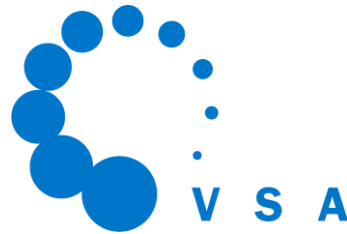


Verband Schweizer
Abwasser- und
Gewässerschutzfa
chleute

Association suisse
des professionnels
de la protection
des eaux

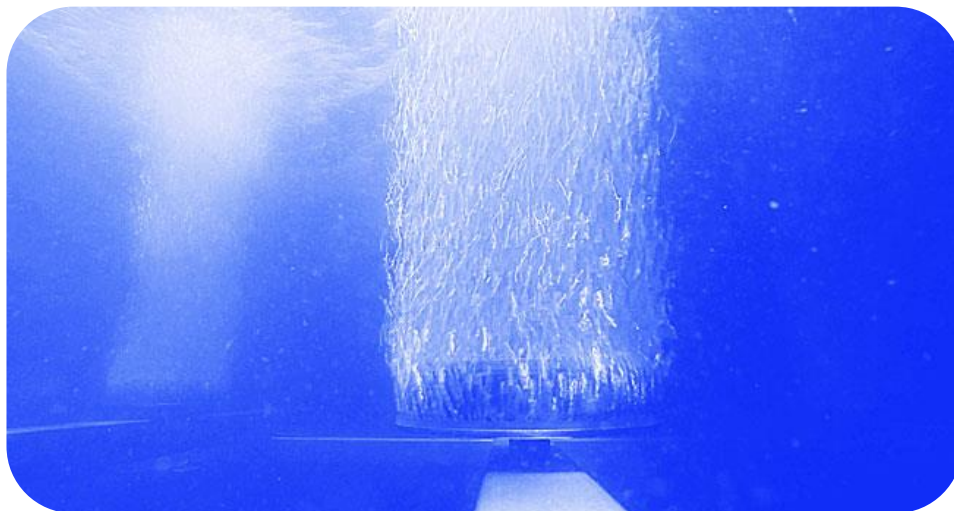
Associazione
svizzera die
professionisti della
protezione delle
acque

Swiss Water
Association



Europastrasse 3
Postfach, 8152
Glattbrugg
sekretariat@vsa.ch
www.vsa.ch
T: 043 343 70 70
F: 043 343 70 71

ABKLÄRUNGEN VERFAHRENSEIGNUNG OZONUNG EMPFEHLUNG



Der VSA empfiehlt diese Abklärungen frühzeitig und vollständig durchzuführen, wenn eine Ozonung in Betracht gezogen wird. Erweist sich ein Abwasser als ungeeignet, und wird von einer Ozonung abgesehen, können die Abklärungen auch vorzeitig abgebrochen werden.

Impressum

Redaktion

P. Wunderlin (VSA)

Fachliche Begleitung

Ch. Abegglen (VSA), E. Durisch-Kaiser (AWEL), Ch. Götz (Envilab),
A. Joss (EAWAG), C. Kienle (Oekotoxzentrum), M. Langer
(Oekotoxzentrum), A. Peter (WVZ), S. Santiago (Soluväl), F.
Soltermann (EAWAG, jetzt BAFU), U. von Gunten (EAWAG), M.
Weil (ECT), S. Zimmermann-Steffens (BAFU)

Die vorliegende Publikation wurde mit aller Sorgfalt und nach bestem Wissen erstellt. Für die Richtigkeit, Vollständigkeit und Aktualität kann jedoch keine Gewähr übernommen werden. Haftungsansprüche gegen den VSA wegen Schäden materieller oder immaterieller Art, welche durch die Benützung und Anwendung der vorliegenden Publikation entstehen könnten, werden ausgeschlossen.

Titelbild: ARA Neugut, www.neugut.ch

Zusammenfassung

Mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe zur Elimination der Mikroverunreinigungen wird eine grosse Bandbreite von Stoffen aus dem Abwasser entfernt und die Wasserqualität signifikant verbessert. Als mögliche Verfahren stehen aktuell die Adsorption an Aktivkohle oder die Ozonung zur Verfügung. Es ist bekannt, dass sich gewisse Abwässer nicht für eine Ozonung eignen, insbesondere bei bedeutenden Industrie- oder Gewerbeabwasser-einleitern. In diesen Fällen können unerwünschte Oxidationsnebenprodukte in erhöhten Konzentrationen gebildet werden, was vermieden werden muss. Aus diesem Grund ist es wichtig, frühzeitig abzuklären, ob sich ein bestimmtes Abwasser für eine Ozonbehandlung eignet oder nicht. Dies ist im Sinne eines sachgemässen Gewässerschutzes - neben anderen Aspekten, wie beispielsweise Kosten oder Energieverbrauch - eine relevante Randbedingung und muss in der Verfahrenswahl mitberücksichtigt werden.

Das Vorgehen bei diesen Abklärungen wird nachfolgend detailliert beschrieben. Die Untersuchungen sind stufenweise aufgebaut und gliedern sich in folgende Bereiche:

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

Ausgehend von einer allgemeinen Betrachtung zum Einzugsgebiet werden die Untersuchungen zunehmend spezifischer, damit die Abklärungen bei ungeeigneten Abwässern jederzeit abgebrochen und somit Kosten eingespart werden können.

Diese Empfehlung richtet sich an alle Akteure, die im Rahmen eines Ausbauprojekts in die Verfahrenswahl involviert sind.

Inhaltsverzeichnis

1. Hintergrund	5
2. Gesetzliche Rahmenbedingungen	5
3. Grundlagen: Oxidationsnebenprodukte	5
4. Involvierte Akteure: Wer macht was, und wer bezahlt?	7
5. Kosten- und Zeitaufwand	9
6. Vorgehen und zu überprüfende Aspekte	9
6.1. Allgemeine Anmerkungen zur Interpretation der Abklärungen	9
6.2. Kurzbeschreibung der Abklärungen	11
6.3. Betrachtungen zum Einzugsgebiet	11
6.4. Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung	13
6.5. Abklärungen im Labor	16
6.6. Biotests	18
7. Repräsentativität der Probe und Häufigkeit der Durchführung	20
8. Finale Beurteilung	21
9. Weiterführende Abklärungen	22
10. Überwachung der Abwasserzusammensetzung bei ARA mit Ozonung	23
11. Zentrale Sammlung und Ablage der Daten	23
12. Auskunft bei Fragen und Unklarheiten	23
13. Anhang	24
14. Literaturverzeichnis	25

1. Hintergrund

Die Behandlung des Abwassers mit Ozon eliminiert Mikroverunreinigungen und führt dadurch zu einer signifikanten Verbesserung der Wasserqualität (z.B. Kienle et al., 2015). Weitere positive Effekte sind unter anderem die Entfärbung des Abwassers und die teilweise Inaktivierung von Keimen. Bei Abwässern mit einer speziellen Belastung, z.B. aufgrund bedeutender Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitern, können aber durch die Ozonung problematische Stoffe, sogenannte Oxidationsnebenprodukte, gebildet werden. Daher ist es wichtig, frühzeitig abzuklären, ob ein bestimmtes Abwasser für eine Ozonbehandlung geeignet ist oder nicht. Bei Abwässern, welche für eine Ozonbehandlung ungeeignet sind, ist ein alternatives Verfahren (z.B. ein Aktivkohle-basiertes Verfahren) zu realisieren. Bei Aktivkohleverfahren sind keine vergleichbaren Abklärungen zur Verfahrenseignung notwendig.

2. Gesetzliche Rahmenbedingungen

Bei den Abklärungen gelten folgende gesetzlichen Grundlagen: Art. 3 Gewässerschutzgesetz (GSchG; Sorgfaltspflicht) und Art. 6 GSchG (Verschmutzungsverbot). Sie sagen aus, dass keine Stoffe in ein Gewässer eingebracht werden dürfen, die nachteilige Einwirkungen haben oder das Gewässer verunreinigen können. **Durch die Behandlung eines Abwassers mit Ozon dürfen demzufolge keine neuen problematischen Stoffe (sogenannte Oxidationsnebenprodukte) übermässig gebildet werden (= Minimierung der Bildung von unerwünschten Stoffen).** Bestehende Anforderungen für bekannte Oxidationsnebenprodukte (z.B. Trinkwasserhöchstwerte, Umweltqualitätsanforderungen, etc.) werden nicht für diese Beurteilung herangezogen.

Die in diesem Dokument beschriebenen Abklärungen sind somit als relevanter Bestandteil des Eignungsnachweises des vorgesehenen technischen Verfahrens (im Sinne einer zweckmässigen Planung nach Art. 63 GSchG) zu betrachten. Das zu implementierende Verfahren muss einen sachgemässen Gewässerschutz gewährleisten und dem Stand der Technik entsprechen (Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahmen“, siehe auch Dominguez et al., 2016).

3. Grundlagen: Oxidationsnebenprodukte

Bei einer Ozonung werden die Spurenstoffe durch Ozon und OH-Radikale umgewandelt. Typischerweise bleiben unproblematische Umwandlungsprodukte der Spurenstoffe – sogenannte **Transformationsprodukte**¹ – zurück, die keine oder deutlich geringere Effekte haben als die Ausgangssubstanz. Neben der Umwandlung von Spurenstoffen (Bildung von Transformationsprodukten) werden andere organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe ebenfalls oxidiert. Daraus können sogenannte **Oxidationsnebenprodukte** entstehen, welche eine erhöhte Toxizität aufweisen. Die meisten davon werden in der biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe wieder abgebaut,

¹ **Transformationsprodukte:** gebildet durch die Oxidation von organischen Spurenstoffen; **Oxidationsnebenprodukte:** gebildet aus Reaktionen mit der Abwassermatrix (z.B. Bromat, NDMA); **Reaktionsprodukte:** Oxidations- und Transformationsprodukte - es wird davon ausgegangen, dass bei kommunalem Abwasser Oxidationsnebenprodukte toxisch relevanter sind als Transformationsprodukte (Lee und von Gunten, .2016)

wie beispielsweise Aldehyde, Ketone oder organische Säuren (Lee und von Gunten, 2016). Bei der Behandlung von ungeeigneten Abwässern mit Ozon können aber verschiedene problematische (potenziell toxische) Oxidationsnebenprodukte gebildet werden, die in der Nachbehandlung ungenügend abgebaut werden.

