für den gelösten organischen Kohlenstoff. Für die Ozonung von Kläranlagenablauf wird der Bezug der Ozondosis auf den DOC ($\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$), die sogenannte spezifische Ozondosis, als essentiell betrachtet. Im Vergleich zu EfOM spielen andere Einflussfaktoren, wie pH-Wert, Carbonathärte und Temperatur bei der Ablaufozonung eine untergeordnete Rolle. Die Ozonzehrung von Nitrit,

das stöchiometrisch im Verhältnis 1:1 zu Nitrat oxidiert wird, muss berücksichtigt werden, da es selbst bei stabiler Nitrifikation und störungsfreiem Betrieb periodisch zum Auftreten von bis zu 0,3 - 0,5 mg L⁻¹ NO₂-N kommen kann. Dies unterstreicht die Bedeutung eines stabilen Kläranlagenbetriebs und einer hohen Reinigungsleistung mit Nitrifikation und Denitrifikation als Voraussetzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung.

Die entscheidenden Parameter für die Spurenstoffentfernung sind die substanzspezifischen Reaktionskonstanten und die Oxidationsexposition. Der Vergleich unterschiedlicher Kläranlagenabläufe und natürlicher Wässer zeigt, dass die Qualität der Organik im Kläranlagenablauf homogener ist als jene in Rohwässern der Trinkwasseraufbereitung. Trotzdem treten auch bei Kläranlagenabläufen Variationen auf, bedingt durch die Matrix und Matrixschwankungen (Mischwassereinfluss, tageszeitliche und saisonale Schwankungen etc.). Daher ist die Bestimmung der Ozon- und OH-Radikalexposition für die Charakterisierung des Oxidationsverhaltens in einem bestimmten Kläranlagenablauf notwendig. In erster Näherung kann die Spurenstoffentfernung bei DOC-spezifischer Ozondosierung auch basierend auf den Geschwindigkeitskonstanten der Substanzen abgeschätzt werden. In der Literatur werden basierend auf den Reaktionskonstanten mit Ozon und OH-Radikalen entsprechende Klassifizierungen angestellt.

Im Rahmen des Projektes KomOzon wurden Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung für nach dem Stand der Technik gereinigtes Abwasser durchgeführt. Das Ziel dieser Dissertation ist die Erarbeitung einer Wissensbasis für den praktischen Einsatz einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung. Die Aufgabe der weitergehenden Abwasserreinigung liegt derzeit in der Spurenstoffentfernung, es wurden jedoch weitere damit inhärent verbundene Fragestellungen, wie der Einfluss auf Gen- und Ökotoxizität, die Evaluierung der hormonellen Wirksamkeit, die Inaktivierung von Bakterien, Viren und Protozoen und der Einfluss auf Abwasserparameter (CSB, BSB₅, SAK₂₅₄, SAK₄₃₆) bearbeitet. Basierend auf Literaturangaben und Erfahrungen aus der Praxis wurde zudem eine Kostenabschätzung angestellt.

Die Pilotanlage wurde am Standort der Hauptkläranlage Wien betrieben. Sie bestand aus zwei in Serie durchflossenen Versuchsreaktoren mit insgesamt 10 m³ Reaktionsvolumen, die mit 30 - 35 m³ h⁻¹ Kläranlagenablauf beschickt wurden, sodass insgesamt eine hydraulische Aufenthaltszeit von ca. 20 min erreicht wurde. Zur Beantwortung der Fragestellungen wurden Messkampagnen mit spezifischen Ozonzehrungen zwischen 0,6 und 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC durchgeführt, wobei die Elimination von Spurenstoffen bei drei Messkampagnen mit 0,65, 0,81 und 1,08 g O₃ g⁻¹ DOC ermittelt wurde.

Die untersuchten Spurenstoffe wurden in Anlehnung an bestehende Klassifizierungen gemäß ihren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten mit Ozon und OH-Radikalen gruppiert. Die basierend auf der Gruppierung und Literaturvergleichswerten erwartete Spurenstoffentfernung wurde mit der bei den untersuchten Betriebseinstellungen tatsächlich ermittelten Elimination verglichen. Für die Erfolgskontrolle der Ozonung werden in der Literatur Indikatorsubstanzen mit unterschiedlicher Reaktivität mit Ozon vorgeschlagen. Diclofenac und Carbamazepin sind Hauptindikatoren für schnell mit Ozon reagierende Spurenstoffe. Beide wurden, gemeinsam mit weiteren angeführten Substanzen mit vergleichbarer Reaktivität, wie z. B. Sulfamethoxazol, Estron, Estradiol, Ethinylestradiol, Erythromycin, Roxithromycin und Trimethoprim in KomOzon untersucht und i. d. R. bis unter die Nachweisgrenze entfernt. Als Hauptindikatoren für eine moderate Reaktivität mit Ozon gelten Benzotriazol oder Acesulfam. Ein weiterer Vertreter dieser Gruppe, der in KomOzon untersucht wurde, ist Bezafibrat. Bezafibrat und Benzotriazol wiesen eine prozentuelle

