

Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin

Band 5

**Pilotuntersuchungen
zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung
von Klärwerksabläufen für die Entfernung
von organischen Spuren- und Wirkstoffen
und zur Desinfektion**

PILOTOX

Carsten Bahr, Mathias Ernst, Martin Jekel

in Zusammenarbeit mit
Bernd Heinzmann, Francis Luck, Achim Ried

Projektfinanzierung



Pilotuntersuchungen
zur kombinierten oxidativ-biologischen Behandlung
von Klärwerksabläufen für die Entfernung von
organischen Spuren- und Wirkstoffen und zur Desinfektion
Carsten Bahr, Mathias Ernst., Martin Jekel
in Zusammenarbeit mit Bernd Heinzmann, Francis Luck, Achim Ried
Berlin 2007.

Schriftenreihe Kompetenzzentrum Wasser Berlin, 1.2004 ff., Band 5

Herausgeber:

Dr. Bodo Weigert

Redaktion:

Dr. Bernd Heinzmann

Layout

Philipp Uhl:

Alle Rechte vorbehalten
© Kompetenzzentrum Wasser Berlin gGmbH, Berlin 2007
Cicerostraße 24
10709 Berlin
www.kompetenz-wasser.de

Umschlag: Votum GmbH, Berlin
Druck: Papyrus-Druck GmbH, Berlin

Inhaltsverzeichnis

ABSTRACT	1
KURZFASSUNG	3
1 EINLEITUNG	5
1.1 Die Berliner Wassersituation	5
1.2 Organische Spurenstoffe	7
1.3 Einsatz von Ozon	8
1.4 Zielsetzung des PILOTOX-Projekts	12
2 METHODIK	15
2.1 Pilotanlage	15
2.1.1 Ozonungsanlage	15
2.1.2 Membrananlage	18
2.2 Analytik	19
2.3 Biologische Abbaubarkeit und Wiederverkeimung	23
2.3.1 AOC-Bestimmung	23
2.3.2 Bodensäulen	24
2.3.3 Reaktivierbarkeit	24
2.3.4 Wiederverkeimung	25
3 ERGEBNISSE	27
3.1 Charakterisierung des unbehandelten Klarwassers	27
3.1.1 Allgemeine Parameter	27
3.1.2 Organische Spurenstoffe	30
3.1.3 Mikrobielle Parameter	31
3.2 Ozonung	32
3.2.1 Veränderung der organischen Summenparameter	32
3.2.2 Entfernung der organischen Spurenstoffe	36
3.2.3 Desinfektionswirkung	43
3.3 Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid	45
3.4 Einfluss der partikulären Wasserinhaltsstoffe	50
3.5 Bildung von Bromat	53
3.6 Biologische Abbaubarkeit und Wiederverkeimung	55
3.6.1 Ermittlung des AOC	55
3.6.2 Ermittlung des BDOC über Bodensäulenversuche	56
3.6.3 Reaktivierbarkeit	57
3.6.4 Wiederverkeimpotential	58
3.7 Toxikologische Bewertung	62
3.7.1 Gutachten zur Ökotoxikologie und Gentoxikologie	62
3.7.2 Leuchtbakterientest	63
3.8 Betriebssicherheit	65
3.9 SAK ₂₅₄ als Steuerungsparameter	66

3.10	Wirtschaftliche Aspekte.....	70
4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	75
5	LITERATUR.....	79
6	ANHANG	84
6.1	Technische Zeichnungen und Fotos	84

Abbildungen

Abb. 1-1	Wasserversorgung und Abwasserentsorgung in Berlin [BWB 2006]	5
Abb. 1-2	Abfluss der Spree in Höhe SophieWerder 2003 [SEN-STADTENTW. 2004]	6
Abb. 1-3	Direkte und Indirekte Ozonreaktion nach [STAELIN 1985].....	9
Abb. 2-1	Fließschema und Foto der PILOTOX-Versuchsanlage	15
Abb. 2-2	Ozonbilanzierung.....	16
Abb. 2-3	Leistungsdiagramm der Ozonanlage.....	17
Abb. 2-4	Zenon Membrananlage	18
Abb. 2-5	Bodensäulen.....	24
Abb. 3-1	DOC-Fraktionen bei der LC-OCD-Analytik am Beispiel eines Oberflächenwassers.....	28
Abb. 3-2	Charakterisierung und Vergleich des DOC im gereinigten Abwasser.....	29
Abb. 3-3	Übersicht: Konzentrationsbereiche der untersuchten Spurenstoffe	30
Abb. 3-4	Veränderung der organischen Summenparameter bei der Ozonung	33
Abb. 3-5	Effekt der Ozonung auf den DOC (LC-OCD-Analytik).....	34
Abb. 3-6	Effekt der Ozonung auf die UV-Aktivität des DOC (LC-OCD-Analytik).....	35
Abb. 3-7	Oxidativer Abbau des CSB durch steigende spezifische Ozonzehrung.....	36
Abb. 3-8	Entfernung der sauren Pharmaka (1).....	37
Abb. 3-9	Entfernung der sauren Pharmaka (2).....	38
Abb. 3-10	Entfernung der neutralen Pharmaka	39
Abb. 3-11	Entfernung der Metabolite (neutrale Pharmaka)	40
Abb. 3-12	Entfernung der endokrin wirksamen Stoffe	41
Abb. 3-13	Entfernung der Röntgenkontrastmittel.....	42
Abb. 3-14	Desinfektionswirkung mit steigender Ozonzehrung	43
Abb. 3-15	Einhaltung der mikrobiologischen Grenzwerte	44
Abb. 3-16	Kombination O ₃ und H ₂ O ₂ (Versuch 22.02.2005).....	46
Abb. 3-17	Kombination O ₃ und H ₂ O ₂ (Versuch 18.05.2005).....	47
Abb. 3-18	Kombination O ₃ und H ₂ O ₂ (Versuch 28.06.2005).....	48
Abb. 3-19	Einfluss von O ₃ /H ₂ O ₂ auf die Desinfektion, für 6 mg/L O ₃	49
Abb. 3-20	LC-OCD Diagramm: Entfernung von höhermolekularem DOC durch UF	50
Abb. 3-21	Ozonung mit und ohne vorheriger Ultrafiltration (Versuch 16.03.2005).....	51
Abb. 3-22	Ozonung mit und ohne vorheriger Ultrafiltration (Versuch 10.05.2005).....	52
Abb. 3-23	Bromatbildung durch Oxidation von Bromid mit Ozon [GUNTEN 2003].....	53
Abb. 3-24	Bildung von Bromat bei steigender Ozondosierung	54
Abb. 3-25	Bestimmung des Assimilierbaren organischen Kohlenstoffs (AOC)	55
Abb. 3-26	Bestimmung des BDOC für unbehandeltes und ozontes Klarwasser	57

Abb. 3-27	Keimzahlen für unbehandelten Klarwasser und Vorfluter (Spree).....	59
Abb. 3-28	Keimzahlen für ozontes Klarwasser ($Z=0,5$) und gemischtes Wasser.....	60
Abb. 3-29	Keimzahlen für ozontes Klarwasser ($Z=1$) und gemischtes Wasser.....	61
Abb. 3-30	Entfernung von DOC, SAK ₂₅₄ , und SAK ₄₃₆ bei steigender spez. Ozonzehrung.....	66
Abb. 3-31	Reduzierung ausgewählter Pharmaka in Korrelation zu SAK ₂₅₄ -Entfernung	68
Abb. 3-32	RKM und EDC-Verringerung in Korrelation zu SAK ₂₅₄ -Entfernung.....	68
Abb. 3-33	Entfernung der Fäkalkeime in Korrelation zur SAK ₂₅₄ -Entfernung	70
Abb. 4-1	Zusammenfassung der Projektergebnisse.....	76
Abb. 6-1	PILOTOX - Anlagenschema	84
Abb. 6-2	PILOTOX Pilotanlage im Klärwerk Ruhleben	85
Abb. 6-3	Details der PILOTOX -Versuchsanlage	86

Tabellen

Tab. 1-1	Reaktionskonstanten für direkte Ozonreaktion und OH-Radikal-Reaktion [HUBER 2003].....	11
Tab. 2-1	Analytikprogramm im PILOTOX-Projektes	19
Tab. 2-2	Organische Spurenstoffe (1)	20
Tab. 2-3	Organische Spurenstoffe (2)	21
Tab. 3-1	Durchschnittswerte für gereinigtes Abwasser, Ruhleben (allg. Parameter) ($n=10$)	27
Tab. 3-2	Organische Spurenstoffe im Klarwasser Ruhleben	31
Tab. 3-3	Wertebereich der mikrobielle Parameter für gereinigtes Abwasser, Ruhleben	32
Tab. 3-4	Ergebnisse der AOC-Untersuchungen.....	56
Tab. 3-5	Ansätze des Wiederverkeimungsversuches	58
Tab. 3-6	Leuchtbakterientest: G_L -Werte bei unterschiedliche Behandlungsverfahren.....	64
Tab. 3-7	Zusammenfassung der Korrelationsdaten für ausgewählte Parameter	69
Tab. 3-8	Zusammenfassung der spezifischen Aufbereitungskosten für die drei Varianten	72
Tab. 3-9	Kostenkalkulation für den Einsatz von Ozon in der Abwasserbehandlung	74

ABSTRACT

Pilot investigations covering the combined oxidative and biological treatment of sewage works effluents aiming at the removal of trace organics and active agents and at achieving enhanced disinfection (PILOTOX)

Duration: 8/2004 – 8/2005

Volume: 178.000 €

Contractors: TU Berlin: Prof. Dr. M. Jekel, Dr. M. Ernst (FSP-WIB), C. Bahr, Dr. T. Reemtsma, Dr. A. Putschew, J. Jakobs, H. Schmeisser, G. Sosna, B. Baumgarten, J. Jährig, Prof. Dr. P.-D. Hansen, Prof. Dr. U. Szewzyk
WEDECO AG: Dr. A. Ried, M. Kampmann
Federal Environmental Agency: Dr. T. Grummt

Contact at KWB: Dr. Bernd Heinzmann (Berliner Wasserbetriebe)

Treated municipal wastewater may contain pathogenous micro-organisms and persistent trace organics leading to problems when being discharged into the surface waters. The investigations of the research project PILOTOX aimed at their elimination from treated municipal wastewater through subsequent oxidation by ozone. For this purpose, the TU Berlin (department of Water Quality Control) in cooperation with the Berliner Wasserbetriebe at the WWTP Berlin-Ruhleben, carried out several tests with a pilot plant by the company WEDECO aiming at the ozonation of the effluent.

The results show that ozonation is a suitable procedure to remove and transform respectively, substantial quantities of the pharmaceutical residues detected in the effluent of the Ruhleben WWTP and, at the same time, to achieve a germ reduction complying with the threshold values stipulated in the European directive on bathing water. It was found that many trace organics such as the anti-epilepticum carbamazepin or the hormone estron can be removed at a very low ozone dosage to below their analytic detection limit. The X-ray contrast media however, turned out to be more resistant: even at a high ozone dosage, their concentrations could be reduced only partially. In this context, the tests detected that through the combination of H₂O₂ and ozone, an elevated elimination rate for the substances iopamidol and iohexol can be achieved. The elimination of the analysed trace organics correlated with the decrease of the water's UV activity. Thus, it is advisable to use the rapidly and simply traceable parameter SAK254 as process control parameter to determine the necessary ozone dosage.

In addition, it could be proven that ozonation increases the biological degradability of water components. Laboratory test looking at recontamination levels however, indicate that the threshold values stipulated in the EU directive on bathing water will not be exceeded if the ozone-treated effluent is mixed with water originating from the River Spree. A study regarding the water's acute and chronic toxicity, to its gene toxicity and endocrine impacts, revealed that – compared to the untreated effluent - no eco-toxicological risk potential can be detected in the ozone-treated water samples.

The specific treatment cost covering the large-scale application of ozone treatment at the WWTP Ruhleben range between 1,0 cent/m³ and 2,2 cent/m³, of which the investment costs account for a percentage of 20-30 %.

KURZFASSUNG

Dauer: 8/2004 – 8/2005

Volumen: 178.000 €

Vertragspartner: TU Berlin: Prof. Dr. M. Jekel, Dr. M. Ernst (FSP-WIB), C. Bahr, Dr. T. Reemtsma, Dr. A. Putschew, J. Jakobs, H. Schmeisser, G. Sosna, B. Baumgarten, J. Jährig, Prof. Dr. P.-D. Hansen, Prof. Dr. U. Szewzyk
WEDECO AG: Dr. A. Ried, M. Kampmann
Umweltbundesamt: Dr. T. Grummt

Kontakt im KWB: Dr. Bernd Heinzmann (Berliner Wasserbetriebe)

Gereinigtes Kommunalabwasser kann pathogene Mikroorganismen und schwer abbaubare organischen Spurenstoffe enthalten, die für die Einleitung in Oberflächengewässer ein Problem darstellen. Ziel der Untersuchungen im Forschungsprojektes PILOTOX war die Elimination von organischen Spurenstoffen und pathogenen Mikroorganismen aus geklärtem Kommunalabwasser mit Hilfe einer nachgeschalteten Oxidation mit Ozon. Hierzu wurden von der TU Berlin (FG Wasserreinhaltung) in Kooperation mit den Berliner Wasserbetrieben im Klärwerk Berlin-Ruhleben Versuche mit einer halbtechnischen Pilotanlage der Firma WEDECO zur Ozonung des Klarwassers durchgeführt.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Ozonung ein geeignetes Verfahren ist, den wesentlichen Anteil der im Klarwasser Ruhleben nachgewiesenen Medikamentenrückstände oxidativ zu entfernen bzw. zu transformieren und eine gleichzeitige Keimreduzierung auf die Grenzwerte der EU Badegewässer-Richtlinie zu erreichen. Hierbei konnte unter anderem festgestellt werden, dass viele Spurenstoffe, wie z.B. das Antiepileptikum Carbamazepin oder das Hormon Estron schon bei einer sehr geringen Ozondosierung bis unterhalb ihrer analytischen Nachweisbarkeit entfernt werden können. Die untersuchten Röntgenkontrastmittel hingegen erwiesen sich als resisterter; ihre Konzentration konnte auch bei hohen Ozonzerhöhungen nur teilweise reduziert werden. Hierbei deutete sich an, dass durch die Kombination von Wasserstoffperoxid und Ozon eine Erhöhung der Eliminationsraten für einzelne Substanzen erreicht werden kann. Die Elimination der untersuchten Spurenstoffe konnte mit der Abnahme der UV-Aktivität des Wassers in Korrelation gebracht werden. Aus diesem Grund bietet es sich an, den schnell und einfach erfassbaren Parameter SAK254 als Prozesssteuerungsparameter für die Ozondosierung einzusetzen.

Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die biologische Abbaubarkeit der Wasserinhaltstoffe durch die Ozonung erhöht wird. Laboruntersuchungen zur

Wiederverkeimung deuten aber darauf hin, dass es bei Mischung des ozonbehandelten Klarwassers mit Spreewasser zu keinem Überschreiten der Grenzwerte der EU-Badegewässerrichtlinie kommen wird. Eine Begutachtung anhand verschiedener Tests zur akuten und chronischen Toxizität, zur Gentoxizität und zur endokrinen Wirkung des Wassers führte zu dem Ergebnis, das sich kein ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial in den oxidativ behandelten Wasserproben im Vergleich zum unbehandelten Klarwasser feststellen lässt.