Bei den problematischen (potenziell toxischen) Oxidationsnebenprodukten werden zwei Aspekte unterschieden: (i) bekannte Oxidationsnebenprodukte, die chemisch erfasst und quantifiziert werden können (wie Bromat oder Nitrosamine) und (ii) unbekannte Oxidationsnebenprodukte, deren negative (öko)toxikologische Wirkungen (Summenwirkungen) mit Hilfe von Biotests erfasst werden können (Abb. 1). Nachfolgend wird detaillierter auf diese Oxidationsnebenprodukte eingegangen:

- **Bromat:** Bromat wird bei der Ozonung aus Bromid gebildet, wobei eine höhere Ozondosis tendenziell zu einer erhöhten Bromat-Bildung führt (Soltermann et al., 2016a, 2016b). Bromat hat eine potenziell kanzerogene Wirkung. Für Trinkwasser liegt der Toleranzwert bei 10 µg/L (EDI, 2015). Die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm liegt bei 50 µg/L (Oekotoxzentrum, 2015). In der Umwelt (d.h. unter aeroben Bedingungen) wird Bromat nicht mehr abgebaut, und ist somit ein langlebiger, persistenter Stoff.

Die genannten Anforderungen werden in den folgenden Abklärungen nicht zur Beurteilung herangezogen. **Vielmehr gilt hier das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Bromat-Bildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.**

- **Nitrosamine:** Die Nitrosamine umfassen eine Gruppe von Stoffen, mit *N*-Nitrosodimethylamin (NDMA) als wichtigstem Vertreter. Sie haben eine kanzerogene Wirkung. Nitrosamine können während der Ozonung aus Vorläufersubstanzen gebildet werden. Der von der WHO empfohlene Trinkwasserrichtwert liegt bei 100 ng/L (WHO, 2008), während die Meldepflicht in Kalifornien bei 10 ng/L liegt (CDPH, 2009). Im Gegensatz zu Bromat kann NDMA unter aeroben Bedingungen (z.B. in der biologischen Nachbehandlung) teilweise oder ganz abgebaut werden.

Auch hier gilt das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Nitrosaminbildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.

- **Chromat (Chrom(VI)):** Chromat hat eine potentiell kanzerogene Wirkung, und wird bei der Ozonung aus Chrom(III) gebildet. Für Trinkwasser liegt der Grenzwert bei 20 µg/L (EDI, 2015). Gemäss GSchV liegt die Anforderung an die Wasserqualität für oberirdische Gewässer bei 2 µg/L für Chrom(III) und Chrom (VI). **Die Chromat-Bildung bei der Ozonung ist in der Regel als unproblematisch einzustufen, da die gelöste Chrom(III)-Konzentration im Abwasser in den meisten Fällen sehr gering ist und die Chromat-Bildung sehr langsam verläuft.** Wie andere Schwermetalle wird auch Chrom(III) effizient in der biologischen Reinigungsstufe zurückgehalten, und daher ist eine effiziente Feststoffabtrennung in der Nachklärung sehr wichtig.

Auch für Chromat gilt das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Chrom(VI)-Bildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.

- **Bestimmung von Summenwirkungen durch Biotests:** Da nicht alle möglichen problematischen Oxidationsnebenprodukte (sowie deren Vorläufersubstanzen) bekannt sind, ist deren Erfassung durch chemische Analytik nicht immer möglich. Aus

diesem Grund wird die Wirkung von unbekanntem Oxidationsnebenprodukten mittels Biotests als Summenwirkung erfasst (siehe Kapitel „Biotests“).

Für die Behandlung von Abwasser gilt: Die Toxizität nach einer Ozonung und anschließenden Nachbehandlung muss mindestens auf dem Niveau der Nachbehandlung liegen oder geringer sein; eine Zunahme der Toxizität ist unerwünscht.

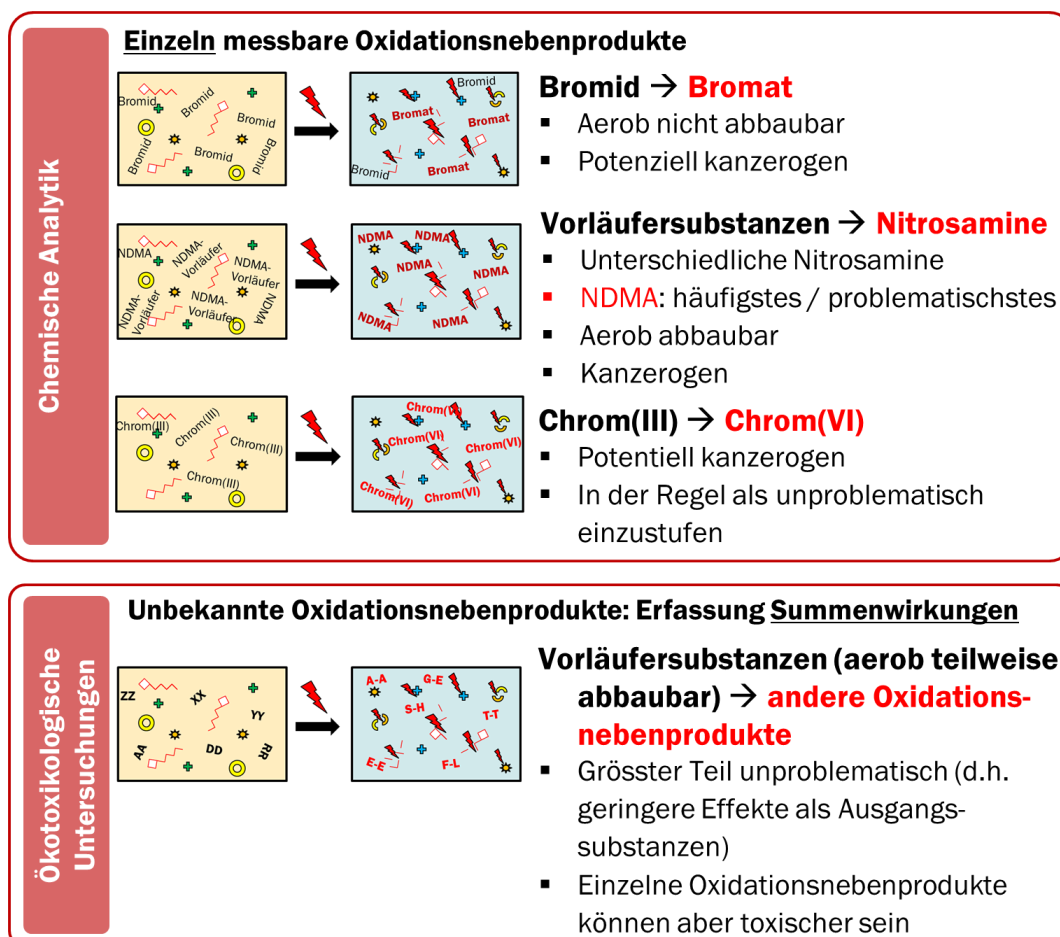


Abbildung 1. Einteilung der problematischen Oxidationsnebenprodukte in bekannte und analytisch messbare Substanzen (oben), sowie in unbekannte Stoffe, die nur anhand von (öko)toxikologischen Summenwirkungen erfasst werden können (unten). NDMA: N-Nitrosodimethylamin, wichtigster Vertreter der Nitrosamine.

4. Involvierte Akteure: Wer macht was, und wer bezahlt?

Im Rahmen des Verfahrens zur Gewährung der Abgeltungen wird vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) ein „Nachweis der Eignung des vorgesehenen technischen Verfahrens“ verlangt (Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahmen“, siehe Dominguez et al., 2016). Die hier empfohlenen Abklärungen zur Verfahrenseignung einer Ozonung werden als Teil der Investitionskosten zu 75% abgegolten (siehe Kapitel „Kosten- und Zeitaufwand“). Es empfiehlt sich, die Abklärungen spätestens im Rahmen des Vorprojekts durchzuführen.

In Abb. 2 ist schematisch dargestellt, welche Akteure zu welchem Zeitpunkt in die Abklärungen involviert sein müssen. Die Betrachtungen zum Einzugsgebiet werden am

besten durch die ARA, in enger Absprache mit der zuständigen kantonalen Behörde und allenfalls dem Planer durchgeführt. Diesen Akteuren ist in der Regel schon vieles über das Einzugsgebiet bekannt. Es muss daher nicht eine umfangreiche Studie durchgeführt werden. Für die nachfolgenden Untersuchungen (Stufen 2 bis 4 gemäss Abb. 3) sollte ein akkreditiertes (ISO 17025) Umweltlabor beigezogen werden (eine Liste von möglichen Labors kann durch die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt werden). Das Labor koordiniert in der Regel die Probenahme, führt die „Abklärungen im Labor“ durch, und leitet die entsprechenden Proben an die Speziallabore für die einzelnen Biotests weiter. Die Resultate (Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung, Abklärungen im Labor, Biotests; siehe Kapitel „Vorgehen und zu überprüfende Aspekte“) sollen vom beauftragten Umweltlabor zusammengestellt und in einem Bericht diskutiert werden. Der Planer und der Betreiber entscheiden in enger Absprache mit der zuständigen kantonalen Behörde über das weitere Vorgehen.