Entfernung zwischen 76 und 87 % auf, wobei von einem maßgeblichen Beitrag des indirekten Reaktionspfads über OH-Radikale ausgegangen werden kann. Diese Substanzen entsprechen Vertretern jener Gruppe, die mit steigender Ozondosis besser entfernt werden. Für die Gruppe der ozonrefraktären Substanzen wird im Leitfaden keine Indikatorsubstanz vorgeschlagen, wobei hierzu die im Projekt analysierten Spurenstoffe Diuron, Ibuprofen und die Gruppe der Röntgenkontrastmittel zählen. Von den ozonrefraktären Substanzen wurde Ibuprofen im Zulauf zur Pilotanlage nur einmal über der Bestimmungsgrenze detektiert. Iopromid und Diuron wurden nur in einer Kampagne ($0,8 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$) untersucht und wiesen eine Entfernung von 58 und 80 % auf. Dies ist auf die im Kläranlagenablauf hohe OH-Radikalbildung und den damit verbundenen AOP-Charakter der Ablaufozonung zurückzuführen. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass für die untersuchten Spurenstoffe eine gute Übereinstimmung der Elimination mit Vergleichswerten aus der Literatur ermittelt wurde.

Bei den eingesetzten Ozonmengen kommt es zu keiner Mineralisierung sondern zu einer Transformation von Spurenstoffen und anderen Abwasserinhaltsstoffen. Die Oxidation reaktiver Gruppen resultiert i. d. R. in der Abnahme der biologischen Aktivität. Toxikologische Wirkungen durch die Bildung von Transformations- oder Oxidationsnebenprodukten und daraus resultierende Mischtoxizitäten sind jedoch noch zu wenig erforscht und daher nicht auszuschließen. Im Rahmen von KomOzon wurden keine Transformationsprodukte analysiert, stattdessen wurde anhand einer biologischen Testbatterie für unterschiedliche Wirkmechanismen (Human- und Ökotoxizität) auf unterschiedlichen trophischen Niveaus eine integrale Bewertung des Kläranlagenablaufs vor und nach der Ozonung durchgeführt. Analog zum in der Literatur vorgeschlagenen Testverfahren für die Anwendbarkeit einer Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung wurde zudem Bromat als relevantes Oxidationsnebenprodukt analysiert. Im Ablauf der Ozonung wurde der Trinkwassergrenzwert für Bromat nicht erreicht.

In standardisierten aquatischen Ökotoxizitätstests mit Grünalgen, Daphnien und Fischeiern konnte in keiner der untersuchten Proben eine toxische Wirkung oder ein Anstieg durch die Ozonung detektiert werden. Auch die Abnahme der hormonellen Wirkung wurde In vitro mittels Enzymimmunoassays und In vivo mittels 21-Tage-Fish-Screening-Assay untersucht. Eine spezifische Ozonzehrung von $0,6 - 0,7 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ resultierte in einem Rückgang der estrogenen Bindungsaktivität um $97,3 \pm 1,0 \%$, während die androgene Wirkung mit einem Rückgang um $50,8 \pm 11,4 \%$ der Testosteronbindungsaktivität weniger deutlich reduziert wurde. In Vivo Tests konnten in keinem der exponierten Fische, weder vor noch nach der Ozonung, eine hormonelle Wirkung bzw. eine induzierte Veränderung an Leber und Gonaden nachweisen und es wurde kein nachträglicher Einfluss auf die Viabilität festgestellt. Widersprüche ergeben sich im Vergleich mit der Literatur hinsichtlich androgenen Effekten, wobei das Zusammenspiel der Antagonisten von Estrogenen und Androgenen in den angewendeten Hefetests wesentliche Einflüsse haben kann. Dies ist beim im Projekt verwendeten Enzymimmunoassay zur Bestimmung der Testosteronbindungsaktivität nicht der Fall. Vor allem bei der Messung in Umweltmedien liegt die Herausforderung bei diesen Tests in der Erschaffung eines Modells, das eine möglichst wirklichkeitsgetreue Aussage liefern kann. Aus Untersuchungen im Kläranlagenzulauf ist bekannt, dass estrogene Effekte aufgrund von Interferenzen nicht detektiert werden konnten.