Die Kalkulation der spezifischen Aufbereitungskosten für einen großtechnischen Einsatz der Ozonbehandlung im Klärwerk Ruhleben ergibt für die drei untersuchten Verfahrensvarianten eine Kostenspanne von 1,0 Cent/m³ bis 2,2 Cent/m³, wobei der Anteil der Investitionskosten hierbei zwischen 20-30 % beträgt.

1 EINLEITUNG

1.1 Die Berliner Wassersituation

Aufgrund der geologischen Gegebenheiten, der geringen Niederschlagsmengen und der geringen Abflussraten ist das Berliner Wassersystem durch teilgeschlossene Kreisläufe geprägt. Die Gewässer unterliegen unterschiedlichen und intensiven Nutzungsansprüchen (Erholungs- und Naturraum, Wasserstraße, Trinkwassergewinnung aus Grundwasser) und sind stark anthropogen beeinflusst [HEINZMANN 2000]. Die wichtigen Oberflächengewässer der Stadt sind die von Südosten zuströmende Spree und die von Norden einmündende Havel. Der mittlere Abfluss der Spree beträgt $40,3 \text{ m}^3/\text{s}$, der Havel $11,6 \text{ m}^3/\text{s}$ [ZIEGLER 2001]. In Abb. 1-1 sind die Berliner Gewässer und die Standorte der Trinkwassergewinnung und Abwasserentsorgung dargestellt.

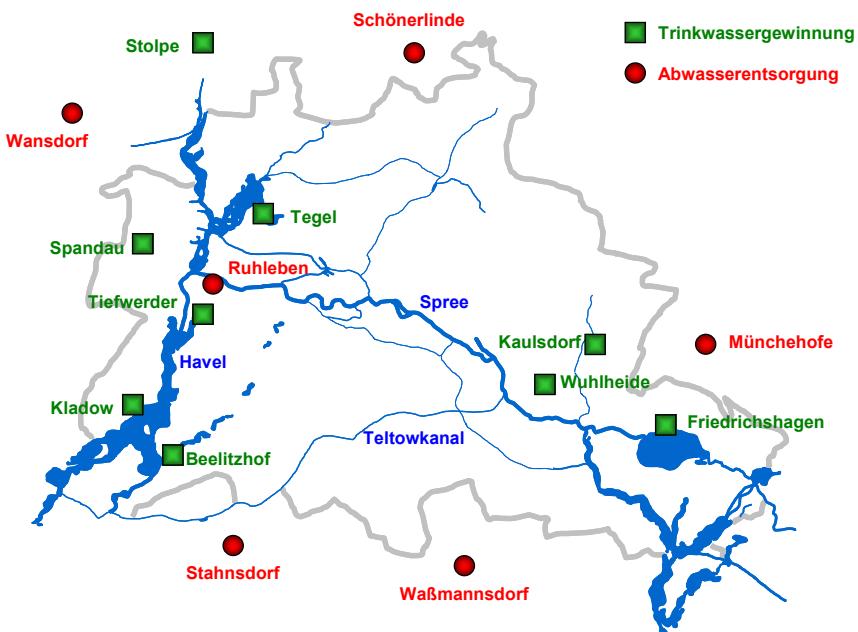


Abb. 1-1 Wasserversorgung und Abwasserentsorgung in Berlin [BWB 2006]

Durch den Rückgang des Braunkohletagebaus in der Niederlausitz und das Fehlen von abgepumptem Grundwasser führt die Spree weniger Wasser was insbesondere in den trockenen Sommermonaten zu niedrigen Pegelständen führt. So

betrug die Abflussrate der Spree (Höhe Sophienwerder) im Sommer des Trockenwetterjahrs 2003 nur etwa $10 \text{ m}^3/\text{s}$ (Abb. 1-2).

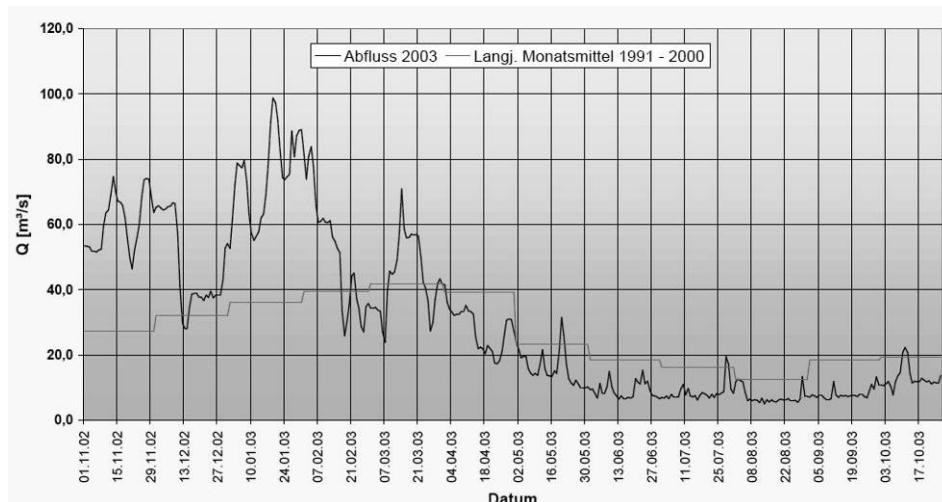


Abb. 1-2 Abfluss der Spree in Höhe Sophienwerder 2003 [SEN.STADTENTW. 2004]

Berlins Trinkwasserversorgung basiert auf der Nutzung von Grundwasser als Ressource, wobei hiervon mehr als die Hälfte über Uferfiltration gewonnen wird. Die natürliche Grundwassererneubildung wird durch eine künstliche Grundwasseranreicherung ergänzt. Aufgrund der guten Rohwasserqualität erfolgt die Aufbereitung nur durch einfache Belüftung mit anschließender Abtrennung von Eisen und Mangan mittels Schnellfiltration. Eine zusätzliche Desinfektion des Trinkwassers vor der Verteilung im Rohrnetz ist im Normalfall nicht notwendig [HEINZMANN 2000].

Als wichtigste Eintragspfade der Gewässerbelastungen sind die Einleitungen des gereinigten Abwassers aus den kommunalen Kläranlagen, die Mischwasserüberläufe und die Regenabflüsse der Trennkanalisation zu nennen. Da die Klärwerke teilweise ihre Abläufe stromaufwärts von Uferfiltratsstrecken einleiten, kommt es somit zu einer indirekten Abwasserwiederverwendung. Resultat ist, dass die Selbstreinigungskraft im Wassersystem insbesondere bei persistenten organischen Einzelstoffen an ihre Grenzen stößt [ZIEGLER 2001].

In der EU-Wasserrahmenrichtlinie [RICHTLINIE 2000/60/EG 2000] wird die „gute ökologische Qualität“ der Gewässer in Europa bis zum Jahr 2015 verbindlich gefordert. Maßnahmen zur Erreichung dieses Ziels werden im Berliner Abwasserbe seitigungsplan von 2001 formuliert [SEN.STADTENTW. 2001]. Vorrangig sind hierbei die Minimierung der Nährstoffeinträge (insbesondere Phosphat) im gesamten

Spree-Havel-Einzugsgebiet und die Einführung einer Desinfektion im Klärwerk Ruhleben zur Verringerung der mikrobiologisch-hygienischen Belastung der Havel. In Bezug auf die Desinfektion sind die Grenzwerte der Berliner Badegewässerverordnung [BERL.BADEGEWV 1998] als Umsetzung der EU-Badegewässerrichtlinie [RICHTLINIE 76/160/EWG 1975] maßgebend. Im Abwasserbeseitigungsplan werden als perspektivische Verfahren einer vierten Reinigungsstufe zur P-Elimination und zur Keimreduzierung die Membranfiltration und die Flockungsfiltration/UV-Entkeimung genannt.

Von den sechs Berliner Abwasserbehandlungsanlagen nimmt das Werk Ruhleben eine Sonderstellung ein: Zum einen gehört es mit einer Reinigungskapazität von etwa 200.000 m³ pro Tag zu den größten Klärwerken der Stadt, zum anderen liegt es im Gegensatz zu den anderen Kläranlagen im Stadtgebiet. Die Verfahrenstechnik umfasst die mechanische und biologische Abwasserreinigung inklusive einer biologischen Phosphateliminierung in Kombination mit Nitrifikation und Denitrifikation.

Die jährliche Ablaufmenge des Klärwerks Ruhleben betrug für 2004 82 Mio. m³ (Abwasser u. Regenwasser). Das Klarwasser wird im Winter in Höhe Sophienwerder in die Spree geleitet. Zur Entlastung der Badegewässer des unteren Oberhavelbeckens erfolgt die Einleitung im Sommer (April bis September) über eine Druckrohrleitung in den Teltowkanal [SENSTADTENTW. 2001]. Da das Abwasseraufkommen über das Jahr hinweg verhältnismäßig konstant ist, variiert das Mischungsverhältnis zwischen Klarwasser und Oberflächenwasser im Vorfluter in starkem Maße. Der Anteil der Klärwerksabläufe kann so über 50 % betragen (Teltowkanal). Für die Betrachtung des Wiederverkeimpungspotentials (siehe Kapitel 3.6.4) wurde ein Mischungsansatz von 1/3 Klarwasser angesetzt.

1.2 Organische Spurenstoffe

Kommunale Abwässer enthalten organische Spurenstoffe aus Haushalt, Gewerbe und Industrie. Bei der Abwasserbehandlung werden diese Stoffe zum wesentlichen Teil biologisch abgebaut oder über Adsorption am Klärschlamm vom Wasser abgetrennt. Eine Reihe von Verbindungen wird aber durch die konventionelle mechanisch-biologische Reinigungstechnik der Klärwerke nicht in ausreichendem Maße entfernt. Insbesondere die persistenten und polaren Verbindungen können die Abwasserbehandlung passieren und gelangen somit in die Oberflächengewässer. Kläranlagenabläufe sind deshalb punktuelle und frachtseitig wichtige Quellorte für Gewässeremissionen [KÜMMERER 2004], [KÖRNER 2000], [HEGEMANN 2002], [ZÜHLKE 2002].

Besondere Aufmerksamkeit bezüglich der Vorsorge erhielten in den vergangenen Jahren die pharmazeutischen Wirkstoffe, die endokrin wirksamen Stoffe (EDC) sowie die Röntgenkontrastmitteln (RKM). So konnten auch in den Berliner Gewässern verschiedene Substanzen nachgewiesen werden, wie z.B. Clofibrinsäure [STAN 1994], iodorganische RKM [PUTSCHEW 2000]. Die festgestellten Konzentrationen liegen zwar deutlich unterhalb einer medizinisch wirksamen Dosis, doch die Gefahren einer ökotoxikologischen Langzeiteinwirkung sind nicht ausreichend untersucht. Neuere Studien zeigen, dass bei einigen Pharmaka und endokrinen Disruptoren negative Wirkungen auf die aquatische Umwelt nicht ausgeschlossen werden können. Es gibt Hinweise auf die Verweilung von Fischen, den Aufbau von Resistenzen gegenüber Antibiotika und weitere ökotoxikologische Effekte durch Substanzen im Kläranlagenablauf [THORPE 2003], [SCHWARTZ 2003], [PICKERING 2003], [FERRARI 2003].

Vertreter dieser Stoffklassen können unter Umständen bis in die Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration und Grundwasseranreicherung vordringen [TERNES 1998], [DREWES 2002], [HEBERER 2002], [GRÜNHEID 2005].

Wegen ihrer sehr diffusen Herkunft und des breiten Verwendungsspektrums ist nur in Sonderfällen eine Vermeidung der Emissionen in das städtische Abwassersystem denkbar und möglich. Aus diesem Grund kann eine verbesserte, weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung auf Basis der Oxidation einen möglichen Lösungsweg darstellen.

1.3 Einsatz von Ozon

Als Ozonung wird der Eintrag von ozonhaltiger Luft oder ozonhaltigem Sauerstoff in Wasser sowie das Einbringen durch einen an Ozon hochkonzentrierten Teilwasserstrom in das zu behandelnde Wasser bezeichnet. Durch den Gaseintrag und nach der Reaktion des Ozons mit Wasserinhaltstoffen wird der Sauerstoffgehalt des Wassers erhöht [DVGW 1987], [DVGW 2004]. Das gelöste Ozon ist im Wasser nicht stabil und zerfällt unter Bildung von Radikalen, wobei die Kinetik dieses Vorgangs von der jeweiligen Charakteristik des Wassers abhängt. Das Ozon kann sowohl mit anorganischen als auch mit organischen Wasserinhaltstoffen reagieren. Bei den anorganischen Substanzen sind vor allem Eisen und Mangan, sowie Nitrit und Sulfid zu nennen. Bei den organischen Verbindungen ist die Reaktion wesentlich von den funktionellen Gruppen abhängig [GOTTSCHALK 2000].

Bei der Reaktion von Ozon mit gelösten organischen Stoffen werden zwei Reaktionsmechanismen unterschieden. Bei der direkten Reaktion greift das Ozonmolekül unmittelbar an, bei der indirekten Reaktion erfolgt die Oxidation hingegen über Radikale, die beim Zerfall des Ozons entstehen (wie z.B. OH[•]) [STAHELIN 1985].

In Abb. 1-3 werden die verschiedenen Reaktionsabläufe der Ozonung schematisch dargestellt.

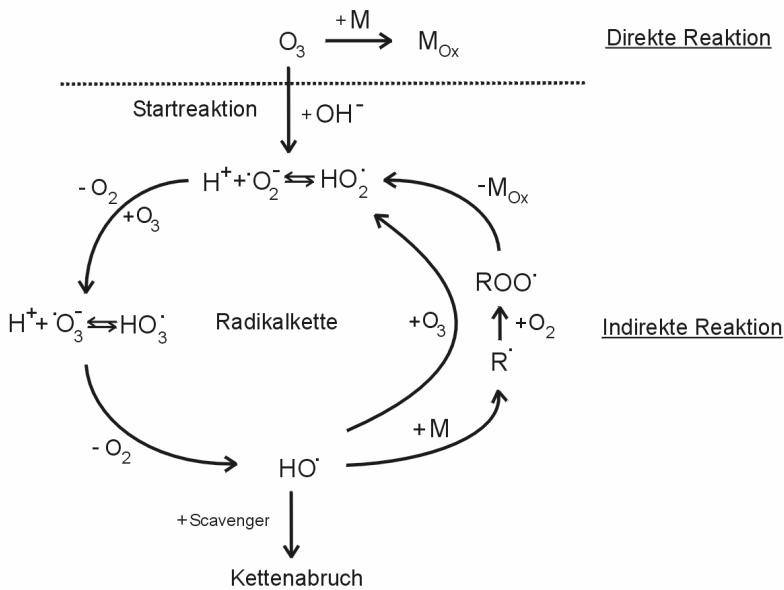


Abb. 1-3 Direkte und Indirekte Ozonreaktion nach [STAEHLEIN 1985]

Die direkte Ozonreaktion mit anorganischen und organischen Verbindungen ist sehr selektiv. Bei organischen Stoffen reagiert das Ozonmolekül mit bestimmten funktionellen Gruppen, wie z.B. der C-C-Doppelbindung in ungesättigten und aromatischen Verbindungen. Bedingt durch die spezifischen Reaktionsmechanismen verläuft die direkte Reaktion im Allgemeinen langsamer als die radikalische Reaktion, wobei die schnelle Reaktion des Ozons mit der Phenolgruppe eine Ausnahme bildet [MVULA 2003].