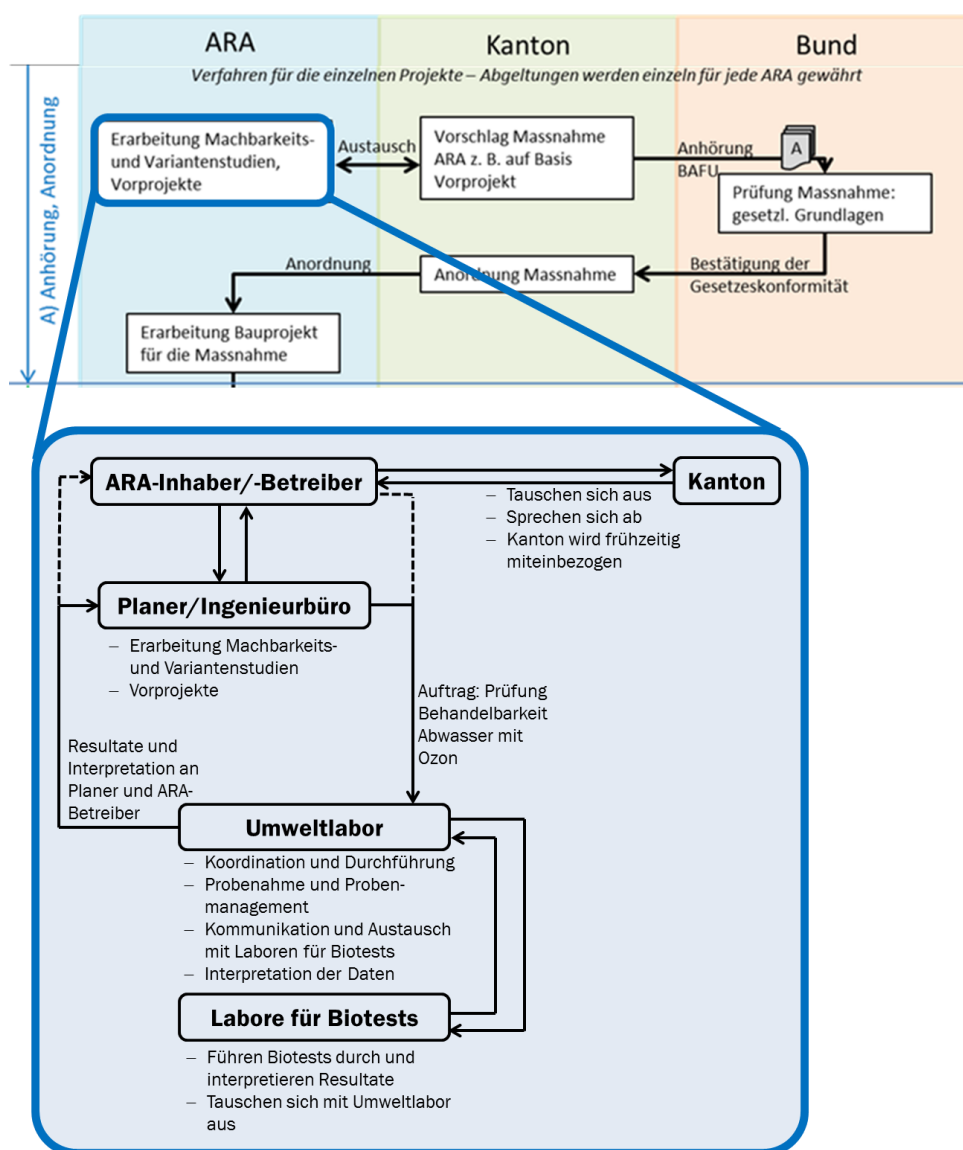


Abbildung 2. Übersicht über die involvierten Akteure, sowie deren Aufgaben (Quelle: Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahme“, siehe Dominguez et al., 2016, angepasst).

Da bei diesen Abklärungen verschiedene Akteure involviert sind, ist es wichtig, die Abläufe gut zu koordinieren. Zudem muss die kantonale Behörde frühzeitig, und insbesondere bei den relevanten Entscheidungen mit einbezogen werden. ARA-Betreiber und Planer stehen dabei in engem Austausch mit dem beauftragten Labor, welches die Resultate aus den verschiedenen Modulen zusammenträgt und an den Auftraggeber kommuniziert.

5. Kosten- und Zeitaufwand

Es ist wichtig, dass die Untersuchungen gut aufeinander abgestimmt sind, insbesondere bei den Abklärungen im Labor und den Biotests, wo verschiedene Labore involviert sind. Für die Abklärungen eines unproblematischen Abwassers wird der Zeitaufwand auf rund 4 bis 5 Monate geschätzt. Sind weitere Abklärungen oder Massnahmen (an der Quelle) notwendig, kann sich die Durchführung entsprechend verlängern. Die sehr grob geschätzten Kosten bewegen sich im Bereich von mehreren zehntausend Schweizer Franken. Dies ist aber abhängig von den Resultaten, beziehungsweise den zusätzlichen Abklärungen bei unklaren Abwässern (Wunderlin et al., 2015). Die Biotests machen einen Grossteil der Kosten aus. Daher können die Abklärungen bei einem ungeeigneten Abwasser, das für eine Ozonung nicht in Frage kommt, vorher abgebrochen werden. Die Kosten werden als Teil der Investitionskosten zu 75% abgegolten, solange sie unmittelbar erforderlich sind („so viel wie nötig, so wenig wie möglich“). Zur Häufigkeit der Durchführungen wird auf das Kapitel „Repräsentativität der Probe und Häufigkeit der Durchführung“ verwiesen.

6. Vorgehen und zu überprüfende Aspekte

6.1. Allgemeine Anmerkungen zur Interpretation der Abklärungen

Abgeltungen können nur dann geleistet werden, wenn das zu implementierende Verfahren einen sachgemässen Gewässerschutz gewährleistet (gemäss Art. 63 GSchG; siehe auch Kapitel „Gesetzliche Rahmenbedingungen“). Das bedeutet, dass dadurch eine Verbesserung der Gewässerqualität erreicht werden muss (Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahmen“, siehe Dominguez et al., 2016). **Durch die Behandlung eines Abwassers mit Ozon dürfen demzufolge keine neuen problematischen Stoffe (sogenannte Oxidationsnebenprodukte) übermässig gebildet werden.** Die Bildung von unerwünschten Stoffen, welche den Zustand der Gewässer verschlechtern können, muss daher minimal sein. Bei Abwässern, welche für eine Ozonung geeignet sind, ist diese Voraussetzung erfüllt.

Im Rahmen der in diesem Dokument dargelegten Abklärungen sollen vorgängig Abwässer identifiziert werden, die nicht für eine Ozonung geeignet sind, weil die Ozon- und OH-Radikal-Expositionen ausserhalb des Bereichs für unproblematische Abwässer liegen (deutet auf ein nicht standardmässiges Verhalten des Abwassers hin), oder übermässig problematische Stoffe gebildet werden. Für einige dieser bekannten und quantifizierbaren Oxidationsnebenprodukte (z.B. Bromat) existieren verschiedene Anforderungen wie Trinkwasserhöchstwerte, Umweltqualitätsanforderungen oder

Einleitbedingungen für Industrieabwasser. **Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Resultate dieser Abklärungen nicht aufgrund der oben genannten Anforderungen beurteilt werden, sondern gemäss dem Grundsatz eines sachgemässen Gewässerschutzes** (= Minimierung der Bildung von unerwünschten Stoffen). Zusätzlich wird anhand ausgewählter Biotests eine gesamthafte Betrachtung (Erfassung von Summenwirkungen) durchgeführt. Hier gilt, dass eine Zunahme der Toxizität durch die Behandlung mit Ozon und anschliessender Nachbehandlung unerwünscht ist, während eine Abnahme der Toxizität eine Verbesserung darstellt. Ein Vergleich zu Aktivkohle-basierten Verfahren ist dabei hilfreich: eine übermässige Bildung von Oxidationsnebenprodukten oder eine Zunahme der Toxizität des Abwassers lässt eine Ozonung gegenüber einem Aktivkohleverfahren deutlich schlechter abschneiden.

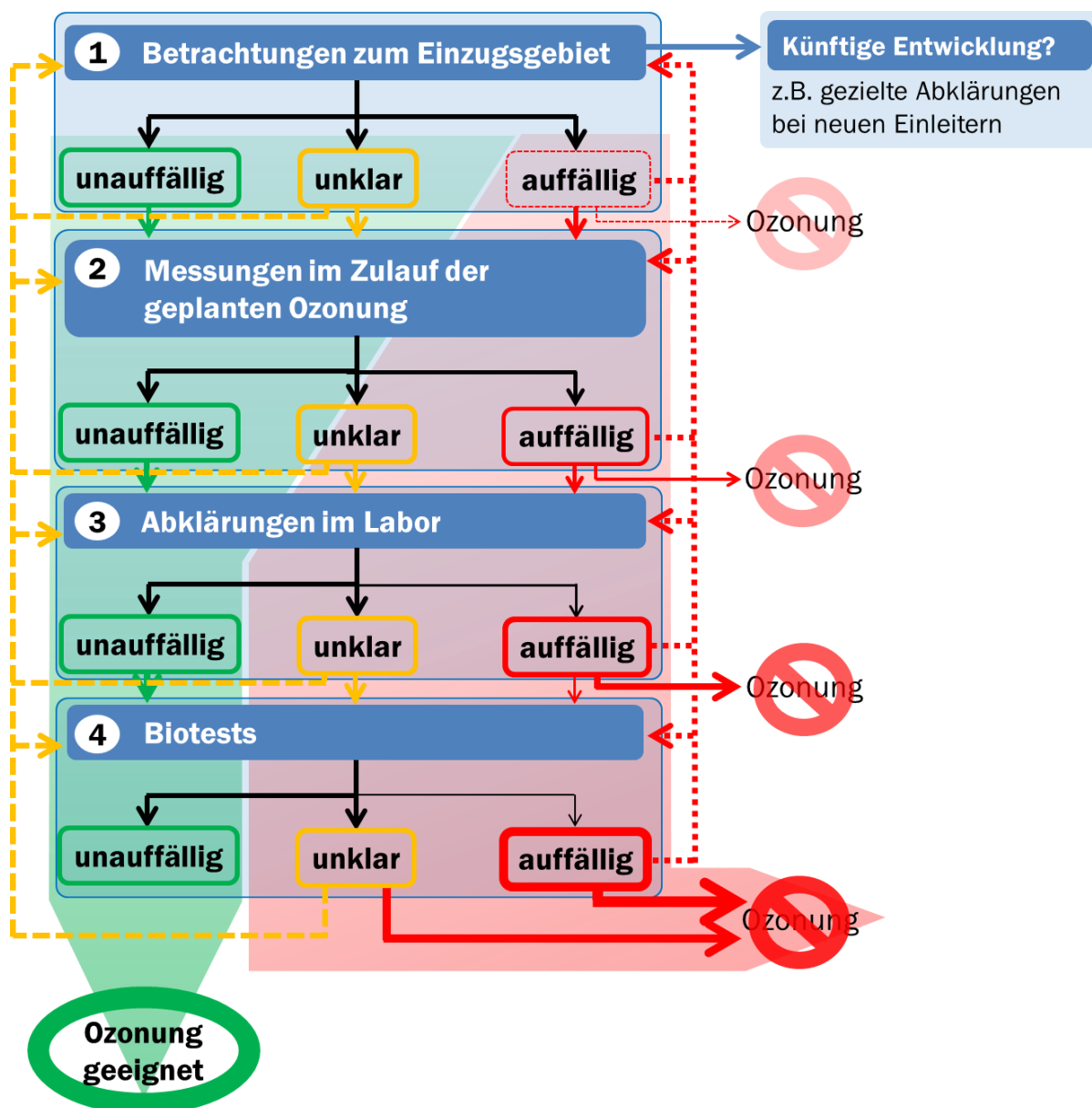


Abbildung 3. Schematische Darstellung des stufenweisen Ablaufs der Abklärungen. Die gestrichelten Linien (in gelb und rot) deuten an, dass bei unklaren/auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten, beispielsweise nachdem gezielte Massnahmen an der Quelle getroffen worden sind.

6.2. Kurzbeschreibung der Abklärungen

Der Ablauf der Abklärungen ist stufenweise aufgebaut. Ausgehend von qualitativen Betrachtungen zum Einzugsgebiet werden zunehmend spezifischere Untersuchungen durchgeführt. Die Abklärungen sind konkret in vier Stufen eingeteilt (Abb. 3).