Auch hinsichtlich der humantoxischen Wirkung der Ozonung wurde in keiner der Messkampagnen ein Anstieg der Gentoxizität festgestellt. Im Mikrokerntest wurde keine Toxizität festgestellt. Bei angereicherten Proben wurden beim Ames-Test ohne Aktivierung

mit Leberextrakt mit dem Bakterienstamm TA 98 bei saurer Elution positive Signale im Kläranlagenablauf detektiert. Durch die Ozonung kam es zu einem Rückgang des Signals. Dieser Rückgang wurde auch bei nicht angereicherten Proben im Comet-Assay beobachtet, wo der Kläranlagenablauf ein gentoxisches Potential aufwies, dieses im Ablauf des ersten Versuchsreaktors i. d. R. noch vorhanden war, im Ablauf der Pilotanlage aber mit einer Ausnahme nicht mehr detektiert wurde. Aus einem Vergleich der Ergebnisse der Spurenstoffelimination und der Gentoxizität zeigt sich, dass die Aufenthaltszeit im Ozoneintragsbehälter für die Entfernung von Spurenstoffen ausreicht, nicht aber für die Abnahme der Gentoxizität. Aus diesen Gründen wird eine Aufenthaltszeit von ca. 20 min empfohlen, wie im gegebenen Pilotversuch bestätigt und in diversen Auslegungsempfehlungen publiziert wurde.

Im Trinkwasserbereich gilt die Ozonexposition als entscheidender Faktor für die Berechnung der Inaktivierung von Bakterien und Protozoen. Bei der Kläranlagenablaufozonung wird der Großteil des eingetragenen Ozons aufgrund der hohen Ozonzehrung der organischen Hintergrundmatrix schon im Ozoneintragsbehälter konsumiert. Ergebnisse der Inaktivierung bestätigen, dass trotz der geringen Ozonexposition eine Inaktivierung erreicht wurde und der in der Trinkwasseraufbereitung übliche ct-Wert für die Kläranlagenablaufozonung nicht anwendbar ist. Viren wurden mit MS2-Bakteriophagen als Surrogat untersucht und waren mit einer Reduktion um fünf Log-Stufen bis unter die Nachweisgrenze am empfindlichsten gegenüber Ozon. Die Inaktivierung des Fäkalindikators *E. coli* betrug 2,2 - 2,5 Log-Stufen und für Enterokokken wurden 1,3 - 2,2 Log-Stufen ermittelt. Die Ozonung resultierte in der Einhaltung der Richtwerte der europäischen Badegewässerrichtlinie für einen ausgezeichneten Zustand für Binnengewässer. Die Inaktivierung der natürlich vorkommenden Fäkalbakterien und der heterotrophen Bakterien korrelierte jedoch nicht mit der spezifischen Ozonzehrung. Dies wird darauf zurückgeführt, dass Mikrofloken im Kläranlagenablauf wie ein „Schutzschild“ für Mikroorganismen wirken, da Ozon die Partikel nicht penetriert. Interessant ist dies hinsichtlich der Antibiotikaresistenzen, wo Untersuchungen zeigen, dass eine Ozonung zwar eine deutliche Reduktion der Bakterienpopulation bewirkt, Bakterien mit Antibiotikaresistenzen jedoch weniger stark zurückgehen. Der prozentuelle Anteil der Bakterien mit an Antibiotikaresistenzen an der gesamten Bakterienpopulation steigt dadurch von ursprünglich (vor Ozonung) 10 % auf 60 % an. Aerobe Sporen von *Bacillus subtilis* als Testsubstanz für Protozoen wurden wie in der Literatur mehrfach erwähnt bei den geringen Ozonexpositionen nicht entfernt.