Bei der indirekten Ozonreaktion handelt es sich um einen Radikalkettenmechanismus. Die hierbei entstehenden Radikale zeigen eine im Vergleich zum Ozon höhere Oxidationswirkung und reagieren unselektiv und schnell. Die Reaktion gliedert sich in die drei Phasen Startreaktion, Radikalkette und Abbruchreaktion und ist in starkem Maße von den Wasserinhaltsstoffen abhängig, die entweder als Initiatoren, Promotoren oder Scavenger agieren können [STAHELIN 1985].

Im pH-Wert Bereich von 7-8 und in Anwesenheit einer heterogenen Wassermatrix erfolgt die Oxidation sowohl über den direkten als auch über den radikalischen Reaktionsmechanismus.

Ozon findet aufgrund seiner starken Oxidationswirkung (Standardredoxpotential 2,07 Volt bei pH=0) vielfältigen Verwendung in der Wasserbehandlung:

- Als Desinfektions- und Oxidationsmittel in der Trinkwasseraufbereitung (nach Trinkwasserverordnung zugelassen) [TRINKWASSERV 2001],
- zur Behandlung von industriellen und kommunalen Abwässern,
- zur Desinfektion von Schwimmbadwässern,
- als Biozid bei der Behandlung von Kühlwässern und
- bei der oxidativen Behandlung von organisch stark belasteten Sickerwässern.

Die stark keimabtötende Wirkung des Ozons entspricht bei der Desinfektion in der Trinkwasseraufbereitung dem Stand der Technik. Ziel der Ozonbehandlung von Klärwerksabläufen ist hingegen nicht eine Desinfektion im eigentlichen Sinne sondern eine Reduzierung der pathogenen Keime zur Entlastung des Vorfluters.

Die Haupteinsatzziele der Ozonung sind demnach neben der Abtötung von Mikroorganismen, die Desodorierung und Entfärbung, die Oxidation von anorganischen Wasserinhaltstoffen und die Entfernung von organischen Spurenkontaminationen (z.B. Pestiziden). Außerdem wird eine CSB-Reduzierung und Umwandlung von biologisch schwerabbaubaren organischen Substanzen zur besseren biologischen Weiterbehandlung erreicht [LANGLAIS 1991].

Die oxidative Entfernung von verschiedenen pharmazeutischen Einzelstoffen aus Modell- und Trinkwässern wurde bereits untersucht und die entsprechende Reaktionskonstanten 2. Ordnung ermittelt (siehe Tab. 1-1). Es konnte gezeigt werden, dass alle zudosierten Substanzen oxidativ umsetzbar sind und die Ozonung somit geeignet ist, Medikamentenrückstände bei der Trinkwasseraufbereitung zu entfernen [ANDREOZZI 2002] [HUBER 2003].

Tab. 1-1 Reaktionskonstanten für direkte Ozonreaktion und OH-Radikal-Reaktion
[HUBER 2003]

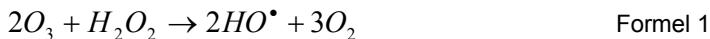
Substanz	Direkte Ozonreaktion	OH-Radikal- Reaktion
	$k_{\text{Ozon}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ (T=20°C, pH 7)	$k_{\text{OH}} [\text{M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$ (T=25°C, pH 7)
17 α -Ethinylestradiol	$\sim 7 \cdot 10^9$	$9,8 \pm 1,2 \cdot 10^9$
Diclofenac	$\sim 1 \cdot 10^6$	$7,5 \pm 1,5 \cdot 10^9$
Carbamazepin	$\sim 3 \cdot 10^5$	$8,8 \pm 1,2 \cdot 10^9$
Bezafibrat	590 ± 50	$7,4 \pm 1,2 \cdot 10^9$
Ibuprofen	$9,6 \pm 1$	$7,4 \pm 1,2 \cdot 10^9$
Iopromid	<0,8	$3,3 \pm 0,6 \cdot 10^9$

Die Reaktion der ausgewählten Spurenstoffe mit Hydroxylradikalen verläuft sehr schnell und kann mit Konstanten 2. Ordnung im Bereich von 10^9 - 10^{10} M $^{-1}$ s $^{-1}$ beschrieben werden. Für die direkte Ozonreaktion hingegen ist ein deutlicher Unterschied zwischen den einzelnen Substanzen zu erkennen: Während Ethinylestradiol sehr schnell reagiert, erfolgt die direkte Reaktion zwischen Ozon und dem RKM Iopromid sehr langsam.

Zur Entfernung von Pharmazeutika aus Klarwässern der konventionellen Abwasserbehandlung wurden bereits im Rahmen des POSEIDON-Projektes Ozonungsversuche durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass 25 verschiedenen Mikroverunreinigungen bei Ozondosierungen von 10 mg/L bis unter die Nachweisgrenze reduziert werden konnten. Ausnahme bildeten aber die Röntgenkontrastmittel, wobei eine Dosierung von Wasserstoffperoxid die Entfernungsleistung verbesserte [TERNES 2004]. Weitere Untersuchungen zur Ozonbehandlung von Klärwerksabläufen mit einer Pilotanlage konnten bestätigen, dass ausgewählte Antibiotika sowie natürliche und synthetische Östrogene mit Ozondosen unter 5 mg/L sehr selektiv entfernt werden können [Huber 2005].

Um einen besseren oxidativen Abbau von persistenten Wasserinhaltsstoffen zu erhalten, können weitergehende Oxidationsverfahren (Advanced Oxidation Processes, AOP) eingesetzt werden, die sich durch eine verstärkte Bildung von Hydroxylradikalen auszeichnen. Im Vergleich zur einfachen Oxidation mit Ozon werden Initiatoren verwenden, die den Eintritt in den Radikalkettenmechanismus beschleunigen. Dies wird durch die Kombination verschiedener Oxidationsmittel, bzw. Oxidationsverfahren erreicht (z.B. H₂O₂ / UV-Strahlung; O₃ / H₂O₂). Das optimale molare Verhältnis bei der Kombination von Wasserstoffperoxid mit Ozon

liegt damit bei $n_{H_2O_2}/n_{O_3}=0,5$, was einem Massenverhältnis von $m_{H_2O_2}/m_{O_3}=0,35$ entspricht. Die maßgebliche Reaktionsgleichung ist hierbei:



Die chemische Zusammensetzung der organischen Inhaltsstoffe des Klärwerksablaufs ist äußerst heterogen und weitgehend unbekannt. Deshalb kann nicht genau vorhergesagt werden, welche Verbindungen beim Einsatz des sehr reaktiven Oxidationsmittels Ozons entstehen und ob unter Umständen diese eine umweltrelevante Wirkung aufweisen. Da die Identifizierung aller potentiellen Oxidationsprodukte und deren jeweilige ökotoxikologische Wirkung nicht möglich ist, kann nur die messbare Verringerung der ursprünglichen Konzentration des Spurenstoffs Indiz für dessen oxidative Entfernung sein. Mit Hilfe von Biotestverfahren auf z.B. Gentoxizität oder endokrine Wirkung, die vor und nach einer Ozonbehandlung durchgeführt werden, kann aber ein positiver oder negativer Einfluss auf das ökotoxikologische Potential des Klarwassers abgeschätzt werden [Hansen 2000].

1.4 Zielsetzung des PILOTOX-Projekts

Gereinigtes Kommunalabwasser kann pathogene Mikroorganismen und Rückstände von organischen Spurenstoffen enthalten, die für die Einleitung in Oberflächengewässer ein Problem darstellen. Zielstellung des Forschungsprojekts PILOTOX ist die Untersuchung der Entferbarkeit bzw. Transformation dieser Problemstoffe durch eine nachgeschaltete oxidative Wasserbehandlung mittels Ozon. Die Versuche werden mit dem konventionellen Ablauf des Klärwerks Berlin-Ruhleben in einer halbtechnischen Pilotanlage durchgeführt. Anhand einer Auswahl von im Klarwasser nachgewiesenen Spurenstoffen soll der Erfolg des Verfahrens unter wechselnden Betriebsbedingungen untersucht werden.

Die wesentlichen Fragestellungen des Projekts sind hierbei:

- Wie kann das Klarwasser charakterisiert werden und wie verändern sich die organischen Summenparameter bei einer Ozonbehandlung?
- Welche Ozondosierungen sind notwendig und die jeweiligen untersuchten Spurenstoffe zu entfernen, bzw. zu transformieren?
- Ab welcher Ozondosierung wird eine Verringerung der Keimbelastung des Klarwassers erreicht, die eine Unterschreitung der Grenzwerte der Badewasserrichtlinie ermöglicht? Findet eine Wiederverkeimung des Wassers nach einer erfolgreichen Desinfektion statt?

- Kann durch den Einsatz der Kombination Ozon/Wasserstoffperoxid eine verbesserte Elimination schweroxidierbarer Spurenstoffe erzielt werden?
- Haben partikuläre Wasserinhaltsstoffe einen verschlechternden Einfluss auf die Reinigungsleistung der Ozonung?
- Entstehen durch die oxidative Behandlung des Klarwassers toxisch relevante Stoffe?
- Wie verändert sich die biologische Verfügbarkeit der organischen Wasserinhaltsstoffe nach der Ozonung?
- Welche spezifischen Aufbereitungskosten sind für den großtechnischen Einsatz des Verfahrens im Klärwerk Ruhleben abschätzbar?

2 METHODIK

2.1 Pilotanlage

2.1.1 Ozonungsanlage

Die Pilotanlage der Firma WEDECO wurde in einer Versuchshalle des Klärwerks Berlin-Ruhleben installiert. Die Anlage besteht aus den Komponenten Säulenreaktor, Ozongenerator mit Sauerstoffversorgung und O₃-Analysengeräte. Ergänzt wird sie durch eine Membranfiltrationsanlage der Firma ZENON. In Abb. 2-1 ist das Verfahrensschema der Anlage dargestellt.

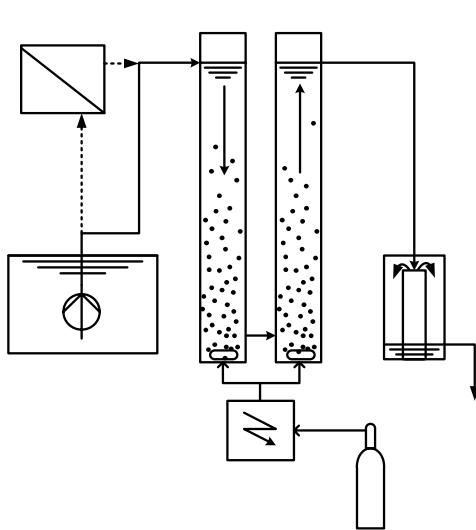


Abb. 2-1 Fließschema und Foto der PILOTOX-Versuchsanlage

Das gereinigte Abwasser des Klärwerks Ruhleben wird mittels einer Tauchdruckpumpe dem Klarwasserkanal in ca. 1 Meter unterhalb des Wasserspiegels entnommen und über einen Zwischenbehälter dem Reaktor mit einem Volumenstrom von 2 m³/h zugeführt. Das Kernstück der Versuchsanlage ist der 6 Meter hohe Säulenreaktor mit Entgasungseinheit und Restozonvernichtern. Das Wasser durchströmt die erste Reaktorsäule von oben nach unten und danach die zweite Säule entgegengesetzt von unten nach oben. Die durchschnittliche Verweilzeit

des Wassers beträgt etwa 12 Minuten. Das Wasser verlässt den Reaktor und durchläuft einen Entgasungsbehälter bevor es dem Ablaufkanal außerhalb der Versuchshalle zugeführt wird. Die Versuchsanlage kann an der Zulaufstelle und jeweils am Ablauf der ersten und zweiten Säule beprobt werden.

Ozongas wird durch einen Ozongenerator (Typ GSO20) aus technischem Sauerstoff (Flaschenbündel à 12 Flaschen, Firma Linde AG) über stille elektrische Entladung erzeugt. Das Ozon/Sauerstoff-Gasmisch wird über Diffusoren am Fuß der Säulen eingetragen, wobei die fein verteilten Gasblasen für den Aufstieg 10-15 Sekunden benötigen. Die O₃-Konzentration des Zugases sowie des Abgases kann für beide Säulen bzw. für den Entgasungsapparat separat erfasst werden.

Die Ozondosis (d) für den gesamten Ozonreaktor entspricht dem Produkt aus der Ozon-Zugaskonzentration und dem Verhältnis aus Gas- und Wasservolumenstrom (Formel 2).

Die Volumenströme wurden über alle Versuche hinweg konstant gehalten: Für Ozongas 450 L/h je Säule; d.h. insgesamt 900 L/h und für das zu behandelnde Wasser 2000 L/h.

Mit dem Generator konnten auf diesem Wege Ozonkonzentrationen im Zugas im Bereich von 4,5 bis etwa 50 mg/L O₃ realisiert werden.

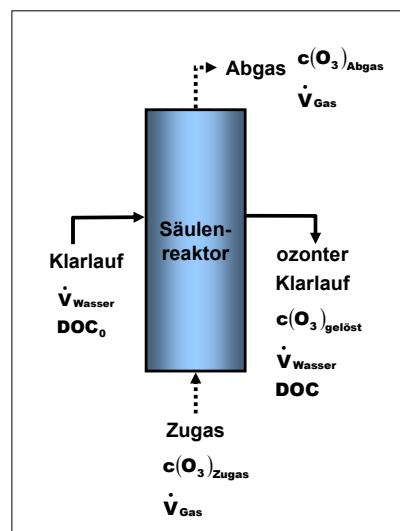


Abb. 2-2 Ozonbilanzierung

$$d = \frac{\dot{V}_{Ozon}}{\dot{V}_{Wasser}} \cdot c_{Ozon} \quad \text{Formel 2}$$

Um den Verbrauch des zudosierten Ozons zu bewerten, ist die Ozonzehrung (Z) der geeignete Parameter. Hierbei wird auch der Anteil des Ozons beachtet, der nicht abreagiert und als Abgas entweicht. Formel 3 beschreibt die Ozonzehrung für den Zwei-Säulen-Reaktor.

$$z = \frac{\dot{V}_{Ozon} \cdot (2 \cdot c_{Zugas} - c_{Abgas, Säule1} - c_{Abgas, Säule2})}{\dot{V}_{Wasser}} - c_{Ozon, gelöst, Säule1} - c_{Ozon, gelöst, Säule2}$$

Formel 3

$$z_{spezifisch} = \frac{z}{DOC_0}$$

Formel 4

In Abb. 2-3 ist das Leistungsdiagramm für die Ozonanlage dargestellt. Der Generator produziert bei einem Gasstrom von 900 L/h eine minimale Ozonmenge von 3 g/h und eine maximale Ozonmenge von bis zu 45 g/h. Bezogen auf den Klarwasserdurchfluss von 2000 L/h kann somit eine Ozondosierung von 2 bis 22 mg/L O₃ erzielt werden (blaue Gerade im Diagramm).