- (1) **Betrachtungen zum Einzugsgebiet:** Hier geht es um eine erste grobe Einteilung des Abwassers anhand von bekannten problematischen Einleitern. Bereits vorhandene Informationen sollen in die Beurteilung miteinbezogen werden.
- (2) **Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung:** Neben den Standardparametern – wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), DOC (gelöste organische Stoffe), NO₂⁻ (Nitrit), Farbstoffe - sollen auch weitere Stoffe wie Bromid, Bromat und Nitrosamine (v.a. NDMA: N-Nitrosodimethylamin) gemessen werden. Einzelne Chrom-Messungen sind zu empfehlen.
- (3) **Abklärungen im Labor:** In diesem Teil werden mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung verschiedene Tests im Labor durchgeführt (Ozon- und OH-Radikal-Exposition, Abbaueffizienz von ausgewählten Spurenstoffen, Bromat- und NDMA-Bildung). Es wird die Ozonung sowie die biologische Nachbehandlung simuliert. Bei der Probenahme ist unbedingt auf die Repräsentativität zu achten.
- (4) **Biotests:** Als Ergänzung zu den Abklärungen im Labor wird in diesem Modul anhand ausgewählter Biotests die Summenwirkung möglicher unbekannter Oxidationsnebenprodukte beurteilt.

Anhand des in Abb. 3 aufgezeigten Vorgehens kann beim Durchlaufen der verschiedenen Stufen eine zunehmend bessere Einschätzung des Abwassers bezüglich der Behandelbarkeit mit Ozon vorgenommen werden. Bei klar auffälligem Abwasser müssen nicht alle Abklärungen durchgeführt werden, da die Ozonung keine geeignete Verfahrensoption darstellt. Bei Abwasser mit unklarem Resultat sind Verfahrensalternativen (z.B. Aktivkohle-basierte Verfahren) oder Massnahmen gegen den Eintrag von Stoffen in das Abwasser, welche durch die Ozonung zu unerwünschten Stoffen umgewandelt werden, zu prüfen.

6.3. Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Mit der Betrachtung des Einzugsgebiets soll eine erste Einschätzung möglich sein, ob spezielle Belastungen vorliegen. Insbesondere soll abgeklärt werden, ob problematische Einleiter hinsichtlich Bromid/Bromat und Nitrosamin-Vorläufersubstanzen im ARA-Einzugsgebiet vorkommen (Abb. 4).

Als mögliche Bromid-Einleiter kommen vor allem folgende Bereiche in Frage (siehe Abb. 5 und Anhang für quantitative Angaben; Soltermann et al., 2016a; 2016b):

- Chemische Industrie
- Kehrlichtverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgaswäsche (Bromid stammt hier hauptsächlich aus Flammschutzmitteln)
- Deponien
- Sonderabfallverbrennungsanlagen

- Weitere kleinere Quellen (siehe Anhang). Strassensalz (aus den Schweizer Rheinsalinen) stellt in der Regel kein Problem dar, da nur wenig Bromid enthalten ist.

Es gibt eine Vielzahl an Nitrosamin-Vorläufersubstanzen, welche grösstenteils unbekannt sind. Es wird vermutet, dass diese oftmals bereits in den industriellen Prozessen zu Nitrosaminen umgewandelt werden. Den Behörden ist mit Ausnahme der in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) genannten Stoffen oftmals nicht bekannt, welche weiteren Stoffe eingesetzt und wann diese auf die ARA abgegeben werden. Bereits vorhandene Nitrosamine im Zulauf zur geplanten Ozonung können ein Hinweis auf problematische Industrien sein. Ob zudem auch Vorläufersubstanzen für Nitrosamine vorhanden sind, kann aber erst mit den Abklärungen im Labor ermittelt werden.

Zusätzliche Hinweise auf eine spezielle (periodische) Belastung können auch die Standardparameter geben (starke Dynamik, ungewöhnliche Nährstoffverhältnisse, Leitfähigkeits- oder pH-Spitzen im Zulauf).

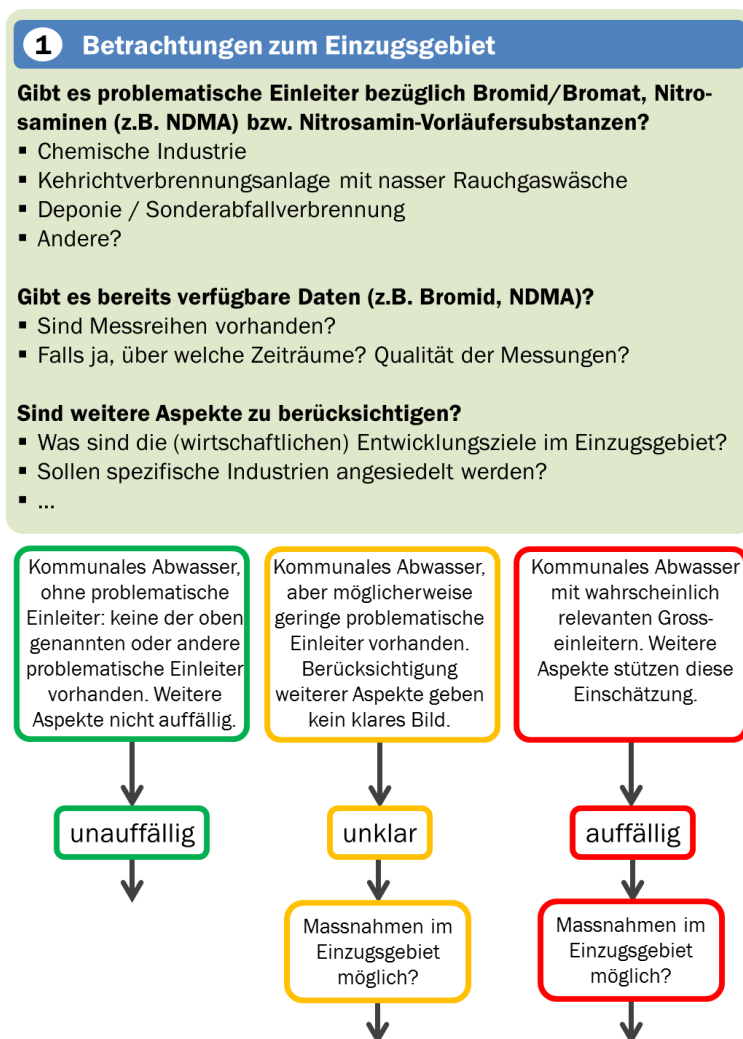


Abbildung 4. Relevante Aspekte für die Einzugsgebiet-Betrachtung, sowie erste grobe Beurteilung des Abwassers.

Bei diesen Betrachtungen handelt es sich um eine Momentaufnahme. Aus diesem Grund müssen möglichst viele bereits bekannte und relevante Aspekte, wie beispielsweise eine geplante wirtschaftliche Entwicklung im Einzugsgebiet in die Beurteilung miteinfließen. Denn industrielle Einleiter stellen tendenziell eine grössere Unsicherheit dar, als rein kommunale Einzugsgebiete, auf Grund der grossen im Einsatz stehenden Stoffvielfalt.

Eine grobe Einteilung des Abwassers in unauffällig, unklar oder auffällig ist auf dieser Stufe vorzunehmen. Diese Einteilung ist auch hilfreich zur Identifikation der Probenahme-Strategie für die nachfolgenden Abklärungen (siehe auch Kapitel „Repräsentativität der Probenahme und Häufigkeit der Durchführung der Abklärungen“): Bei einem unklaren und auffälligen Abwasser muss darauf geachtet werden, dass durch die Probenahme die problematischen Einleiter repräsentativ erfasst werden können, und die Betriebszustände der ARA miteinbezogen werden.

Diese Betrachtungen zum Einzugsgebiet ermöglichen eine erste Einschätzung der Situation bezüglich potenziell problematischer Einleiter. Falls solche identifiziert wurden, lohnt es sich bereits in dieser Phase zu überlegen, wie und wo an der Quelle Massnahmen getroffen werden können und wie wirksam diese sind. Bei einem relevanten Grosseinleiter mit beschränktem Reduktionspotential stellt sich die Frage, ob eine Ozonung zweckmässig ist. Falls dies nicht der Fall ist, können die Untersuchungen hier abgebrochen werden. Es ist ein alternatives Verfahren (z.B. Aktivkohle-basiertes Verfahren) zu realisieren.

6.4. Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung

In dieser Stufe geht es um Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung. Das Ziel besteht darin, aufbauend auf den Betrachtungen zum Einzugsgebiet, problematische Einleiter zu identifizieren. Dabei geht es einerseits um die bekannten problematischen Stoffe, wie Bromid/Bromat, Nitrosamine (NDMA) und allenfalls Chrom (Abb. 5). Erfahrungsgemäss zeigen die Konzentrationen dieser Stoffe eine zeitliche Variabilität im Zulauf. Repräsentative Probenahmen sind daher entscheidend. Es wird empfohlen, die Abwasserzusammensetzung mittels Wochenmischproben (5-Tagesmischproben, durchflussproportional) über eine längere Zeitperiode (3 bis 6 Monate) zu analysieren. Da die Chromat-Bildung in der Regel unproblematisch ist, können einzelne Chrom-Messungen bereits ausreichend sein. Die unter „Betrachtungen zum Einzugsgebiet“ vorgenommene Einstufung des Abwassers soll auf Grund dieser Messungen weiter erhärtet werden. Die Resultate können widersprüchlich ausfallen, was wichtige Hinweise liefert, dass relevante Einleiter noch nicht ausreichend bekannt sind.

Wurden bei den Standardparametern (CSB, DOC, NO₂, Farbstoffe, Leitfähigkeit, pH-Wert, etc.) unter „Betrachtungen zum Einzugsgebiet“ Unregelmässigkeiten oder Auffälligkeiten beobachtet, kann nun im Rahmen von vertieften Messkampagnen und Untersuchungen auf diese Aspekte und Parameter eingegangen werden. Bei Auffälligkeiten muss insbesondere deren Effekt auf die Ozonung gut überprüft werden.