Der DOC-Gehalt des Kläranlagenablaufs wurde durch den Umbau der organischen Hintergrundmatrix nicht beeinflusst. Die traditionellen Abwasserparameter CSB und BSB₅ unterlagen jedoch einer Veränderung in Abhängigkeit von der spezifischen Ozondosis. Die Oxidation von refraktärem Ablauf-CSB führte zu einem Rückgang um 4 - 8 % bei 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC und ca. 12 % bei 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC. Dies resultierte wiederum in einer Erhöhung der biologischen Verfügbarkeit und einem Anstieg des BSB₅. Im untersuchten Bereich von 0,6 - 1,1 g O₃ g⁻¹ DOC nahm der BSB₅ linear zu und bei 0,65 g O₃ g⁻¹ DOC betrug die Zunahme 13 %. Eine Extrapolation der Ergebnisse ergibt eine Verdoppelung des BSB₅ bei 1,4 g O₃ g⁻¹ DOC, was für die untersuchte Kläranlage hinsichtlich Grenzwert als unproblematisch betrachtet werden kann. Die Oxidation der Huminstofffraktion, die im Abwasser für die UV-Absorption und die gelbliche Färbung verantwortlich ist, führte bei 0,6 - 0,7 g O₃ g⁻¹ DOC zu einer mittleren Reduktion des SAK₂₅₄ und SAK₄₃₆ um 39 bzw. 58 %. Dies liegt im Bereich von Literaturwerten, wobei aufgrund der Zusammensetzung Unterschiede zwischen Kläranlagenabläufen auftreten können. Der Rückgang der UV-Absorption wird aufgrund der Korrelation mit der Spurenstoffentfernung als möglicher

Steuerparameter untersucht bzw. als Überwachungsparameter angedacht. In der Trinkwasseraufbereitung wird zumeist der Durchfluss als Steuerparameter für die Ozondosierung herangezogen. Aufgrund der organischen Matrix und den Fluktuationen wird dieser Ansatz für die Abwasserreinigung nicht empfohlen. Dies betrifft v. a. die Wirtschaftlichkeit, da es mit steigender Abwassermenge im Mischwasserfall zu einer Überdosierung kommen kann, aber auch toxikologische Aspekte, da die Bromatbildung mit der Ozondosis korreliert. Daher stellt die Untersuchung der Steuerung und Regelung in Pilotversuchen der letzten Jahre einen integralen Bestandteil dar. Der SAK₂₅₄ bzw. die Anwendung der UV/Vis-Spektroskopie erweisen sich diesbezüglich für die Anwendung auf kommunalen Kläranlagenablauf als praktikabel.

Obwohl die in diesem Projekt durchgeführten Tests keinen Anstieg der Öko- oder Humantoxizität implizieren, ist die Nachbehandlung von ozoniertem Kläranlagenablauf mit dem Argument der Bildung möglicherweise toxikologisch relevanter Transformations- bzw. Oxidationsnebenprodukte international ein Thema. Die Bearbeitung dieser Fragestellung erfordert eine interdisziplinäre Zusammenarbeit der Bereiche Verfahrenstechnik, chemische Analytik und Toxikologie (Human- und Ökotoxikologie). Hierzu werden zukünftig Ergebnisse erwartet, die Aufschluss über eine Notwendigkeit bzw. Technologieauswahl liefern sollen.

Die Kosten einer Ozonung sind abhängig von der Abwassercharakteristik (Einfluss auf die erforderliche Ozondosis) und standortspezifischen Rahmenbedingungen. Aus Literaturangaben und Erkenntnissen aus Pilotversuchen ergeben sich je nach Kostenstudie und Kläranlagengröße spezifische Jahreskosten von 10 bzw. 17 € pro EW (5 000 - 6 000 EW), 5,4 bzw. 8,4 € pro EW (ca. 30 000 EW) und 2,2 bzw. 3,5 € pro EW (225 000 - 250 000 EW). Die Betriebskosten schwanken zwischen 3,5 bzw. 5,7 € pro EW und Jahr bei 5 000 EW, ungefähr 3 € pro EW und Jahr bei 30 000 EW und 1,7 € pro EW und Jahr bei 100 000 EW. Verglichen mit dem Median der jeweiligen Größengruppe des österreichischen Abwasser-Benchmarkings entspricht dies zusätzlichen Kosten im Bereich von 10 bis 17 % der Betriebskosten für die konventionelle Abwasserreinigung. Der Energiebedarf einer Ozonung hängt stark von den örtlichen Gegebenheiten und deren Einfluss auf die Zulaufbeschickung ab. Energieverbrauchsdaten aus großtechnischen Versuchsanlagen belegen, dass der Anteil des Energieverbrauchs für die Zulaufbeschickung bis zu 50 % des gesamten Energieverbrauchs einer Ozonung einnehmen können.