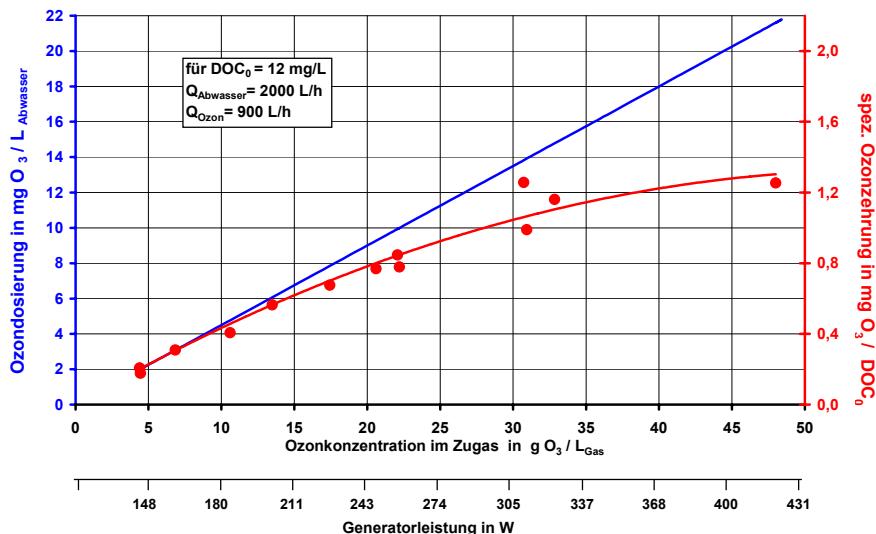


Abb. 2-3 Leistungsdiagramm der Ozonanlage

Mit zunehmender Ozonkonzentration des Gases war zu beobachten, dass ein zunehmender Teil des Ozons mit dem Abgas wieder ausgetragen wird. Als Grund hierfür ist die zu geringe Aufenthaltszeit der Gasblasen im Reaktor und der damit verbundene limitierte Stoffübergang anzunehmen. Die spezifische Ozonzehrung (Z_{spez.}) „knickt“ deshalb mit steigender Ozondosierung ab (rote Kurve). Bei konstant gehaltenen Volumenströmen konnten mit der Ozonanlage spezifische Ozonzehrungen von 0,2 bis 1,4 mgO₃/mgDOC₀ realisiert werden.

Des Weiteren konnte ab einer spezifischen Ozonzehrung von $0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ im Ablauf der Anlage gelöstes Ozon nachgewiesen werden. Dies ist ein Zeichen dafür, dass ab dieser Dosierung der Großteil der leichtoxidierbaren organischen Wasserinhaltstoffe abreagiert ist. Die Konzentration des gelösten Ozons erreichte Maximalwerte von etwa 3 mg/L O_3 .

In der Perozon-Verfahrensvariante wurde dem Abwasserstrom entweder in den Zulauf oder zwischen den beiden Säulen Wasserstoffperoxid (Konzentration 0,1 % bzw. 1 % H_2O_2) mit einem Volumenstrom zwischen 20 und 60 mL/min zudosiert.

2.1.2 Membrananlage

Die Ozonungsanlage wird durch eine Membrananlage der Firma ZENON ergänzt. Membranverfahren werden eingesetzt um Partikel (insb. Trübung, Keime) durch Filtration aus Trink- und Abwasser zu entfernen. Bei der in diesem Projekt verwendeten Anlage handelt es sich um eine Ultrafiltrationsanlage, die mit getauchten Membranmodulen vom Typ ZeeWeed ZW 1000 (Porengröße $0,02 \mu\text{m}$) ausgestattet ist (s. Abb. 2-4). Die Pilotanlage wurde mit dem gereinigten Abwasser des Klärwerks beschickt. In einem Vorlagebehälter erfolgte ggf. eine zusätzliche Dosierung von Eisen(III)chlorid zur Phosphateliminierung durch Flockung. Anschließend wurde das Wasser auf die Membran geleitet und mittels eines geringen Unterdrucks von außen nach innen durch die Hohlfasern der Membran gezogen.

Bei dem Prozess handelt es sich um eine sog. Dead-End-Filtration, die im Betrieb verschiedene Phasen durchläuft: Dazu gehören die reguläre Filtration, die Rückspülung sowie die periodische Entleerung des Membranbehälters.

Zur Rückspülung wird Permeat zurück in den Tank gedrückt und die Membran zusätzlich mit Druckluft begast. In größeren Intervallen (2-3 Wochen) findet eine chemische Reinigung der Membranen statt. Dabei werden 1%ige Lösungen von Natronlauge und Zitronensäure verwendet.



Nach der Filtration wurde das so behandelte Abwasser je nach Versuchsführung entweder der Ozonanlage bereitgestellt oder in die Kläranlage zurückgeleitet.

Abb. 2-4

Zenon Membrananlage

2.2 Analytik

Zentraler Bestandteil im Analytikprogramm des PILOTOX-Projektes war die Quantifizierung von 23 Substanzen der medizinischen Therapie, bzw. deren Abbauprodukten. Diese Verbindungen gehören zu den Medikamenten, Röntgenkontrastmitteln und Steroidhormonen und sind in Tab. 2-2 und Tab. 2-3 zusammengefasst.

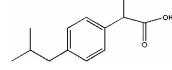
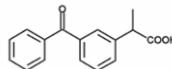
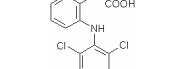
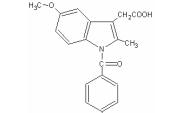
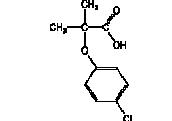
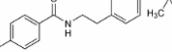
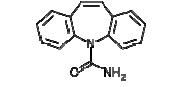
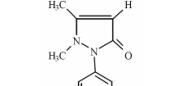
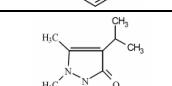
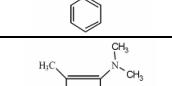
Die Desinfektionswirkung der Ozonbehandlung wurde anhand von drei mikrobiellen Parametern bewertet, die u.a. in der Bewertung der Badewasserhygiene herangezogen werden [RICHTLINIE 76/160/EWG 1975]. Darüber hinaus umfasste die Analytik die üblichen Abwasserparameter (z.B. Nährstoffe und CSB) und die Vor-Ort-Bestimmungen (Tab. 2-1). Ergänzt wurde das Programm durch 11 verschiedene ökotoxikologische Tests.

Tab. 2-1 Analytikprogramm im PILOTOX-Projektes

Analytik	Parameter	Labor
Organische Spurenstoffe	7 Saure Pharmaka 4 Röntgenkontrastmittel und AOI	TU Berlin, FG Wasserreinhaltung
	4 Neutrale Pharmaka 5 Pharmaka-Metabolite 3 Endokrin wirksame Substanzen	Berliner Wasserbetriebe
Abwasserparameter	Abfiltrierbare Stoffe, BSB, CSB, Phosphat _{gesamt} und o-Phosphat, N _{org} , Ammonium, Nitrat/Nitrit,	Berliner Wasserbetriebe
Mikrobiologie	Gesamtzellzahl	TU Berlin, FG Umweltmikrobiologie
	Gesamtcoliforme Keime, Fäkalcoliforme Keime, Darmenterokokken	Berliner Wasserbetriebe
Vor-Ort-Analytik	Temperatur, pH-Wert, Leitfähigkeit, Rest-Ozon-Konzentration	TU Berlin, FG Wasserreinhaltung
Organische Summenparameter	TOC und DOC, Differenzierter DOC, SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆	TU Berlin, FG Wasserreinhaltung
Ökotoxikologie	Leuchtbakterientest	Berliner Wasserbetriebe
	5 Toxizitätstests	TU Berlin, FG Ökotoxikologie
	5 Gentoxitätstests	Umweltbundesamt, Bad Elster

Bei der Auswahl der zu untersuchten Medikamentenrückstände wurde auf die Ergebnisse früherer Untersuchungen im Klärwerk Ruhleben zurückgegriffen, z.B. [ZÜHLKE 2004]. Im Rahmen des PILOTOX-Projektes wurden deshalb nur solche Spurenstoffe betrachtet, die bereits im Klarwasser detektiert werden konnten. Eine Zudosierung von Modellsubstanzen fand nicht statt.

Tab. 2-2 Organische Spurenstoffe (1)

	Wirkstoff	Gruppe	Anwendung	Beispiel	Formel
Saure Pharmaka	Ibuprofen (<i>ibuprofen</i>)	Analgetikum/ Antirheumati- ka (Arylpropio- n-säuren)	Schmerzmit- tel, Entzün- dungs- hemmer, Fiebersen- ker	Dolormin®	
	Ketoprofen (<i>ketoprofen</i>)	Analgetikum (Arylpropion- säuren)	Schmerzmit- tel, Entzün- dungs- hemmer, Fiebersen- ker	Orudis®	
	Naproxen (<i>naproxen</i>)	Analgetikum, (Arylpropion- säuren)	Schmerzmit- tel, Entzün- dungshem- mer, Fiebersen- ker	Anaprox®	
	Diclofenac (<i>diclofenac</i>)	Analgetikum, (Arylessig- säuren)	Schmerzmit- tel, Entzün- dungs- hemmer	Voltaren®	
	Indometacin (<i>indomethacin</i>)	Nichtopiod- Analgetika, (Arylessig- säuren)	Schmerzmit- tel, Entzün- dungs- hemmer, Fiebersen- ker	Indocin®	
	Clofibrinsäure (<i>clofibric acid</i>)	Lipidsenker, (Phenoxy- alkancarbon- säurederivate)	Blutfettsen- ker (Meta- bolit)	Lipo- Merz® (Wirkstoff Etofibrat)	
	Bezafibrat (<i>bezafibrate</i>)	Lipidsenker	Blutfettsen- ker	Lipox®	
Neutrale Pharmaka	Carbamazepin (<i>carbamazepi- ne</i>)	Antiepilepti- kum/ Antikon- vulsivum, (Harnstoff- derivate)	Medikament gegen epileptische Krampfanfälle	Tegretal®	
	Phenazon (<i>phenazone</i>)	Analgetikum, (Pyrazolon- derivat)	Schmerzmit- tel	SpaltN® (früher)	
	Propyphenazon (<i>propyphenazo- ne</i>)	Analgetikum, (Pyrazolon- derivat)	Schmerzmit- tel	Demex®	
	Dimethylamino- phenazon, DMAA	Analgetikum, (Pyrazolon- derivat)	Schmerzmit- tel	Pyrami- don® (nicht mehr zugelas- sen)	

Tab. 2-3 Organische Spurenstoffe (2)

	Wirkstoff	Gruppe	Anwendung	Beispiel	Formel
Metabolite der neutralen Pharmaka	Acetylamino-antipyrin, AAA	Metabolit der Pyrazolonderivate			
	Formylamino-antipyrin, FAA	Metabolit der Pyrazolonderivate			
	1-Acetyl-1-methyl-2-dimethyloxamoyl-2-phenylhydrazid, AMDOPH	Metabolit der Pyrazolonderivate			
	1-Acetyl-1-methyl-2-phenylhydrazid, AMPH	Metabolit der Pyrazolonderivate			
	Dimethylpyrazolon, DP	Metabolit der Pyrazolonderivate			
Endokrin wirksame Substanzen (EDC)	Estron (E1) (estrone)	Natürliches Östrogen	Hormontherapie	--	
	17β-Estradiol (E2) (estradiol)	Natürliches Östrogen	Hormontherapie	Novofem®	
	17α-Ethinylestradiol (EE2) (ethynodiol dihydrogesterone)	Synthetisches Östrogen	Kontrazeptivum	Diane35®	
Röntgenkontrastmittel (RKM)	Iopamidol (iopamidol)	Iodhaltiges Röntgenkontrastmittel	--		
	Iohexol (iohexol)	Iodhaltiges Röntgenkontrastmittel	--		
	Iopromid (iopromide)	Iodhaltiges Röntgenkontrastmittel	Ultravist®		
	Diatrizoat (diatrizoate)	Iodhaltiges Röntgenkontrastmittel	--		

Die Analyse der sauren Pharmaka (Diclofenac, Ketoprofen, Naproxen, Ibuprofen, Clofibrinsäure, Bezafibrat und Indometacin) erfolgte mittels Ionenpaarchromatographie (IP-LC) in Kombination mit Elektrospray-Ionisation Tandem-Massenspektroskopie (ESI-MS) im Negativ-Ion Modus. Als Ionenpaarreagens diente Tri-n-butylamin. Die Probenanreicherung erfolgte durch Festphasenextraktion (SPE) an Oasis HLB Kartuschen (Hersteller WATERS). Die Nachweisgrenze beträgt hierbei 0,005 µg/L. Es wurde eine Messwertunsicherheit von max. 10% (mindestens ± 3ng) abgeschätzt [QUINTANA 2004].

Die neutralen Pharmaka vom Phenazonotyp (Phenazon, Propyphenazon, DMAA) und fünf ihrer Metabolite (AMDOPH, AMPH, AAA, FAA, DP), sowie Carbamazepin wurden mit Flüssigchromatographie-Tandem-Massenspektroskopie bestimmt. Die Proben wurden vor der Analytik in-situ derivatisiert und mittels Festphasenextraktion (RPC18) angereichert. Die Nachweisgrenze dieser Methode liegt bei 0,05 µg/L [ZUEHLKE 2004].

Die Analyse der Steroidhormone (Ethinylestradiol, Estradiol und Estron) wurde auch mittels Flüssigchromatographie und ESI-MS/MS-Detektion durchgeführt. Die Nachweisgrenze lag für Estron bei 0,2 ng/L und bei den anderen beiden Substanzen bei 0,4 ng/L [ZUEHLKE 2005].

Die Röntgenkontrastmittel Iopromid, Iopamidol, Iohexol und Diatrizoat wurden durch eine sequentielle Festphasenextraktion angereichert und danach mit Flüssigchromatographie und Tandem-Massenspektroskopie analysiert. Die Nachweisgrenze betrug bei einem Extraktionsvolumen von 20 mL 0,5 µg/L. Die Messwertunsicherheit bei RKM-Konzentrationen von 0,5-1,0 µg/L betrug 10 % und bei Konzentrationen >10 µg/L maximal 5% [PUTSCHEW 2001].

Zur Bestimmung des Summenparameters AOI wurden die organischen Wasserinhaltstoffe der angesäuerten Proben an Aktivkohle angereichert. Bei der anschließenden Verbrennung der Aktivkohle werden die iodorganischen Verbindungen zu Iodid umgewandelt, welches mittels Ionenchromatographie quantifiziert wird [OLEKSEY-FRENZEL 2000].

Der organische Kohlenstoff (TOC, bzw. DOC) wurde durch thermische katalytische Oxidation und IR-Detektion des entstehenden Kohlendioxids ermittelt. Das Messgerät vom Typ HighTOC der Firma Elementar Analysensysteme GmbH, Hanau, besitzt eine Nachweisgrenze von 0,1 mg/L.

Die Größenverteilung der organischen Wasserinhaltstoffe wurde mittels Größenausschlusschromatographie ermittelt (Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection System DOC-Labor Dr. Huber, Karlsruhe) [HUBER 1996].

Die Analyse von Bromid und Bromat erfolgte über Trennung mittels Ionen-chromatographie (IC Säule, Dionex IonPac AS9-SC) und anschließender UV-Detektion (Typ HP1314A) für Bromid, bzw. mittels Nachsäulenreaktion (Fuchsin-farbstoff) und UV/Vis-Detektion bei 530 nm (Typ Gynkothek UVD 340S) für Bro-mat [ACHILLI 2000].