- **Bromid:** In der Studie von Soltermann et al. (2016a; 2016b) wurden die Bromid-Konzentrationen in ARA-Zuläufen sowie deren Einzugsgebiete analysiert. Es hat sich gezeigt, dass bei vorwiegend kommunal geprägten Einzugsgebieten (d.h. ohne

problematische Einleiter) die Bromid-Konzentrationen unter 100 µg/L liegen. Für solche Abwässer ist die zu erwartende Bromat-Bildung bei herkömmlichen spezifischen Ozondosen von 0.5 bis 0.7 mgO₃/mgDOC im tiefen einstelligen µg/L-Bereich. Bei kommunalen Einzugsbieten mit wenigen Einleitern wurden Bromid-Konzentrationen im Bereich von 100 bis 400 µg/L festgestellt, während sie im Falle von relevanten Grosseinleitern deutlich über 400 µg/L liegen können (siehe Anhang für eine Zusammenstellung von potenziellen Bromid-Quellen). Bei Bromid-Konzentrationen über 400 µg/L ist in Abhängigkeit von der Ozondosis mit einer stark erhöhten Bromat-Bildung zu rechnen, und entsprechend von einer Ozonung abzusehen. Für Bromid-Konzentrationen im Bereich von 100 bis 400 µg/L muss die Bromat-Bildung in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis genauer untersucht werden.

Es gilt zu beachten, dass die Bildung von Bromat durch die Ozonung auf ein Minimum reduziert werden muss. Am effektivsten ist das zu erreichen, wenn die Bromid-Einträge im Einzugsgebiet durch Massnahmen an der Quelle eliminiert werden. Die Vermeidung einer erhöhten Bromat-Bildung durch betriebliche und verfahrenstechnische Massnahmen (z.B. Anwendung einer reduzierten Ozondosis bei hohen Bromid-Zulaufkonzentrationen) ist für solche Fälle (u.a. aufgrund der zu erwartenden Schwankungen in den Bromid-Zulaufkonzentrationen) nicht zu empfehlen, sondern es ist ein alternatives Verfahren (z.B. ein Aktivkohle-basiertes Verfahren) vorzuziehen.

- **Nitrosamine:** Die Nitrosaminbildung während der Ozonung ist noch nicht ausreichend verstanden. Zudem sind die meisten Vorläufersubstanzen unbekannt. In der Studie von Krauss et al. (2009) wurden die Nitrosamin-Konzentrationen im Zulauf von Schweizer ARA untersucht. Die Autoren kamen zum Schluss, dass bei vorwiegend kommunalem Abwasser die NDMA (*N*-Nitrosodimethylamin)-Konzentrationen unter 5 ng/L liegen. Für NMOR (*N*-Nitrosomorpholin), das in der Studie neben NDMA für die Schweiz als zweitwichtigstes Nitrosamin identifiziert wurde, lagen die Konzentrationen in kommunalem Abwasser unter 1 ng/L. Gemäss den Autoren deuten höhere Konzentrationen auf industrielle Einleiter hin. Zudem haben die Zulaufkonzentrationen in Fällen von industriellen Einleitern relativ stark variiert. Nitrosamin-Vorläufersubstanzen können aber auch aus ARA-internen Quellen stammen: so wurde in SgROI et al. (2014) darauf hingewiesen, dass für die Schlammmentwässerung und -eindickung teilweise DMA-basierte Polyacrylamid-Polymere verwendet werden, welche eine relevante NDMA-Quelle darstellen können (Einträge über Rückläufe). Daher ist es wichtig, das Abwasser im tatsächlichen Zulauf zur geplanten Ozonung, unter Berücksichtigung sämtlicher ARA-internen Rückläufe, zu testen.

Die Bildung von Nitrosaminen (v.a. NDMA) durch die Ozonung muss auf ein Minimum reduziert werden. Erhöhte NDMA-Konzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung deuten auf problematische Einleiter hin, jedoch gibt es keinen direkten Zusammenhang zwischen den NDMA-Konzentrationen im Zulauf zur Ozonung und dem NDMA Bildungspotenzial bei der Ozonung. In beiden Fällen sollten gezielte Massnahmen an der Quelle geprüft werden.

2 Messungen Zulauf Ozonung (d.h. Ablauf NKB)

Wie hoch sind die Konzentrationen der folgenden Stoffe im Zulauf zur geplanten Ozonung (Ablauf NKB):

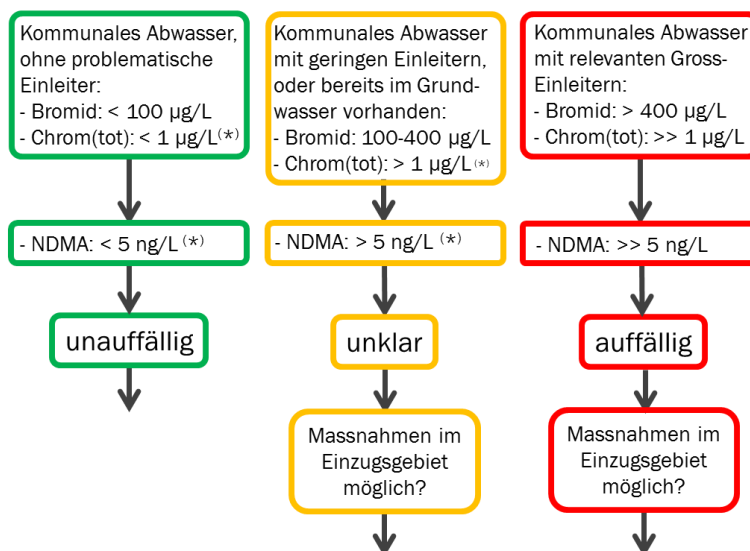
- Bromid / Bromat
- Nitrosamine (NDMA, NMOR), Korrelation zu Vorläufersubstanzen
- Chrom / Chromat

Gibt es Auffälligkeiten bei den Standard-Parametern?

- CSB, DOC, Farbe, Nitrit, pH-Wert, Leitfähigkeit, etc.

Vorgehen für Messkampagne:

- Wochenmischproben über 3-6 Monate, da die Zulaufkonzentrationen stark variieren können (bei Chrom können einzelne Messungen ausreichend sein).
- Im Idealfall mit Untersuchungen aus (3) «Abklärungen im Labor» kombinieren: Bromat-, NDMA-Bildung anschauen
- In Übereinstimmung mit dem Fazit aus (1) «Betrachtungen zum Einzugsgebiet»?



(*) oder gemäss Bestimmungsgrenze der gängigen analytischen Methoden.

Abbildung 5. Vorgehen zur Beurteilung der Abwasserzusammensetzung und Kriterien zur Einteilung des untersuchten Abwassers. CSB, DOC: gelöste organische Stoffe, NDMA: N-Nitrosodimethylamin, NMOR: N-Nitrosomorpholin.

- **Chrom:** Die Chromat (Chrom(VI))-Bildung ist schweizweit betrachtet als unproblematisch einzustufen, da in den meisten Fällen die Chrom(III)-Zulaufkonzentrationen zu gering sind. Um aber fallspezifisch eine Chromatbildung ausschliessen zu können, sind unbedingt einzelne Chrom(tot)- und Chrom(VI)-Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung durchzuführen. Gemessene Chrom(tot) Konzentrationen in Schweizer ARA-Zuläufen zeigen, dass sie in den meisten Fällen deutlich unter 1 µg/L liegen: in 70 beprobten Schweizer ARA war die Konzentration an Chrom(tot) <1 µg/L, während sie bei nur einer ARA bei 10 µg/L lag (Katsoyiannis und von Gunten, in prep). Erhöhte Chrom(tot)-Konzentrationen sind daher ungewöhnlich und ein Hinweis auf industrielle Aktivitäten oder andere spezifische Chrom-Belastungen im ARA-Einzugsgebiet. In solchen Fällen muss der Chromquelle nachgegangen werden. Tiefe Chrom-Konzentrationen stellen kein Risiko bezüglich

einer unerwünschten Chromat-Bildung dar, da diese bei der Ozonung sehr langsam abläuft. Zusätzlich sind die vorhandenen Chrom-Messungen im Klärschlamm heranzuziehen: Chrom(III) wird – wie andere Schwermetall auch - zu einem grossen Teil in den Belebtschlamm überführt. Grössere Schwankungen der Chrom-Konzentrationen im Klärschlamm oder auffällig hohe Werte können daher auf (periodisch) erhöhte Chrom-Zulaufkonzentrationen hindeuten und sind somit wichtige Hinweise auf spezifische Chrom-Belastungen oder industrielle Aktivitäten im ARA Einzugsgebiet. Die Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung können auf diese Weise erhärtet werden.

Es gilt zu beachten, dass die Bildung von Chromat durch die Ozonung auf ein Minimum reduziert werden muss. Erhöhte Chrom-Konzentrationen im Zulauf deuten auf problematische Einleiter hin.

- **Standardparameter:** Die Anforderungen an die Standardparameter sind in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) definiert. Es kann aber beispielsweise vorkommen, dass regelmässige organische Spitzenbelastungen auftreten, die in den Zulauf zur geplanten Ozonung durchschlagen: bei einem Schlammalter zwischen 10 und 20 Tagen, liegt die DOC -Ablaufkonzentration im Bereich von 5 bis 10 mgDOC/L. Periodische Nitrit-Spitzen im Ablauf (>1 mgNO₂-N/L) können ebenfalls auf problematische Stoffe hindeuten. Zudem reagiert Nitrit sehr rasch mit Ozon (für die Oxidation von 1 gNO₂-N wird 3.4 g Ozon benötigt), was zur Einhaltung der gesetzlich geforderten Reinigungsleistung entsprechend mehr Ozon verbraucht und daher bei der Auslegung und dem Betrieb der Ozonung berücksichtigt werden muss. Periodische Verfärbungen des Abwassers deuten auf industrielle Aktivitäten im Einzugsgebiet hin. Im Weiteren können auch die Verläufe des pH-Werts oder der Leitfähigkeit auf Auffälligkeiten hinweisen.

6.5. Abklärungen im Labor

In dieser Stufe werden mit Abwasserproben spezifische Untersuchungen im Labor durchgeführt. Diese Untersuchungen sind auch bekannt als „Ozontestverfahren“ (siehe auch Wunderlin et al., 2015, Schindler Wildhaber et al., 2015). Dazu wird bei der ARA im Zulauf zur geplanten Ozonung (d.h. im Ablauf des Nachklärbeckens) - analog zu den „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“ - eine 5-Tages-Mischprobe entnommen und im Labor untersucht. Die Untersuchungen werden bei den spezifischen Ozondosen 0.5, 1 und 1.5 mgO₃/mgDOC durchgeführt, um dadurch normale und extreme Betriebszustände zu simulieren. Die detaillierte Arbeitsanweisung für diese Untersuchungen ist in einem separaten Dokument verfügbar unter www.micropoll.ch (siehe „Anleitung zur Durchführung der Laborversuche“). Eine Liste von möglichen Labors kann durch die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt werden.

Nachfolgend wird kurz auf die einzelnen Untersuchungen eingegangen (siehe auch Abb. 6). Für einen detaillierten Beschrieb der Untersuchungen sowie für Angaben zu den Referenzbereichen siehe Wunderlin et al. (2015) oder Schindler Wildhaber et al. (2015).