Für die Bestimmung des SAK_{254} und des SAK_{436} kam ein Spektralphotometer Ultraspec 3000 der Firma Pharmacia Biotech zum Einsatz. Der pH-Wert und die Leitfähigkeit wurden mit mobilen Geräten vom Typ pH340 und Typ LF323, Firma WTW, Weilheim, gemessen. Die Analytik der untersuchten Abwasserparameter wurde entsprechend der Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammmuntersuchung, bzw. entsprechender europäischer Normung durchge-führt: CSB (DIN ISO 15705), BSB₅ (DIN EN 1899-1-H51), abfiltrierbare Stoffe (DIN EN 872-H02), organischer Stickstoff N_{org} (DIN EN 25663-H11), Ammonium-Stickstoff NH₄⁺ (DIN 38406-E05-2), Nitrit NO₂⁻ und Nitrat NO₃⁻ (DIN EN ISO 10304-1/2), sowie ortho-Phosphat und Gesamtphosphat (Photometrische Be-stimmung mit Molybdat-Malachitgrün nach Motomizu).

Die Bestimmung der gesamtcoliformen Keime und der fäkalcoliformen Keime er-folgte entsprechend der Badegewässerrichtlinie 76/160/EWG (DIN EN ISO 9308-3) als Verdünnungsmethode und mit Angabe der Ergebnisse als Wahrscheinlich-keitszahl je 100 mL Probe (MPN-Methode). Die Zahl der Enterokokken wurden nach DIN ISO 7899-2 ermittelt. Die Bestimmung der Gesamtzellzahl wurde mittels DAPI-Anfärbung und Auszählung durchgeführt. Der Leuchtbakterientest wurde nach DIN EN ISO 11348-2 durchgeführt. Biologische Abbaubarkeit und Wieder-verkeimung

2.2.1 AOC-Bestimmung

Die Methode zur Bestimmung der Wiederverkeimungsneigung von Trinkwässern basiert auf der Aufnahme von Bakterienwachstumskurven und ermöglicht eine Charakterisierung des im Wasser enthaltenen Substrats. Die Wachstumskurven geben qualitativ Auskunft über die Assimilierbarkeit der gelösten organischen Wasserinhaltsstoffe und über die Hemmung oder Förderung mikrobieller Vermeh-rung durch Einzelsubstanzen (z.B. Desinfektionsmittel) oder Substanzgemische [WERNER 1984], [HAMBSCH 1992].

Die AOC-Methode wurde durch das BWB-Labor Jungfernheide auf die Ausgangs-bedingungen des höher belasteten Klarwassers angepasst. Hierbei wurde die starke Anfangstrübung des Klarwassers durch mehrmalige Filtration mit sterilen Glasfaser-, bzw. Cellulosenitratfiltern entfernt. Nach der Sterilfiltration wurden dem Wasser definierte Mengen an Inokulum und Nährlösung beigegeben. Die Wachs-tumskurven wurden über eine Trübungsmessung erfasst und entsprechen der

Biomassezunahme in der Probe. Der Versuch dauerte etwa 6 Tage und wird beendet wenn die Trübung einen konstanten Wert erreicht hat.

Zur Methodenvalidierung wurden eine Nullprobe (ohne Inokulum) und eine Positivkontrolle (Acetat) mitgeführt. Als Ergebnis der Messung wird die Wachstumsrate in 1/h, der Acetatäquivalent in µg/L und der Vermehrungsfaktor angegeben.

2.2.2 Bodensäulen

Der biologisch verfügbare DOC wurde für das unbehandelte Klarwasser und das ozonte Klarwasser ($Z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$) unter aeroben Bedingungen in Bodensäulen ermittelt. Die hierfür verwendeten Säulen wurden bereits für vergleichbare Untersuchungen [SCHUMACHER 2006] genutzt und verfügten somit bereits über eine biologische Aktivität. Die Abbauversuche wurden bei Raumtemperatur und unter Lichtabschluss als Doppelbestimmung (jeweils 2 Säulen) durchgeführt. In Abb. 2-5 sind die Versuchsbedingungen der Bodensäulen zusammengefasst.



Beschreibung der Bodensäulen

Betthöhe:	165 cm
Durchmesser:	10 cm
Material:	Acrylglas
Vorratsbehälter:	30 Liter Kunststoffkanister
Füllmaterial:	Sand, 0,2 bis 2 mm
Porenvolumen	0,35
Durchfluss:	1 L/d
Aufenthaltszeit:	4,5 Tage
Redoxbedingungen:	Aerob bis leicht anoxisch
Einfahrphase:	2 Wochen mit Leitungswasser anschließend 2 Wochen mit unbehandelten Klarwasser

Abb. 2-5 Bodensäulen

2.2.3 Reaktivierbarkeit

Anhand von Untersuchungen zur mikrobiellen Reaktivierbarkeit sollte überprüft werden, ob die es nach der O₃-Desinfektion zu einem Wiederanstieg der Keimbelastung kommen kann. Die Versuche zur Reaktivierbarkeit wurden im Labormaßstab durchgeführt. Hierzu wurde frisches Ruhlebener Klarwasser im Labor des

Fachgebiets Wasserreinhaltung mit Ozon behandelt und die entnommenen Wasserproben innerhalb von 15 Minuten zur Weiterbehandlung dem Fachgebiet Mikrobiologie überbracht. Die Ozonung erfolgte in einem Batchreaktor mit kontinuierlicher O₃-Dosierung. Dieser Reaktortyp wurde schon in früheren Arbeiten verwendet [SCHUHMACHER 2006] und ermöglicht einen schnellen und effektiven Ozoneintrag unter definierten Bedingungen.

2.2.4 Wiederverkeimung

Das Wiederverkeimpotential von ozontem Klarwasser wurde anhand von Laborversuchen abgeschätzt. Hierzu wurde unbehandeltes und ozontes Klarwasser in 5-Liter-Flaschen abgefüllt und die Zu-, bzw. Abnahme der Keimkonzentrationen im Zeitraum von sieben Tagen untersucht. Die Flaschen wurden bei Raumtemperatur und im Dunkeln (Vermeidung von Algenwachstum) aufbewahrt. Die Probenahme fand zu Beginn des Versuchs (Tag „0“), am 3. und 7. Tag statt. Das entnommene Probevolumen betrug 100 mL. Neben den drei Fäkalparametern wurde auch die Gesamtzellzahl ermittelt. Die Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt; die dargestellten Messwerte (Kapitel 3.6.4) entsprechen den Mittelwerten.

3 ERGEBNISSE

3.1 Charakterisierung des unbehandelten Klarwassers

An jedem der durchgeführten Versuchstage wurde mindestens eine Probe des unbehandelten Klarwassers als Vergleichs- bzw. Bezugsprobe entnommen. Die für diese Stichproben ermittelten analytischen Daten werden zur Charakterisierung des gereinigten Abwassers herangezogen und verdeutlichen die auftretenden Schwankungen der Ablaufqualität.

3.1.1 Allgemeine Parameter

Die in Tab. 3-1 zusammengefassten Durchschnittswerte für die allgemeinen Abwasserparameter CSB, BSB₅, Nährstoffe und abfiltrierbare Stoffe entsprechen den offiziellen Mittelwerten des Jahres 2004 [BWB 2005] und liegen unter den Überwachungswerten nach §7a WHG. Das für die Ozonungsversuche genutzte Klarwasser kann somit als repräsentativ angesehen werden.

Tab. 3-1 Durchschnittswerte für gereinigtes Abwasser, Ruhleben (allg. Parameter) (n=10)

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard-abweichung	Mittelwerte 2004 *	Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard-abweichung	Mittelwerte 2004 *
pH	-	7,4	0,2	-	CSB	mg·L ⁻¹	40	7	42,7
Leitfähigkeit	µS·cm ⁻¹	1159	167	-	BSB ₅	mg·L ⁻¹	3,8	0,5	3,4
Temp (Wasser)	°C	17,0	3,0	-	TOC	mg·L ⁻¹	12,2	1,5	-
N org.	mg·L ⁻¹	2,3	1,5	-	DOC	mg·L ⁻¹	11,4	0,9	-
NH ₄ -N	mg·L ⁻¹	0,9	0,6	0,6	SAK ₂₅₄	m ⁻¹	27,8	2,7	-
NO ₂ -N	mg·L ⁻¹	0,2	0,1	-	SAK ₄₃₆	m ⁻¹	1,7	0,1	-
NO ₃ -N	mg·L ⁻¹	6,9	1,7	7,9	SAK ₂₅₄ /DOC	L·mg ⁻¹ ·m ⁻¹	2,4	0,2	-
o-PO ₄ -P	mg·L ⁻¹	0,09	0,06	-	Abfiltrierbare Stoffe	mg·L ⁻¹	5,8	2,9	7,1
P _{ges.}	mg·L ⁻¹	0,28	0,14	0,4	Bromid	mg·L ⁻¹	0,32	0,15	-

* Mittelwerte des Klärwerksablaufs im Jahr 2004 [BWB 2005]

Die Temperatur des Wassers betrug in den Wintermonaten minimal 13°C und erreichte an den Versuchstagen im Juni maximale Werte von 23°C. Das behandelte Abwasser besitzt nach der Nachklärung nur noch eine verhältnismäßig geringe Konzentration an abfiltrierbaren Stoffen von ca. 6 mg/L, die zum wesentlichen Teil anorganischer Zusammensetzung sind. Die Bromidkonzentration liegt mit im Mittel 300 µg/L deutlich höher als die für Oberflächengewässer durchschnittlichen 100 µg/L. Die stichprobenartigen Messungen zeigten auch stärkere Schwankungen der Bromidkonzentrationen, mit maximalen Werten um 600 µg/L in

den Proben im Winter. Ursache hierfür kann ein möglicher Eintragspfad über Winterstreusalz sein. Das gereinigte Abwasser weist ansonsten relativ stabile Bedingungen für die anorganischen Parameter und organischen Summenparameter auf.

Die organischen Wasserinhaltstoffe liegen zum überwiegenden Anteil in gelöster Form vor ($\text{DOC}/\text{TOC} > 90\%$) und weisen einen mittleren Oxidationsgrad auf (CSB/DOC ca. 3,6). Das geringe Verhältnis von BSB_5 und CSB (<0,1) bestätigt die biologische Ausgezehrtheit des Klarwassers. Das gereinigte Abwasser zeigt eine deutliche Gelbfärbung (SAK_{436}) und eine hohe spezifische UV-Aktivität (SUVA), was auf eine hohe Aromatizität der organischen Verbindungen und somit auf eine hohen Anteil an Huminstoffen schließen lässt.

Mittels Größenausschlusschromatographie (LC-OCD) lässt sich eine Charakterisierung der in der Wasserprobe enthaltenen organischen Verbindungen und eine Zuordnung der Massenanteile bestimmter Organik-Fraktionen am Gesamt-Kohlenstoff durchführen. In Abb. 3-1 wird dies anhand eines Diagramms für ein Oberflächenwasser veranschaulicht.

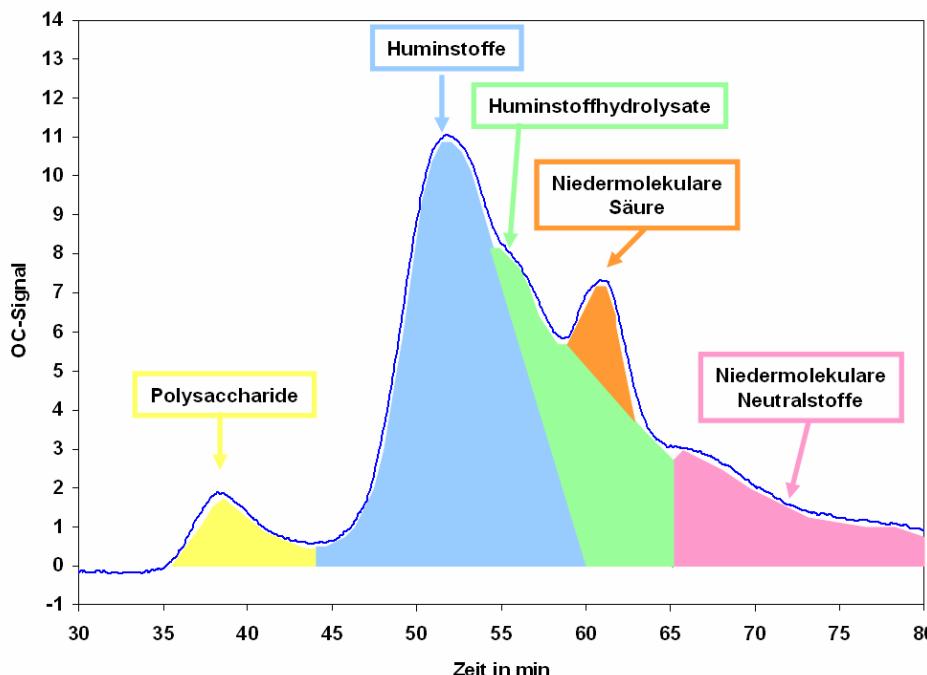


Abb. 3-1 DOC-Fraktionen bei der LC-OCD-Analytik am Beispiel eines Oberflächenwassers

Die Untersuchungen zeigen, dass die organische Molekülgrößenverteilung des Klarwassers durch einen starken Anteil der Huminstoffe (1.000 bis 10.000 g/Mol) geprägt ist (Abb. 3-2). Die kleineren Ab- und Umbauprodukte der Huminstoffe treten als Schulter im Huminstoffpeak auf. Diese Hydrolysate sind im Klarwasser nur in geringerem Maß vertreten. Der nächste Signalpeak wird von den organischen niedermolekularen Säuren verursacht, gefolgt von der niedermolekularen neutral-amphiphilen DOC-Fraktion. Des Weiteren ist das Detektorsignal der sehr hochmolekularen DOC-Fraktion der Polysacchariden (>10.000 g/Mol) zu erkennen. Diese Fraktion wird aufgrund ihrer Herkunft von Bakterien- und Algenstoffwechselprodukten als extrazelluläre polymere Substanz (EPS) bezeichnet [HUBER 1996].

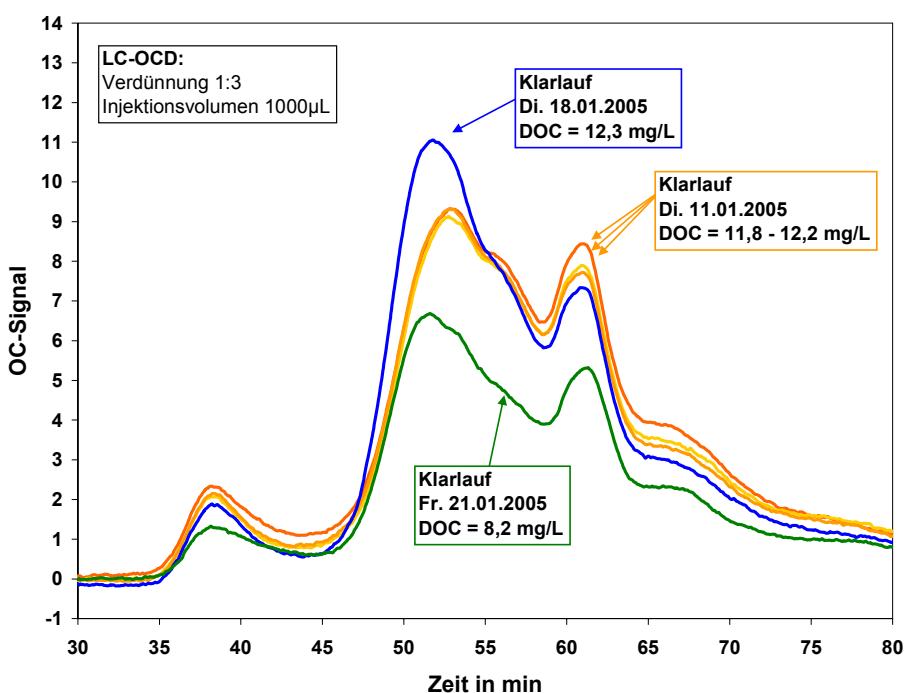


Abb. 3-2 Charakterisierung und Vergleich des DOC im gereinigten Abwasser

Der Vergleich der LC-OCD-Diagramme für die Klarwasserproben unterschiedlicher Tage verdeutlicht, dass zwar die DOC-Konzentration des Wassers schwankt, aber sich die qualitative Zusammensetzung der organischen Fraktionen nur unwesentlich ändert. Ursache hierfür ist der wechselnde Anteil von Niederschlagswasser am Abwasser. Wie in Abb. 3-2 auch zu erkennen ist, kann für die einzelnen Versuchstage (Versuchsdauer ca. 4 h) von annährend stabilen Bedingungen der DOC-Zusammensetzung ausgegangen werden.

3.1.2 Organische Spurenstoffe

Die im Analytikprogramm gewählten organischen Spurenstoffe konnten im Klärwasser Ruhleben in unterschiedlichen Konzentrationsbereichen detektiert werden (Abb. 3-3). Während die endokrin wirksamen Substanzen im unteren Nanogrammbereich nachgewiesen wurden, konnten für die Pharmarückstände Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 5 µg/L ermittelt werden. Die vier iodierten Röntgenkontrastmittel liegen mit Gehalten zwischen 1 und 15 µg/L im Wasser vor und bilden den wesentlichen Bestandteil des Summenparameters AOI.

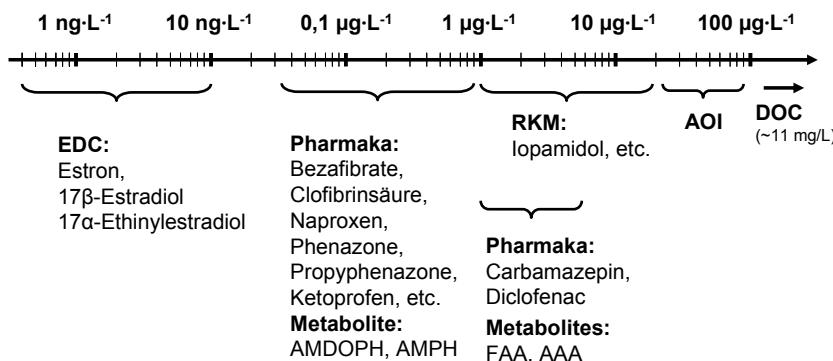


Abb. 3-3 Übersicht: Konzentrationsbereiche der untersuchten Spurenstoffe

In Tab. 3-2 sind die durchschnittlichen Konzentrationen für die untersuchten Spurenstoffe zusammengefasst. Die beiden Medikamente Diclofenac und Carbamazepin kommen mit Werten von deutlich über einem Mikrogramm pro Liter im Klärwasser vor, während die anderen Vertreter der sauren und neutralen Pharmaka niedrigere Konzentrationen aufweisen. Ketoprofen konnte in 2 Proben nicht nachgewiesen werden.

Tab. 3-2 Organische Spurenstoffe im Klarwasser Ruhleben

Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard-abweichung	Parameter	Einheit	Mittelwert	Standard-abweichung
Neutrale Pharmaka & Metabolite							
Carbamazepin	µg·L ⁻¹	1,76	0,42	Clofibrisäure	µg·L ⁻¹	0,086	0,065
Phenazon	µg·L ⁻¹	0,13	0,04	Naproxen	µg·L ⁻¹	0,134	0,082
Propyphenazon	µg·L ⁻¹	0,08	0,03	Ketoprofen	µg·L ⁻¹	0,133	0,125
DMAA	µg·L ⁻¹	<0,05	-	Bezafibrate	µg·L ⁻¹	0,340	0,174
AMDOPH	µg·L ⁻¹	0,39	0,10	Ibuprofen	µg·L ⁻¹	0,019	0,009
AMPH	µg·L ⁻¹	0,07	0,02	Diclofenac	µg·L ⁻¹	4,359	1,359
DP	µg·L ⁻¹	<0,05	-	Indometacin	µg·L ⁻¹	0,121	0,033
AAA	µg·L ⁻¹	3,96	1,84				
FAA	µg·L ⁻¹	4,01	1,17				
Endokrin wirksame Stoffe (EDC)							
Estron	ng·L ⁻¹	8,9	7,3	Iopamidol	µg·L ⁻¹	8,0	4,8
17β-Estradiol	ng·L ⁻¹	0,9	0,2	Iohexol	µg·L ⁻¹	2,7	4,4
17α-Ethinylestradiol	ng·L ⁻¹	1,0	0,2	Iopromid	µg·L ⁻¹	5,3	4,0
				Diatrizoat	µg·L ⁻¹	5,4	2,7
				AOI	µg·L ⁻¹	32,9	7,8
Iodierte Röntgenkontrastmittel (RKM)							

Die Substanzen AAA, FAA, AMDOPH und AMPH, die durch Abbau der Pyrazolonederivate entstehen, sind in höheren Konzentrationen nachzuweisen als die ursprünglichen Pharmaka. Dimethylaminophenazon (DMAA) ist als Medikament seit Jahren nicht mehr zugelassen und kann auch im gereinigten Abwasser nicht nachgewiesen werden. Das Vorkommen der Metabolite im Wasser wird mit einem Altlastenstandort im Norden von Berlin in Zusammenhang gebracht [REDDERSEN 2002].

Die Steroidhormone 17β-Estradiol und 17α-Ethinylestradiol sind in jeweils nur 2 der 10 untersuchten Klarwasserproben in geringen Konzentrationen (um 1 ng/L) nachweisbar. Die Substanz Estron konnte hingegen in allen Proben mit bis zu 20 ng/L bestimmt werden.

Für die iodierten Röntgenkontrastmittel wurden bei den stichprobenartigen Untersuchungen starke Konzentrationsschwankungen beobachtet. Auffällig war insbesondere eine Probe mit einer um den Faktor 10 höheren Iopamidol-Konzentration. Hierbei scheint es für die Röntgenkontrastmittel einen Wochengang in der Abwasserbelastung zu geben, die in Abhängigkeit der Anwendung dieser Substanzen in Kliniken und Röntgenpraxen steht.

3.1.3 Mikrobielle Parameter

Die Belastung des gereinigten Abwassers mit potentiellen Krankheitserregern wird über die Keimzahlen für die Gesamtcoliformen Bakterien, die Fäkalcoliformen Bakterien und die Darmenterokokken ausgedrückt (Indikatororganismen). Der mikrobielle Summenparameter „Gesamtzellzahl“ gibt Auskunft über die Gesamt-

heit der lebenden und toten Mikroorganismen in der Wasserprobe. In Tab. 3-3 sind die Messergebnisse der untersuchten Klarwasserproben zusammengefasst.

Tab. 3-3 Wertebereich der mikrobielle Parameter für gereinigtes Abwasser, Ruhleben

Parameter	Einheit	Wertebereich	Grenzwert	Leitwert	
Gesamtzellzahl	N/100ml	$7,8 \cdot 10^6$ - $1,5 \cdot 10^7$	-	-	
Gesamtcoliforme Bakterien	N/100ml	24.000 - 110.000	10.000	500	<i>Badewasserrichtlinie 76/160/EEC</i>
Fäkalcoliforme Bakterien	N/100ml	4.300 - 46.000	2.000	100	<i>Badewasserrichtlinie 76/160/EEC</i>
Darmenterokokken	N/100ml	3.870 - 7.470	200	100	<i>Vorschlag COM(2002) 581</i>

Die Werte der Fäkalparameter schwanken in dem für mikrobielle Untersuchungen üblichen Ausmaß und liegen in allen Fällen sowohl über den Leitwerten als auch über den Grenzwerten der EU-Badewasserlinie. Im Falle einer nicht ausreichenden Verdünnung im Vorfluter besteht somit eine Belastung potentieller Badegewässer.

3.2 Ozonung

An zehn Versuchstagen im Zeitraum Dezember 2004 bis Juni 2005 wurden mit der Pilotanlage Ozonungsversuche für das gereinigte Abwasser in Ruhleben durchgeführt. Hierbei wurde das Klarwasser mit unterschiedlich hohen Ozondosierungen behandelt und die jeweilige Abnahme der Spurenstoffkonzentrationen, sowie der organischen Summenparameter und der Keimzahlen bestimmt.

Die in Säulendiagrammen dargestellten Ergebnisse fassen die Messdaten aller Versuche zusammen. Die eingezeichneten Fehlerbalken repräsentieren somit die Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchstagen.

3.2.1 Veränderung der organische Summenparameter

Die mit geringem Aufwand zu bestimmenden organischen Summenparameter geben darüber Auskunft, wie sich die organische Matrix während der oxidativen Behandlung mit Ozon verändert. Die Daten für die Abnahme der Parameter DOC und SAK₂₅₄ sind exemplarisch für den Versuch am 07.06.2005 in Abb. 3-4 dargestellt. Die Fehlerbalken entsprechen der Messwertstreuung der analytischen Bestimmung.

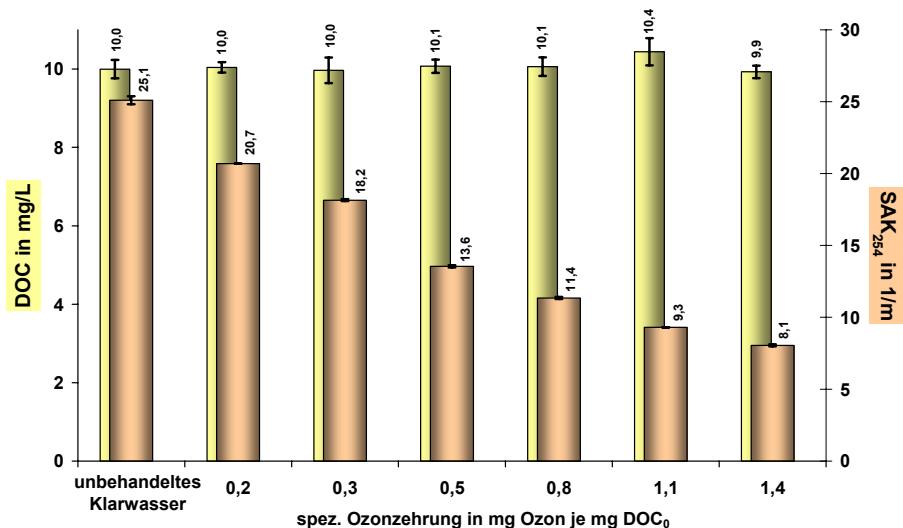


Abb. 3-4 Veränderung der organischen Summenparameter bei der Ozonung

Die Messwerte zeigen, dass der gelöste organische Kohlenstoff durch die Ozonung nur unwesentlich reduziert wird. Ozondosierungen von bis zu 22 mg/L (entspr. Z_{spez.} von 1,4 mgO₃/mgDOC₀) erreichen dementsprechend noch keine nennenswerte Mineralisierung der Organik zu CO₂. Die maximale DOC-Mineralisierung betrug in den Pilotversuchen 10 %. Darüber hinaus konnte festgestellt werden, dass es bei niedrigeren Ozondosierungen zu einer leichten Zunahme des DOC kam, was auf Lösungsprozesse des partikulären Kohlenstoffs zurückzuführen ist.

Anhand der starken Abnahme des SAK₂₅₄ des ozonten Klarwassers kann gezeigt werden, dass es zu einer Teiloxidation der aromatischen Verbindungen und somit zu einer Strukturveränderung der organischen Wasserinhaltsstoffe kommt. Die spezifische UV-Aktivität (SUVA) nimmt um bis zu 70% auf Werte um 0,8 L·mg⁻¹·m ab.

Des Weiteren findet mit zunehmender Ozonung eine deutliche Entfärbung des Klarwassers statt. Bei einer Ozonzehrung von 1,4 mgO₃/DOC₀ sinkt der SAK₄₃₆ auf Werte unter 0,01 1/m, was einer kompletten Entfernung der Gelbfärbung entspricht.

Diese für die Ozonung typische Veränderung des DOC lässt sich auch durch die Analytik mittels Größenausschlusschromatographie verdeutlichen. Die Effekte der

ERGEBNISSE

Ozonung auf die Größenverteilung der organischen Verbindungen sind in Abb. 3-5 dargestellt.

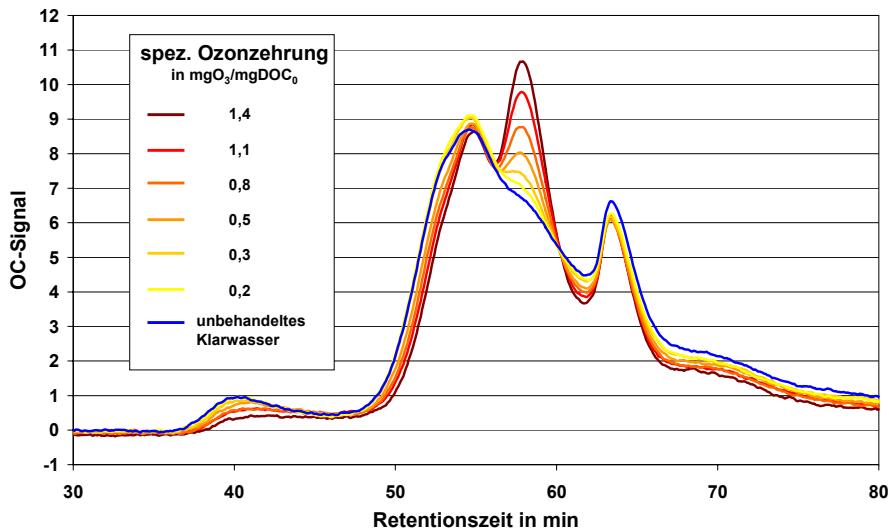


Abb. 3-5 Effekt der Ozonung auf den DOC (LC-OCD-Analytik)

Mit steigender Ozonzehrung ist eine deutliche Zunahme der Fraktion der Huminstoffhydrolysat, d.h. kleinere und/oder polarere Oxidations- bzw. Hydrolyseprodukte der Huminstoffe zu erkennen. Im gleichen Maße findet eine Abnahme der höhermolekularen Huminstoffanteile und in geringem Maße der EPS-Anteile statt. Hingegen ist keine Zunahme der niedermolekularen Säuren erkennbar, was auf nur unvollständige Oxidationsprozesse hinweist. Insgesamt verschiebt sich die linke Flanke des Huminstoffpeaks hin zu kleineren oder polareren DOC-Anteilen.

Die LC-OCD-Analytik liefert auch Informationen über die UV-Aktivität der untersuchten organischen Wasserinhaltstoffe. Das entsprechende Diagramm ist in Abb. 3-6 dargestellt. Es findet eine gleichmäßige Reduzierung der UV-Aktivität über die gesamte Molekülgrößenverteilung statt. Das Ozon greift in der direkten O₃-Reaktion bevorzugt die ungesättigten und aromatischen Gruppen an und führt somit zu einer selektiven Absenkung der UV-aktiven Bestandteile der organischen Verbindungen.