3 Abklärungen im Labor

(A) Matrixeffekte auf die Ozon-Stabilität

- Liegt die Ozon-Exposition im Referenzbereich? Falls nicht, inwiefern weicht sie davon ab? Liegt sie höher oder tiefer?

(B) Matrixeffekte auf OH-Radikal-Stabilität

- Liegt die OH-Radikal-Exposition im Referenzbereich? Falls nicht, inwiefern weicht sie davon ab? Liegt sie höher oder tiefer?

(C) Abbaueffizienz für Spurenstoffe (z.B. Atrazin, Phenytoin)

- Diese Stoffe werden hauptsächlich über die OH-Radikale abgebaut
- Wie gut werden diese Stoffe abgebaut?

(D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung

- Grundsatz: Die Bromat-Bildung muss auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG)
- Wie hoch ist die Bromat-Bildung?

(E) Oxidationsnebenprodukte: NDMA-Bildung

- Grundsatz: Die NDMA-Bildung muss auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG)
- Wie hoch ist die NDMA-Bildung?
- Wie gut ist die Elimination durch die biologische Nachbehandlung?

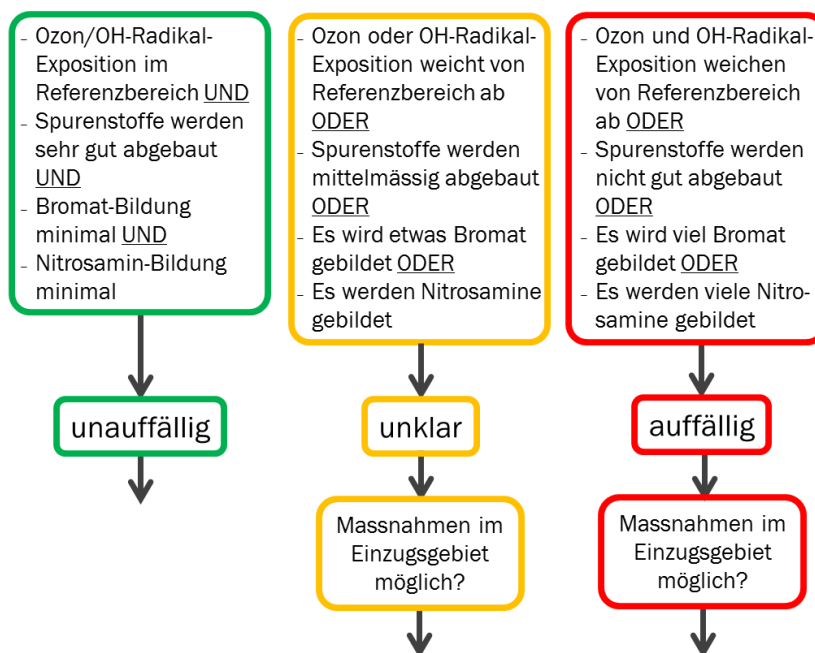


Abbildung 6. Zu untersuchende Aspekte im Rahmen der Abklärungen im Labor, sowie Kriterien für die Beurteilung des untersuchten Abwassers. Für Angaben zu den Referenzbereichen siehe Wunderlin et al. (2015) oder Schindler Wildhaber et al. (2015).

(A) Matrixeffekte auf die Ozon-Stabilität

Bei diesen Untersuchungen wird bei spezifischen Ozondosen von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC die Ozon-Exposition ermittelt. Anhand eines Vergleichs mit unproblematischen Referenzabwässern kann beurteilt werden, ob es zwischen dem untersuchten Abwasser (Ablauf Nachklärung) und den unproblematischen Referenzabwässern Unterschiede gibt: bei unproblematischen Abwässern liegt die Ozon-

Exposition im Bereich der Referenzdaten, während Abweichungen, nach oben wie auch nach unten, ein Indiz für auffällige Abwässer sind.

(B) Matrixeffekte auf die OH-Radikal-Stabilität

Bei diesen Untersuchungen wird, analog und gleichzeitig zur Bestimmung der Ozon-Exposition, bei spezifischen Ozondosen von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC die OH-Radikal-Exposition ermittelt. Anhand eines Vergleichs mit unproblematischen Referenzabwässern kann beurteilt werden, ob es zwischen dem untersuchten Abwasser (Ablauf Nachklärung) und den unproblematischen Referenzabwässern Unterschiede gibt: bei unproblematischen Abwässern liegt die OH-Radikal-Exposition im Bereich der Referenzdaten, während Abweichungen, nach oben wie auch nach unten, ein Indiz für auffällige Abwässer sind.

(C) Abbaueffizienz für Spurenstoffe (beispielsweise Atrazin, Phenytoin)

Bei einer spezifischen Ozondosis von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC wird die Abbaueffizienz der beiden Spurenstoffe Atrazin und Phenytoin (oder anderer Substanzen mit ähnlicher Oxidierbarkeit) bestimmt. Beide Stoffe reagieren nur sehr langsam mit Ozon. Sie werden daher hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut. Die Abbaueffizienz hängt direkt von der OH-Radikal-Exposition ab (siehe oben). Anhand der ermittelten OH-Radikal-Expositionsdaten sowie der Reaktionskonstanten kann die Abbaueffizienz bestimmt und mit der hier gemessenen Eliminationsleistung verglichen werden. Dies dient auch der Überprüfung der Module (A) und (B). Bei unproblematischen Abwässern, mit OH-Radikal-Expositionen im Bereich der Referenzdaten, findet - abhängig von der spezifischen Ozondosis - eine gute Elimination der beiden untersuchten Stoffe statt. Werden die beiden Stoffe nicht oder nur mittelmässig eliminiert, ist dies ein Zeichen für ein möglicherweise problematisches Abwasser (tiefe OH-Radikal-Expositionen).

(D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung

Die Bromat-Bildung wird bei spezifischen Ozondosen von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC bestimmt. Die Bestimmung der Bromid-Konzentrationen im Zulauf (siehe „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“) lässt bereits eine Einschätzung der potenziellen Bromat-Bildung zu. Für die Realisierung einer grosstechnischen Ozonung muss die Bromat-Bildung auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG).

(E) Oxidationsnebenprodukte: NDMA-Bildung

Analog zur Bromat-Bildung wird auch die Nitrosaminbildung durch die Ozonung bei spezifischen Ozondosen von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC bestimmt. Da die Nitrosamine unter aeroben Bedingungen teilweise wieder abgebaut werden können, wird die Nitrosamin-Konzentration nach der Ozonung und nach der biologischen Nachbehandlung gemessen. Für die Realisierung einer grosstechnischen Ozonung muss die Nitrosamin-Bildung auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG). Falls Nitrosamine durch die Ozonung gebildet werden, ist es wichtig, dass sie in der biologischen Nachbehandlung wieder signifikant eliminiert werden.

6.6. Biotests

In dieser Stufe werden Abklärungen mittels ökotoxikologischer Tests vorgenommen, um mögliche negative Effekte von unbekanntem Oxidationsnebenprodukten zu erfassen (Abb.

1 und 7). Es geht somit nicht darum, die Effekte der Elimination von Mikroverunreinigungen in behandeltem Abwasser zu bewerten. Diese sind bekannt und bereits in anderen Untersuchungen dokumentiert (z.B. Kienle et al., 2015). Hier soll stattdessen anhand geeigneter (öko)toxikologischer Tests abgeklärt werden, ob eine Ozonung unerwünschte Oxidationsnebenprodukte bildet und dadurch die Toxizität des behandelten Abwassers erhöht wird. Dazu werden die Abwasserproben aus den „Abklärungen im Labor“ (Ablauf Nachklärung, Behandlung mit Ozon, Behandlung mit Ozon inklusive anschließende biologische Nachbehandlung) verwendet.

Tabelle 1. Übersicht über die Biotests, die verwendeten Testorganismen, sowie die nachweisbaren Effekte (nach Kienle und Langer, 2016).

Biotest	Testorganismus	Nachweisbare Effekte (Wirkung)
Ames-Test	Bakterien (Salmonellen)	Vererbare Veränderung des Erbguts (Mutagenität)
Chronischer Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen	Wasserfloh	Hemmung der Fortpflanzung, verringertes Überleben
Kombinierter Algentest	Grünalgen	Hemmung der Photosynthese (u.a. Wirkung bestimmter Herbizide) und Hemmung des Wachstums
Fischeitertest	Zebrabärbling	Erhöhung der Sterblichkeit
UmuC-Test	Bakterien (Salmonellen)	Schädigung des Erbguts (Gentoxizität)
Lumineszenz-Hemmtest	Leuchtbakterien	Hemmung der Biolumineszenz

Für diese Untersuchungen werden folgende drei Tests als Minimalset empfohlen (siehe Tab. 1 grau hinterlegt, und Abb. 7): (i) AMES-Test (mit den Zelllinien TA98 und TA100 mit und ohne S9-Aktivierung), (ii) Fortpflanzung von Wasserflöhen mit *Ceriodaphnia dubia* und (iii) kombinierter Algentest (mit Grünalgen). Diese Tests repräsentieren verschiedene trophische Stufen und toxikologische Endpunkte, wie Mutagenität, Populationswachstum und Photosynthesehemmung. Die angewandten Tests müssen nicht auf diese Auswahl beschränkt bleiben, sondern es können auch andere geeignete Tests durchgeführt werden. Als weitere Optionen sind beispielsweise der UmuC-Test, der Leuchtbakterientest, und der Fischeitertest denkbar. Die Auswahl ist nicht, und soll auch nicht, abschliessend sein. Details zur Durchführung der Tests sind mit den zuständigen Laboren zu besprechen.

Bei der Beurteilung der Resultate der durchgeführten Biotests wird primär überprüft, wie sich die Toxizität durch die Behandlung mit Ozon und der anschließenden biologischen Nachbehandlung verändert. Nur eine Abnahme der Toxizität durch die Behandlung mit Ozon und anschließender Nachbehandlung ist erwünscht und stellt eine Verbesserung dar. Eine Zunahme der Toxizität ist unerwünscht und zeigt eine Auffälligkeit an. Von einer Ozonung ist dann grundsätzlich abzusehen. Ergänzend zu dieser relativen Betrachtung kann die ermittelte Toxizität mit unproblematischen Referenzabwässern verglichen werden. Bei der Interpretation der Resultate aus den (öko)toxikologischen Abklärungen sollen die Erfahrungen der Labore, welche die Biotests durchführen, mit einbezogen werden.