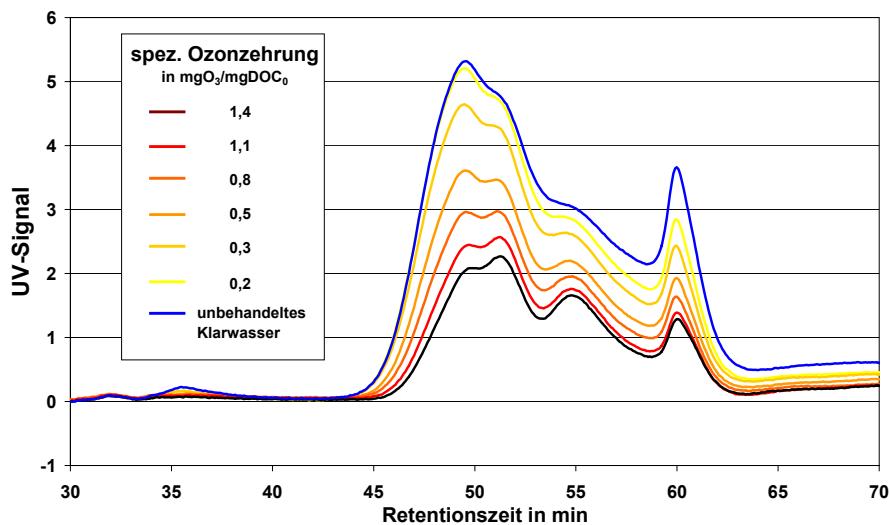


Abb. 3-6 Effekt der Ozonung auf die UV-Aktivität des DOC (LC-OCD-Analytik)

Im Gegensatz zum DOC wird der Abwasserparameter CSB durch die Ozonung erwartungsgemäß in stärkerem Maße beeinflusst. Mit zunehmender Ozondosis sinkt der chemische Sauerstoffbedarf des Wassers von anfänglich 40 mg/L auf Werte um 30 mg/L. In Abb. 3-7 wird der prozentuale CSB-Abbau mit steigender spezifischer Ozonzehrung grafisch veranschaulicht.

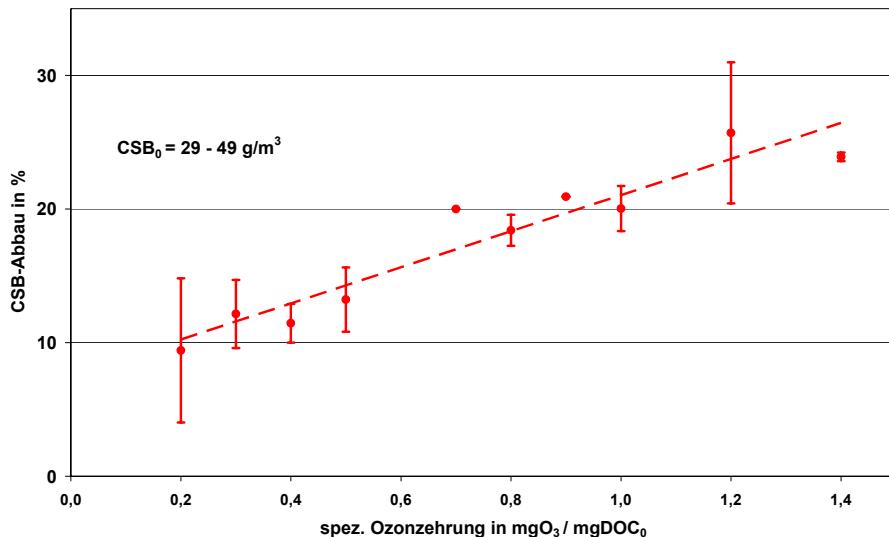


Abb. 3-7 Oxidativer Abbau des CSB durch steigende spezifische Ozonzehrung

Es ist zu erkennen, dass bei $Z_{\text{spez.}}=0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ ein CSB-Abbau von 10 bis 15 % erreicht wird. Für einen CSB-Abbau von 20 % ist eine spezifische Ozonzehrung von $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ notwendig.

Diese Verringerung des CSB führt dementsprechend zu einer Verschiebung des CSB/DOC-Verhältnis (im Durchschnitt ca. 3,6 auf ca. 3,0). Dies bedeutet, dass der Oxidationsgrad der organischen Wasserinhaltstoffe durch die Ozonung erwartungsgemäß erhöht wird.

3.2.2 Entfernung der organischen Spurenstoffe

Im Rahmen der Pilotversuche konnte eine vollständige oder partielle Entfernung aller untersuchten organischen Spurenstoffe beobachtet werden. Ob die Stoffe komplett eliminiert, d.h. mineralisiert wurden oder nur oxidativ transformiert wurden und sich somit der spezifischen Analytik entziehen, lässt sich hierbei aber nicht differenzieren.

In den folgenden Diagrammen (Abb. 3-8 bis Abb. 3-13) sind die Ergebnisse aller Versuche zusammengefasst. Dargestellt ist die auf den Ausgangswert bezogene Konzentration (c/c_0) als Zahlenwert zwischen 0 und 1. Die Schwankungsbereiche

resultieren aus den zwei bis vier Versuchswiederholungen an der Pilotanlage an verschiedenen Tagen.

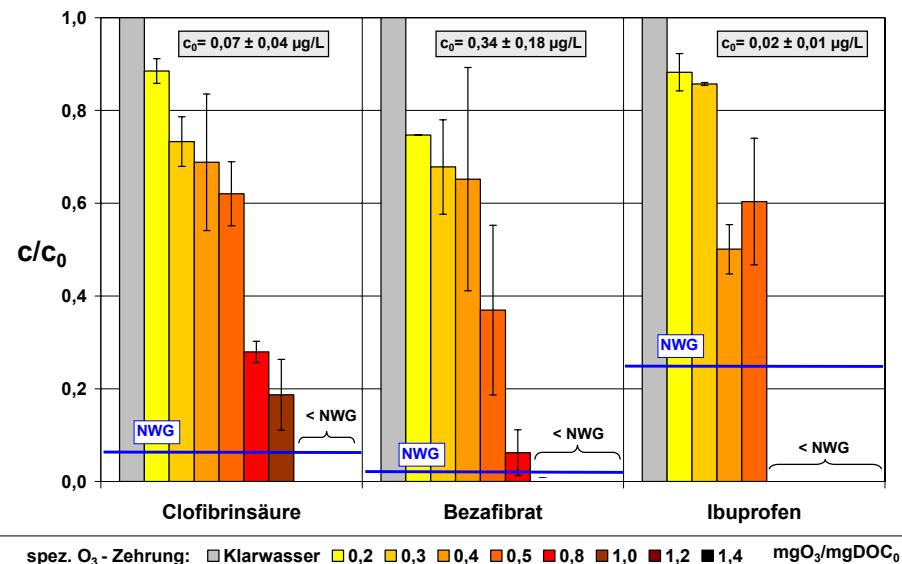


Abb. 3-8 Entfernung der sauren Pharmaka (1)

Die beiden sauren Pharmaka Clofibrinsäure und Ibuprofen kommen nur in geringen Ausgangskonzentrationen im gereinigten Abwasser vor. Durch steigende Ozondosierung werden die Konzentrationen beider Substanzen bis unter die Nachweigrenze von 5 ng/L gesenkt. Dies ist für Ibuprofen bei einer spezifischen Ozonzehrung von 0,8 und für Clofibrinsäure erst ab 1,2 mgO₃/mgDOC₀ erreicht. Der Lipidsenker Bezafibrat liegt in höheren Konzentrationen vor, zeigt aber ein ähnliches Verhalten und ist ab einer O₃-Zehrung von 1,0 mgO₃/mgDOC₀ nicht mehr nachweisbar (Abb. 3-8).

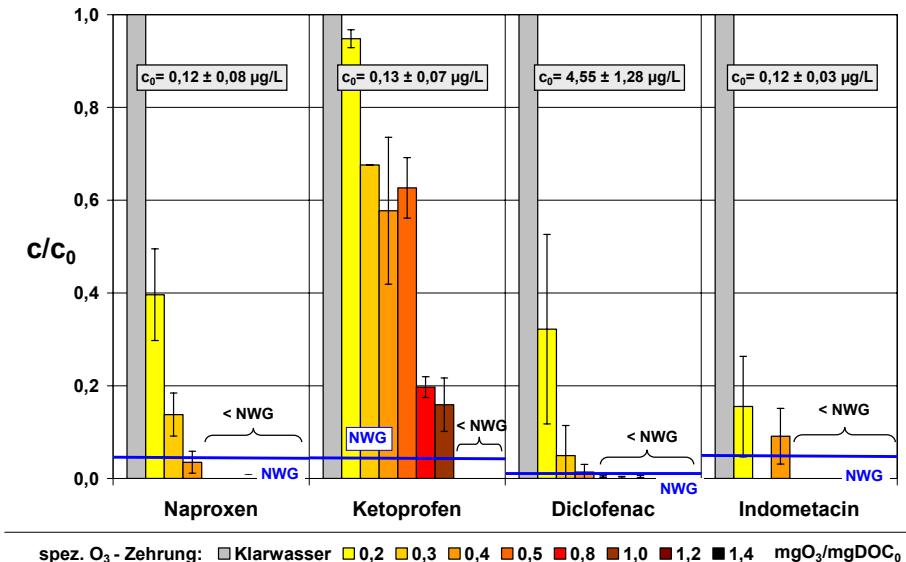


Abb. 3-9 Entfernung der sauren Pharmaka (2)

Der Wirkstoff Diclofenac kommt im Klarwasser in hohen Konzentrationen von 4 bis 5 $\mu\text{g/L}$ vor, wird aber sehr gut oxidativ entfernt und ist ab $Z_{\text{spez.}}=0,4$ nicht mehr bestimmbar. Die beiden Schmerzmittel Indometacin und Naproxen zeigen ein ähnliches Verhalten: Ab einer spezifischen Ozonzehrung von 0,5 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ werden sie vollständig entfernt. Für diese sauren Pharmaka ist bereits bei der kleinsten Ozondosierung eine Verringerung der Ausgangskonzentration um die Hälfte zu beobachten. Ketoprofen ist etwas resistenter gegenüber dem oxidativen Abbau und kann erst ab $Z_{\text{spez.}}=1,2$ komplett eliminiert werden (Abb. 3-9).

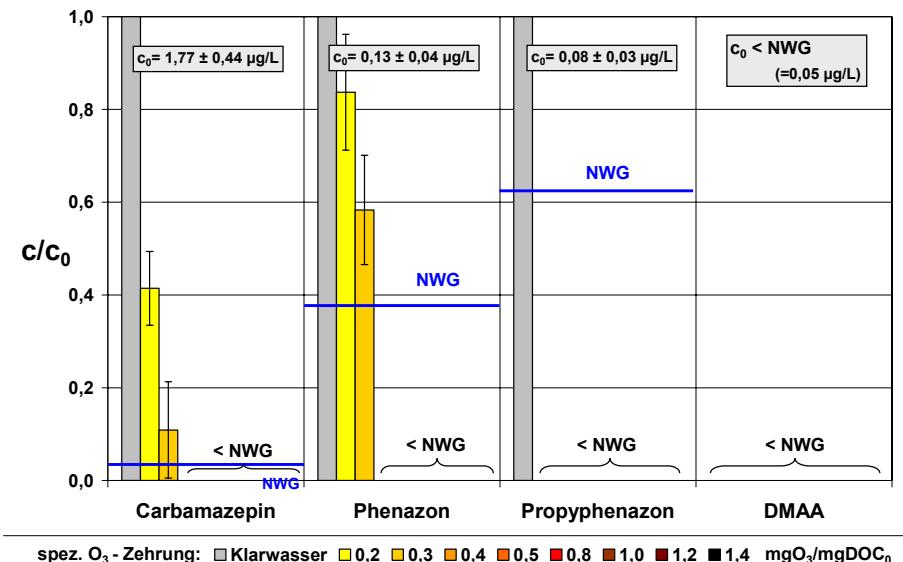


Abb. 3-10 Entfernung der neutralen Pharmaka

Die Vertreter der neutralen Pharmaka zeigen im Vergleich zu den sauren Pharmaka ein noch besseres Abbauverhalten gegenüber Ozon. Das Antiepileptikum Carbamazepin und der Schmerzmittelwirkstoff Phenazon reagieren schon bei geringen Ozondosen und sind ab $Z_{\text{spez.}}=0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ nicht mehr nachweisbar. Das Pyrazolonderivat Propyphenazon wird sogar bei der geringsten Ozondosis von $0,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ bis unter die Nachweigrenze entfernt. Hierbei ist aber zu beachten, dass diese Substanz nur in einer geringen Ausgangskonzentration von $0,08 \mu\text{g/L}$ vorliegt und somit die Reduzierung bis unter Nachweigrenze von $0,05 \mu\text{g/L}$ nur einer Entfernungsraten von mindestens 40 % entspricht. Das Pyrazolonderivat DMAA kann im gereinigten Abwasser nicht nachgewiesen werden, deshalb ist über das Oxidationsverhalten dieser Substanz keine Aussage möglich (Abb. 3-10).

ERGEBNISSE

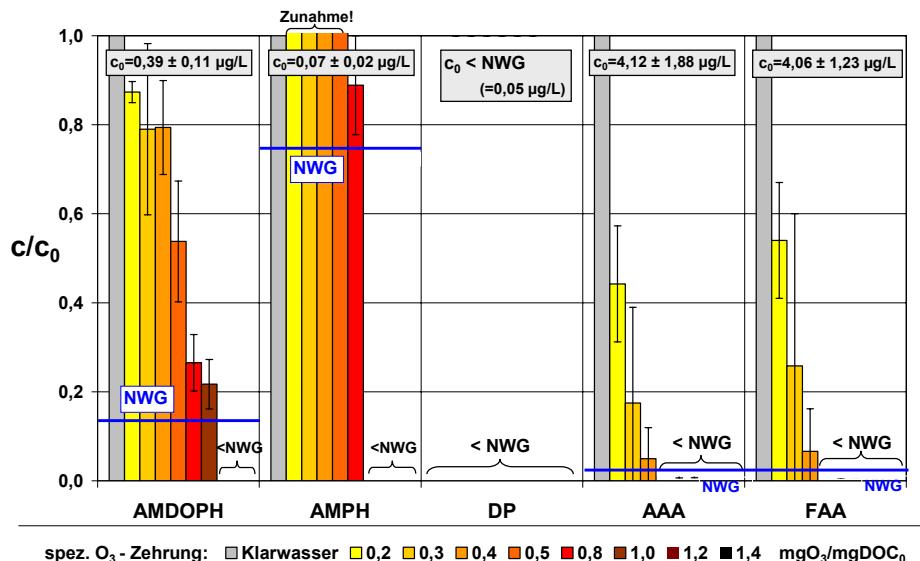


Abb. 3-11 Entfernung der Metabolite (neutrale Pharmaka)

Die beiden Pharmaka-Metabolite FAA und AAA kommen in höheren Anfangskonzentrationen (4 µg/L) im gereinigten Abwasser vor. Sie sind Abbauprodukte vom Wirkstoff Metamizol, der auch zu den Pyrazolonderivaten gehört, in dieser Arbeit aber nicht untersucht wurde. FAA und AAA können durch die Ozonung schnell entfernt werden: Ab einer spezifischen Zehrung von 0,5 mgO₃/mgDOC₀ sind beide Stoffe analytisch nicht mehr bestimmbar.

Die Abbauprodukte AMDOPH und AMPH können zwar auch bis unter die Nachweisgrenze entfernt werden, dies geschieht aber erst bei höheren Ozonzehrungen ab $Z_{\text{spez.}}=1,0-1,2 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$. Auffällig ist hierbei, dass die AMPH-Konzentrationen bei niedrigen O₃-Dosierungen erst zunehmen, um dann wieder abzunehmen. Dies könnte bestätigen, dass es sich bei AMPH um ein Oxidationsprodukt der Pyrazolonderivate handelt. Der Effekt ist zwar prinzipiell bei allen Versuchen zu erkennen, da aber die entsprechenden Konzentrationen nahe an der Nachweisgrenze liegen, ist hier auch der Messfehler relativ hoch.