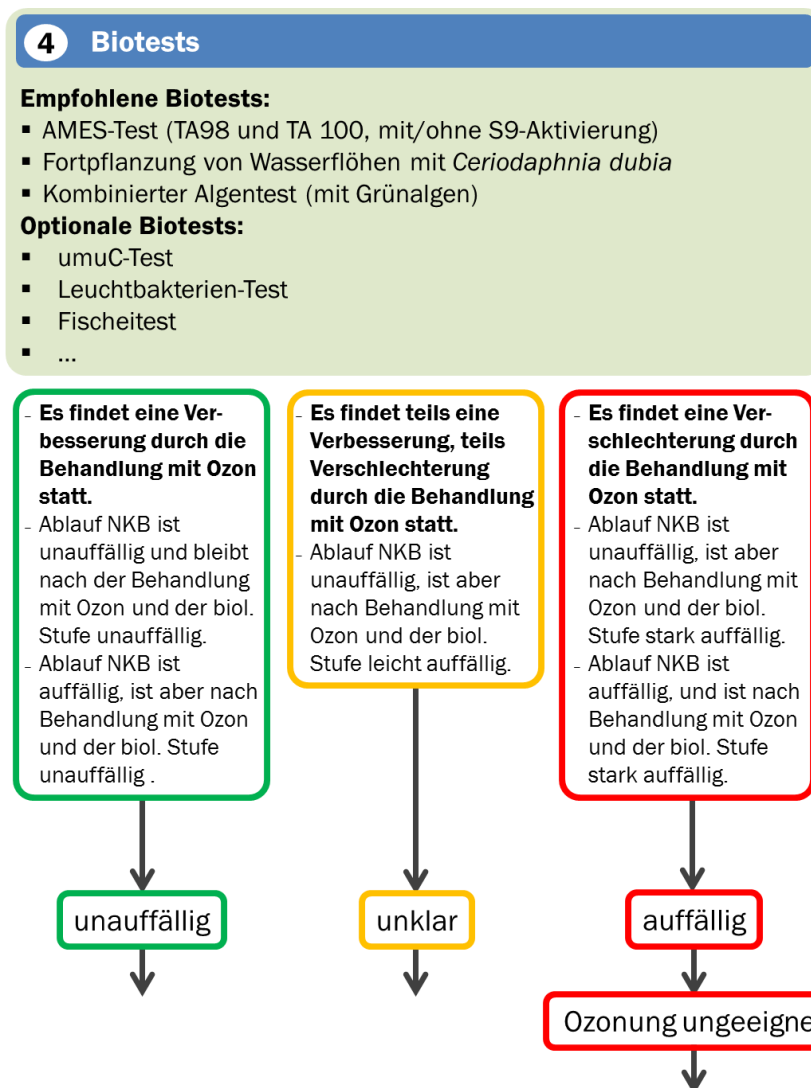


Abbildung 7. Empfohlene und optionale Biotests (für detailliertere Information zu diesen Biotests siehe auch Tabelle 1). Bei der Interpretation der Resultate geht es in erster Linie darum, wie sich die Toxizität durch die Behandlung verändert. Unauffällig: die Toxizität wird deutlich verringert oder bleibt tief; leicht auffällig: die Toxizität nimmt durch die Behandlung leicht zu; stark auffällig: die Toxizität nimmt durch die Behandlung stark zu.

7. Repräsentativität der Probe und Häufigkeit der Durchführung

Die Häufigkeit der Durchführung der Abklärungen wird durch die Variabilität des Einzugsgebiets vorgegeben. Die „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“ werden über einen Zeitraum von 3 bis 6 Monaten (5-Tagesmischproben) empfohlen, da beispielsweise die Bromid-Frachten sehr variabel sein können. Da die Chromat-Bildung in der Regel unproblematisch ist, können einzelne Chrom-Messungen bereits ausreichend sein. Für die „Abklärungen im Labor“ kann bei einem unauffälligen, kommunalen Abwasser eine ein- bis zweifache Durchführung (d.h. mit ein bis zwei verschiedenen 5-Tagesmischproben) ausreichend sein, wenn die Probe repräsentativ war. Die Abklärungen können aber auch mehrfach durchgeführt werden, falls das notwendig ist. Dies gilt insbesondere für unklare und auffällige Abwässer, in welchen die

Abwasserzusammensetzung sehr stark variieren kann. Es muss darauf geachtet werden, dass durch die Probenahme die (periodisch einleitenden) problematischen Einleiter repräsentativ erfasst, und die (verschiedenen) Betriebszustände der ARA miteinbezogen werden. Ebenfalls müssen die ARA-internen Rückläufe bei der Probenahme miteinbezogen werden. Im Falle einer Zusammenlegung von zwei ARA muss die Repräsentativität der untersuchten Proben sichergestellt sein. Hierzu sollte ein durchflussproportionaler Mix der Abwässer untersucht werden. Werden die Abwässer aber erst nach der Zusammenlegung mit einem anderen biologischen Verfahren vorbehandelt (z.B. Einführung einer Nitrifikation), ist darauf zu achten, dass das künftige biologische Verfahren bereits in die Vorabklärungen miteinbezogen werden kann. Es ist auf jeden Fall wichtig, in einer solchen Situation frühzeitig den Dialog mit den zuständigen Behörden zu suchen.

Grundsätzlich gilt, dass von einer Ozonung abzusehen ist, falls es schwierig ist, das Abwasser repräsentativ zu beproben, und somit nur eine bedingt aussagekräftige Beurteilung des Abwassers vorgenommen werden kann.

8. Finale Beurteilung

Anhand der durchgeführten Abklärungen muss das untersuchte Abwasser abschliessend beurteilt werden. Dazu werden die untersuchten Abwässer in folgende Bereiche eingeteilt:

- **Eine Ozonung des Abwassers hat sich bei allen Untersuchungen als KLAR UNPROBLEMATISCH erwiesen:** Eine Ozonung ist für dieses Abwasser geeignet, falls die Probe repräsentativ war (es empfiehlt sich, nicht nur auf eine Messkampagne abzustützen). Weiterführende Untersuchungen sind zu empfehlen (siehe „Weiterführende Abklärungen“).
- **Eine Ozonung des Abwassers hat sich durch die Untersuchungen als KLAR PROBLEMATISCH erwiesen:** Eine Ozonung ist für dieses Abwasser ungeeignet. Wenn keine gezielten Massnahmen an der Quelle möglich sind, beziehungsweise die problematischen Einleiter nicht restlos identifiziert werden konnten, muss auf ein alternatives Verfahren (z.B. ein Aktivkohle-basiertes Verfahren) gesetzt werden. Zudem muss auch bedacht werden, dass in einem industriell geprägten Einzugsgebiet die künftigen Entwicklungen unklar sind. Auch wenn beispielsweise Massnahmen an der Quelle im heutigen Einzugsgebiet die Situation massiv verbessern können, besteht keine Garantie, dass dies auch künftig so bleibt.
- **Die Abklärungen haben keine klaren Resultate ergeben, die Ozonung des Abwassers kann daher NICHT ALS KLAR GEEIGNET/UNGEEIGNET eingestuft werden:** Es kann anhand der Abklärungen nicht abschliessend beurteilt werden, ob das untersuchte Abwasser für eine Ozonung geeignet ist, weil sich vereinzelt Auffälligkeiten gezeigt haben. Das deutet auf problematische Einleiter im ARA-Einzugsgebiet hin. Können aufgrund der Art der Auffälligkeit (z.B. periodisch erhöhte Bromid-Konzentrationen) die problematischen Einleiter identifiziert werden, müssen entsprechende Massnahmen an der Quelle geprüft werden. Sind die notwendigen Massnahmen aber nicht realistisch und unverhältnismässig, ist das Abwasser nicht

für eine Ozonung geeignet. Es muss ein Aktivkohle-basiertes Verfahren realisiert werden. Bei Massnahmen im Falle einer bekannten und quantifizierbaren (Vorläufer-)Substanz (z.B. Bromid) kann die Verbesserung durch die getroffene Massnahme an der Quelle anhand von rechnerischen Abschätzungen ermittelt werden (z.B. effektive Bromidkonzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung nach der Realisierung der Massnahmen). Sind die Vorläufersubstanzen aber unbekannt (z.B. Auffälligkeiten bei den Biotests) müssen die Untersuchungen nach der Umsetzung der Massnahmen an der Quelle nochmals durchgeführt werden. Im Idealfall kann das Abwasser dann als unproblematisch eingestuft werden. Falls die getroffenen Massnahmen aber zu wenig effektiv sind, bleibt die Aussage unklar. Ein abschliessender Entscheid für die Ozonung ist zu wenig stark abgestützt. In diesem Falle muss ein Aktivkohle-basiertes Verfahren realisiert werden.

Im Weiteren ist anzumerken, dass bei einer Verfahrenskombination (Ozon mit Aktivkohle) die kritischen Aspekte einer alleinigen Ozonbehandlung nicht automatisch beseitigt werden: durch die Ozonung gebildete Oxidationsnebenprodukte werden auf der nachfolgenden Aktivkohlestufe nicht unbedingt eliminiert. Vielmehr gilt es auch bei einer Verfahrenskombination vorgängig die relevanten Randbedingungen abzuklären und in die Planung sowie in den Betrieb miteinzubeziehen. Dazu gehören beispielsweise auch diese Abklärungen zur Verfahrenseignung Ozonung.

9. Weiterführende Abklärungen

Für geeignete Abwässer werden die nachfolgenden weiteren Abklärungen empfohlen; diese sind nicht abschliessend:

- **Bromat-Bildung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen:** Es ist bekannt, dass ab einer spezifischen Ozondosis von zirka 0.4 mgO₃/mgDOC die Bromat-Bildung signifikant ansteigt (Soltermann et al., 2016a; 2016b). Die notwendige Ozondosis zur Behandlung von Abwasser liegt üblicherweise im Bereich von 0.4 bis 0.7 mgO₃/mgDOC. Daher ist es zu empfehlen, die Bromat-Bildung für den optimalen Ozondosis-Bereich detaillierter zu bestimmen (z.B. bei 6 verschiedenen spezifischen Ozon-Dosen). Zur Erinnerung: In den vorangehenden Abklärungen wurden die extremen Betriebszustände bei den spezifischen Ozondosen 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC untersucht.
- **Effekte des pH-Wertes:** Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf die Ozon-Stabilität, d.h. bei höherem pH-Wert zerfällt das Ozon schneller. Für die Dimensionierung muss der pH-Wert daher berücksichtigt werden. Anhand der Ozon-Expositionsexperimente (siehe „Abklärungen im Labor“) bei verschiedenen pH-Werten (z.B. bei pH 7.5 und 8) können Informationen für die Dimensionierung abgeleitet werden. Zudem muss der pH-Wert bei der Probenahme auf der ARA bestimmt werden. Da sich der pH-Wert durch den Proben transport und die Probenaufbereitung ändern kann, muss er im Labor vor der Durchführung der Untersuchungen wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht werden.

- **Abbaueffizienz der Leitsubstanzen:** Anhand der Stoffe zur Überprüfung des Reinigungseffekts wird der Betrieb der Ozonung und der anderen Verfahren zur Elimination der Mikroverunreinigungen in regelmässigen Abständen durch die Behörde überprüft. Es muss dabei relativ zum Rohwasser ein Reinigungseffekt von 80% eingehalten werden (GSchV SR 814.20 Anhang 3.1 Ziffer 2 Nummer 8; Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen). Anhand von Laborexperimenten kann der Bereich der optimalen spezifischen Ozondosis bestimmt werden, bei welcher der geforderte Reinigungseffekt erreicht wird (dies kann auch bereits im Rahmen der „Abklärungen im Labor“ durchgeführt werden).

Eine Pilotierung vor Ort ist relativ aufwändig und teuer, insbesondere wenn die Untersuchungen mit Biotests begleitet werden (siehe z.B. Fux et al., 2015). Zeigen obige Resultate ein unklares Bild, ist es fraglich, ob anhand einer umfassenden Pilotierung diese Unklarheiten beseitigt werden können. Eine Pilotierung wird daher nicht als Bestandteil der Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung betrachtet.

Bei Abwasser, das sich für eine Ozonung eignet, kann eine Pilotierung zu Betriebsoptimierungszwecken sinnvoll sein. Eine Pilotierung zu Betriebsoptimierungszwecken wird jedoch nicht als Teil der Investitionskosten abgegolten.

10. Überwachung der Abwasserzusammensetzung bei ARA mit Ozonung

Es sind geeignete Überwachungskonzepte anzuwenden und notwendige Massnahmen zu treffen, um auch nach der Realisierung einer Ozonung einen guten und gewünschten Betrieb (d.h. langfristige Verbesserung der Abwasserqualität durch die Ozonung) aufrecht zu erhalten. Anhand von geeigneten Überwachungsparametern sollen Auffälligkeiten rechtzeitig detektiert werden können. Ein Dokument dazu wird gegenwärtig durch die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ erarbeitet.

11. Zentrale Sammlung und Ablage der Daten

Nach Abschluss der Untersuchungen werden die Daten in anonymisierter Form der VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt. Damit kann der Datensatz zur Bestimmung der Referenzbereiche laufend erweitert werden.

12. Auskunft bei Fragen und Unklarheiten

Bei Fragen und Unklarheiten zu diesen Abklärungen, oder bei schwer interpretierbaren Daten kann die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ beigezogen werden.

13. Anhang

Quelle	Prozess	Variabilität der Fracht	Bemerkungen
Grosse Bromidquellen			
Kehricht-verbrennungsanlagen	Brom aus Hausmüll (v.a. Flammschutzmittel in Kunststoff) gelangt als Bromid ins Abwasser der nassen Rauchgasreinigung, in die Flugasche und Schlacke	Kontinuierliche Fracht, z. T. wird das Abwasser chargenweise abgegeben	Das KVA-Abwasser wird teilweise nach der Aufbereitung direkt in den Vorfluter geleitet. Bromid aus KVA gelangt auch via Schlacke aus der Schwermetallfällung in die Sonderabfallind. oder via Flugasche und Schlacke auf Deponien
Reaktor- und Feststoffdeponien	Bromid wird aus KVA-Flugasche, -Schlacke oder Abfällen der chem. Industrie ausgewaschen	Erhöhte Fracht bei Niederschlagsereignissen	
Chem. Industrie	Brom ist eine häufige Abgangsgruppe bei der Synthese und wird auch zur Herstellung von bromierten Produkten verwendet; Chemikalien zur Neutralisation (z.B. Schwefelsäure) können erheblich mit Bromid verunreinigt sein.	Sehr hohe kurz- und langfristige Variabilität, je nach Produktionscharge	
Sonderabfallindustrie	Sonderabfallverbrennungen mit nasser Rauchgasreinigung (Verbrennung von Kunststoffen, halogenierten Lösungsmitteln usw.) und nasschemische Aufbereitung von bromidhaltigen Schlacken und Flüssigkeiten	Sehr hohe kurz- und langfristige Variabilität, je nach Produktionscharge	
Niederschlag	Bromid aus marinen Aerosolen	Je nach Niederschlag	Die Bromidkonzentration im Niederschlag in der Schweiz ist mit ~1-5 µg L ⁻¹ gering im Vergleich zu küstennahen Gebieten
Mittlere Bromidquellen			
Papier-, Stahl-, Lebensmittelindustrie	Desinfektion von halboffenen Kühlkreisläufen oder Produktionsprozessen mit bromhaltigen Bioziden (Bromid als Abgangsgruppe)	Kontinuierliche Fracht, selten wird das Abwasser chargenweise abgegeben	Häufig werden brombasierte Biozide verwendet
Kleine Bromidquellen			
Hallen-, Freibäder	Bromierte Desinfektionsmittel werden selten eingesetzt. In ganz seltenen Fällen wird unterbromige Säure mittels Oxidation von NaBr hergestellt	Die kontinuierliche Fracht (Wasseraustausch) ist gering. Bei Beckenrevisionen kann die Fracht kurzzeitig ansteigen	Bromierte Desinfektionsmittel kommen mehrheitlich in privaten Bädern zum Einsatz
Solebäder	Weisen oft einen geringen Bromidgehalt auf	Die kontinuierliche Fracht (Wasseraustausch) ist gering. Bei Beckenrevisionen kann die Fracht kurzzeitig ansteigen.	
Exkremete Mensch	Die Bromidfracht wird auf 7-8 mg d ⁻¹ Einwohner ⁻¹ geschätzt	kontinuierliche Fracht	
Nicht relevante Bromidquellen			
Konsumprodukte (Kosmetika, Shampoo, Waschmittel, ...)	Produkte enthalten teilweise bromierte Zusatzstoffe (Konservierungsmittel, Biozide), welche Bromid abgeben können	Kontinuierliche Fracht	
Strassensalz und Industriesalz	Verwendung von Salz in der Industrie oder als Tausalz	Je nach Verwendung des Salzes	Der Bromid-Anteil im Schweizer Salz ist sehr gering (10-15 mg _{Bromid} / kg _{Salz} , Rheinsaline).
Landwirtschaft	Teilweise werden bromierte Pestizide und selten NaBr oder KBr als Düngemittel verwendet	Saisonale Fracht	Gelangt selten in die ARA
Zementwerke	Verbrennen alternative Brennstoffe (Hausmüll und teilweise Sonderabfall), allerdings ohne nasse Rauchgasreinigung, weshalb kein bromidhaltiges Abwasser anfällt		Zementwerke können in Zukunft potenziell mit nasser Rauchgasreinigung ausgerüstet werden.
Potenzielle Quellen, nicht relevant in der Schweiz			
Landwirtschaft	Einsatz von Methylbromid (Pestizid)	Saisonale Fracht.	Nicht mehr zugelassen in der Schweiz
Öl- und Gas-Bohrindustrie	CaBr ₂ , NaBr und ZnBr ₂ werden als Additive bei Bohrungen verwendet.	Je nach Betrieb kontinuierlich oder chargenweise	Zur Zeit vermutlich nicht relevant für die Schweiz
Photoindustrie	Verwendet für Photofilme und Silberpapier		Die Bedeutung dieser Quelle hat stark abgenommen und ist für die Schweiz aktuell wohl nicht relevant

Tabelle A1. Übersicht über potentielle Bromidquellen (Soltermann et al., 2016b, angepasst).

14. Literaturverzeichnis

- Abegglen, C. und Siegrist, H. (2012). Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranalgen. Bundesamte für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.
- CDPH (2009): NDMA and Other Nitrosamines – Drinking Water Issues. Department of Public Health. www.cdph.ca.gov
- Dominguez, D., Diggelmann, V., Binggeli, S. (2016). Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasseranlagen. Finanzierung von Massnahmen. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1618: 34 S.
- EDI (2015): Eidgenössisches Departement des Innern. Verordnung des EDI über Fremd- und Inhaltsstoffe in Lebensmitteln Vom 26. Juni 1995 (Stand 1. Oktober 2015). Bern, Schweiz.
- GSchG: Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer (Gewässerschutzgesetz), 814.20, vom 24. Januar 1991 (Stand am 1. Januar 2016).
- GSchV: Gewässerschutzverordnung, 814.201, vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Januar 2016).
- Fux, C., Kienle, C., Joss, A., Wittmer, A., Frei, R. (2015). Ausbau der ARA Basel mit 4. Reinigungsstufe – Pilotstudie: Elimination Mikroverunreinigungen und Ökotoxikologische Wirkungen. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 10-17.
- Katsoyiannis, I.A., von Gunten, U. (in prep.). Fate of Cr(III) during ozonation of secondary municipal wastewater effluent: Kinetic and mechanistic aspects.
- Kienle, C., Kase, R., Schärer, M., Werner, I. (2015). Ökotoxikologische Biotests – Anwendung von Biotests zur Evaluation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 18-26.
- Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J. (2009). Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants. Water Research, 43: 4381-4391.
- Langer, M. und Kienle, C. (2016). Effektmessung: Ökotoxikologische Biotests zur Beurteilung der Abwasserbehandlung. 79./80. VSA-Fortbildungskurs: Mikroverunreinigungen, Emmetten.
- Lee, Y., von Gunten U. (2016). Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. Environmental Science: Water Research and Technology, 2, 421-442.
- Oekotoxzentrum (2015). Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat. http://www.oekotoxzentrum.ch/media/90565/bromat_dossier_final.pdf

- Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E., von Gunten, U. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research* 75, 324–335.
- Sgroi, M., Roccaro, P., Oelker, G.L., Snyder, S.A. (2014). *N*-nitrosodimethylamine formation upon ozonation and identification of precursors source in a municipal wastewater treatment plant. *Environmental Science and Technology*, 48: 10308-10315.
- Soltermann, F., Abegglen, Ch., Götz, Ch., von Gunten U. (2016a). Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. *Environmental Science and Technology*, 50: 9825-9834.
- Soltermann, F., Abegglen, Ch., Götz, Ch., Zimmermann-Steffens, S., von Gunten, U. (2016b). Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation. *Aqua & Gas*, Nr. 10, S. 64-71.
- Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen, 814.201.231, vom 3. November 2016 (Stand am 1. Dezember 2016).
- WHO (2008): *Guidelines for Drinking-Water Quality*, 3rd edition including 1st and 2nd addenda.
- Wunderlin, P., Mestankova, H., Salhi, E., Schindler-Wildhaber, Y., Schärer, M., Schirmer, K., von Gunten, U. (2015). Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas*, Nr. 7/8, S. 25-38.
- Zappatini, A. und Götz, C. (2015). Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Anleitung zur Durchführung der Laborversuche. Envilab, im Auftrag des VSA. Zofingen, September 2015.