Der Metabolit DP ist im Klarwasser nicht nachweisbar. Deshalb ist auch für diese Substanz keine Aussage über das Oxidationsverhalten möglich (Abb. 3-11).

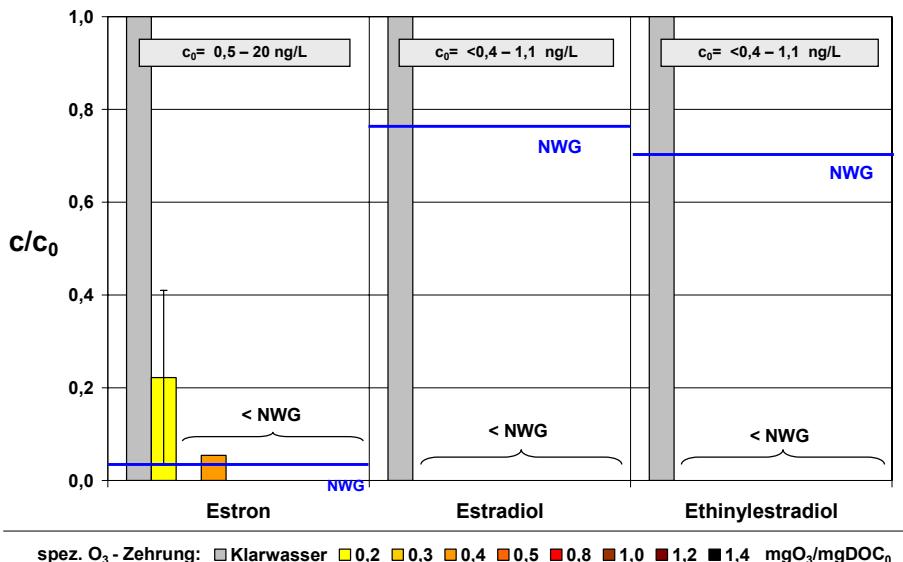


Abb. 3-12 Entfernung der endokrin wirksamen Stoffe

Da die Steroidhormone durch die Abwasserbehandlung weitgehend entfernt werden, liegen sie im Klarwasser nur noch in geringer Konzentration vor.

Bei der Ozonung konnte eine komplette Elimination der EDC schon bei kleinsten Ozondosierungen beobachtet werden. Aufgrund der niedrigen Anfangskonzentrationen – knapp oberhalb der Nachweisgrenze von 0,4 ng/L für Estradiol und Ethinylestradiol – ist für diese Stoffe aber nur eine Entfernungsraten von mindestens 60 % berechenbar. Estron ist im Klarwasser mit bis zu 20 ng/L bestimbar und wird ab $Z_{\text{spez.}} = 0,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ komplett eliminiert (Abb. 3-12). Diese schnelle Reaktion zwischen Ozon und den Steroidhormonen kann mit dem oxidativen Angriff auf die Phenolgruppe erklärt werden [Huber 2003].

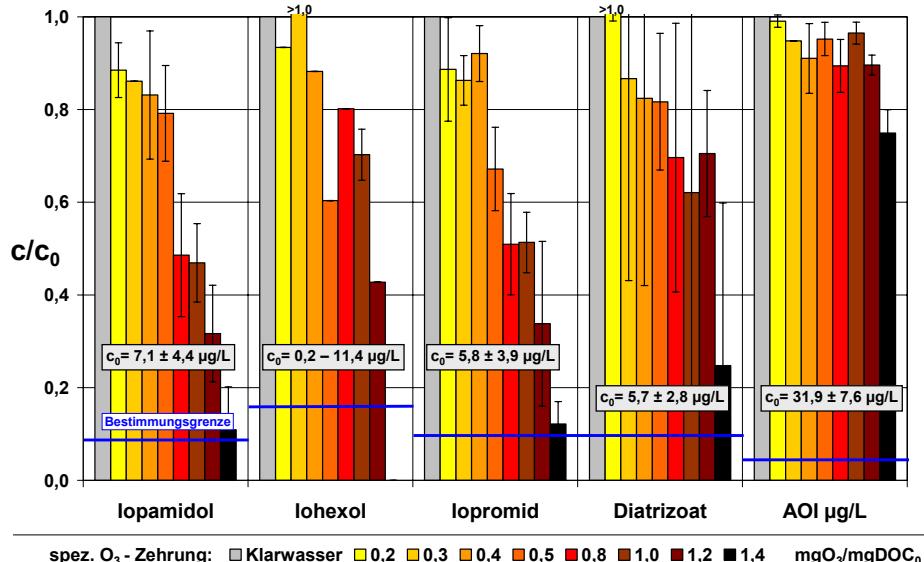


Abb. 3-13 Entfernung der Röntgenkontrastmittel

Die Röntgenkontrastmittel zeigen ein resistentes Verhalten gegenüber der Oxidation mit Ozon. Für die drei Substanzen Iopamidol, Iopromid und Iohexol ist eine Elimination bis an die Nachweisgrenze zwar möglich, aber nur bei der höchsten mit dieser Pilotanlage realisierten Ozonzehrung von $1,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$. Diatrizoat ist hingegen bei dieser hohen Ozondosierung noch mit 30 % seiner Ausgangskonzentration festzustellen. Bis zur spezifischen Ozonzehrung von $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$, bei der die meisten anderen Pharmaka bereits komplett entfernt sind, ist nur eine Senkung der RKM-Konzentration auf maximal 50 % des Anfangswertes zu beobachten. Auffällig sind die großen Schwankungen zwischen den einzelnen Versuchstagen, die sich insbesondere für Diatrizoat bemerkbar machen. Auch deuten die Überbefunde ($c/c_0 > 1$) bei niedrigen Ozonzehrungen auf schwankende RKM-Konzentrationen im Klarwasser hin (Abb. 3-13). Für den Summenparameter AOI, der alle iodorganischen Verbindungen repräsentiert, ist nur eine geringe Absenkung von 10 bis 20 % festzustellen. Es ist deshalb davon auszugehen, dass es durch die Ozonung nicht zu einer Mineralisierung oder De-Iodierung der RKM kommt, sondern nur zu einer Strukturumwandlung.

Die untersuchten Röntgenkontrastmittel zeigen aufgrund ihrer Molekülstruktur eine schlechte Reaktionsfähigkeit mit Ozon, d.h. geringere stoffspezifische Reaktionskonstanten k_{O_3} . Höhere Abbauraten der RKM können durch Reaktion mit OH-Radikalen in Form eines „Advanced Oxidation Process“ durch Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid erreicht werden.

3.2.3 Desinfektionswirkung

Die Pilotversuche zeigen, dass die anfänglich hohe Konzentration der Fäkalkeime im Klärwerksablauf durch die Dosierung von Ozon um mehrere log-Stufen gesenkt werden kann. Die Ergebnisse für die drei untersuchten bakteriologischen Parameter sind in Abb. 3-14 in logarithmischer Skalierung dargestellt. Die Fehlerbalken veranschaulichen die Schwankungen der ermittelten Messdaten für die unterschiedlichen Versuchstage.

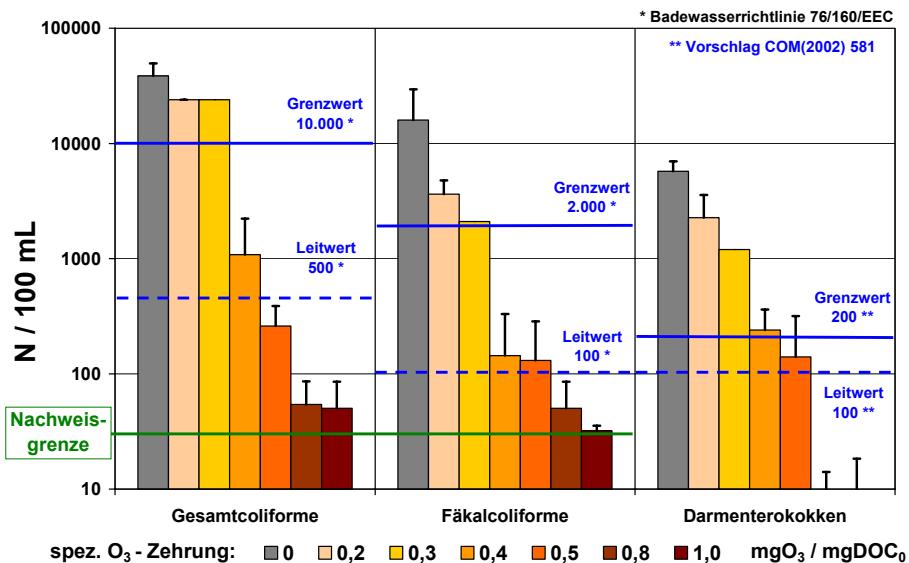


Abb. 3-14 Desinfektionswirkung mit steigender Ozonzehrung

Ab einer spezifischen Ozonzehrung von $0,4\ mgO_3/mgDOC_0$ ist für die gesamtcoliformen und fäkalcoliformen Bakterien eine deutliche Unterschreitung der Grenzwerte der geltenden Badewasserrichtlinie zu erkennen. Bei höheren Ozondosierungen sinken die Keimkonzentrationen weiter und liegen unter den Leitwerten von 500 bzw. 100 N/100mL. Ab $Z_{spez.}=1,0$ wird für die fäkalcoliformen Bakterien die Grenze des Bestimmungsverfahrens von <30 N/100mL erreicht.

Auch die Darmenterokokken werden durch die Ozonung kontinuierlich verringert. Hierbei kann aber erst ab einer spezifischen Ozonzehrung von $0,8\ mgO_3/mgDOC_0$ eine Absenkung der Konzentrationen unter die Grenz-, bzw. Leitwerte festgestellt werden. Für die Einhaltung dieses Fäkalparameters ist also nach der zukünftigen Badegewässerrichtlinie (Vorschlag COM(2002)581) eine höhere Ozondosierung als im Vergleich zu den alten Bestimmungen notwendig.

$DOC_0 = 10-12 \text{ mg/L}$

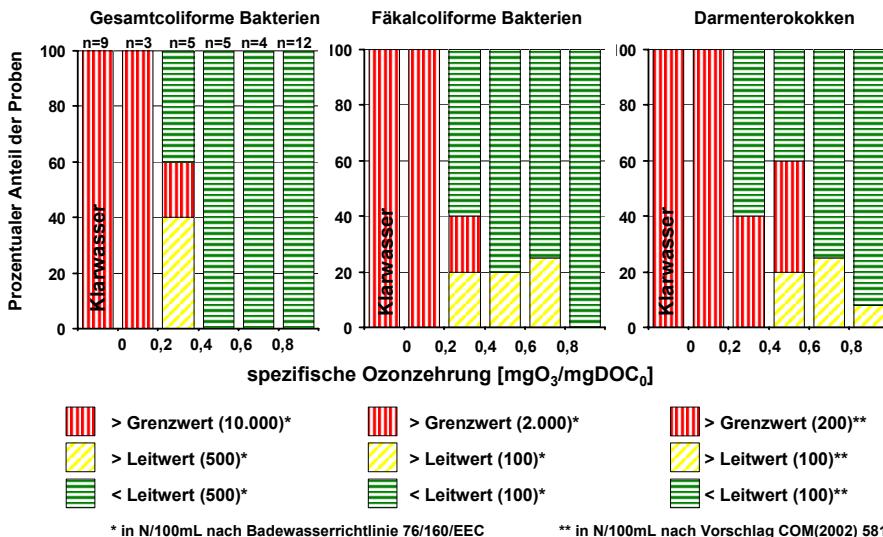


Abb. 3-15 Einhaltung der mikrobiologischen Grenzwerte

Zur Bewertung der Desinfektion leistung wird überprüft, wie viele der ozonten Proben die geforderten Grenzwerte einhalten. In Abb. 3-15 sind die bakteriologischen Parameter als prozentuale Anteile für die Einhaltung der Grenzwerte dargestellt. So lässt sich mit den insgesamt 36 Proben eine gewisse statistische Sicherheit ableiten.

Alle untersuchten Proben des gereinigten Abwassers überschreiten die Grenzwerte der Badewasserrichtlinie. Nach der Ozonbehandlung mit $Z_{\text{spez.}} > 0,4$ halten alle Proben den Leitwert von 500 N/100mL für die gesamtcoliformen Bakterien ein. Bei den fäkalcoliformen Bakterien wird bei dieser spezifischen Ozonzehrung der Leitwert von 80 % der Proben eingehalten; die restlichen 20 % liegen unterhalb der Grenzwerte. Ab $Z_{\text{spez.}} > 0,8 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ halten alle Proben den Leitwert von 100 N/100mL ein. Der Darmenterokokken-Leitwert von 100 N/100mL wird von 80 bis 90 % der Proben ab einer spezifischen Zehrung von mehr als 0,8 mgO₃/mgDOC₀ unterschritten.

Da die PILOTOX -Versuchsanlage nicht im Dauerbetrieb sondern nur in Intervallen gefahren wurde, besitzen die oben beschriebenen Desinfektionsleistungen nur orientierenden Charakter und müssen in einer kontinuierlich betriebenen Anlage bestätigt werden. Prinzipiell kann eine Desinfektion des gereinigten Abwassers z.B. auch durch den Einsatz mit UV-Bestrahlung erreicht werden.

3.3 Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid

An drei Versuchstagen wurde die weitergehende Oxidation mit der Kombination von Ozon und Wasserstoffperoxid („Perozon“) untersucht. Die jeweiligen Ergebnisse sind in Abb. 3-16 bis Abb. 3-18 zusammengefasst.

Für die Bewertung der beiden Verfahren wird der Vergleichsparameter B definiert:

$$B = 100 \cdot \frac{(c_{Ozon} - c_{Perozon})}{c_{Ozon}}$$
Formel 5

Der Parameter B beschreibt die prozentuale Verbesserung der Ablaufkonzentration nach Perozonung im Vergleich zur alleinigen Ozonung. Er besitzt ein positives Vorzeichen wenn das Perozon-Verfahren zu geringeren Ablaufwerten führt und im Falle einer Verschlechterung ein negatives Vorzeichen.

Die Versuche wurden für die drei verschiedenen Ozondosierungen 6, 9 und 18 mg/L O₃ durchgeführt. Die Dosierung von Wasserstoffperoxid erfolgte in den Zulauf im Verhältnis H₂O₂/O₃=0,4-1,0 mg/mg. Die spezifische Ozonzehrung erreichte Werte von 0,5; 0,7-0,8 und 1,2-1,4 mgO₃/mgDOC₀. Bei der Zudosierung von Wasserstoffperoxid wird eine jeweils höhere Ozonzehrung ermittelt, da das gesamte Ozon mit dem Wasserstoffperoxid abreaktiert und somit keine O₃-Restkonzentrationen im Abgas detektierbar sind.

Erkennbare Unterschiede zwischen den beiden Verfahren sind nur für die schwerer abbaubaren Verbindungen von Bedeutung, da die gut oxidierbaren Spurenstoffe (z.B. Diclofenac, Carbamazepin, Estron) bei Z_{spez.}=0,5 mgO₃/mgDOC₀ bereits bis unter die Nachweigrenze entfernt werden.

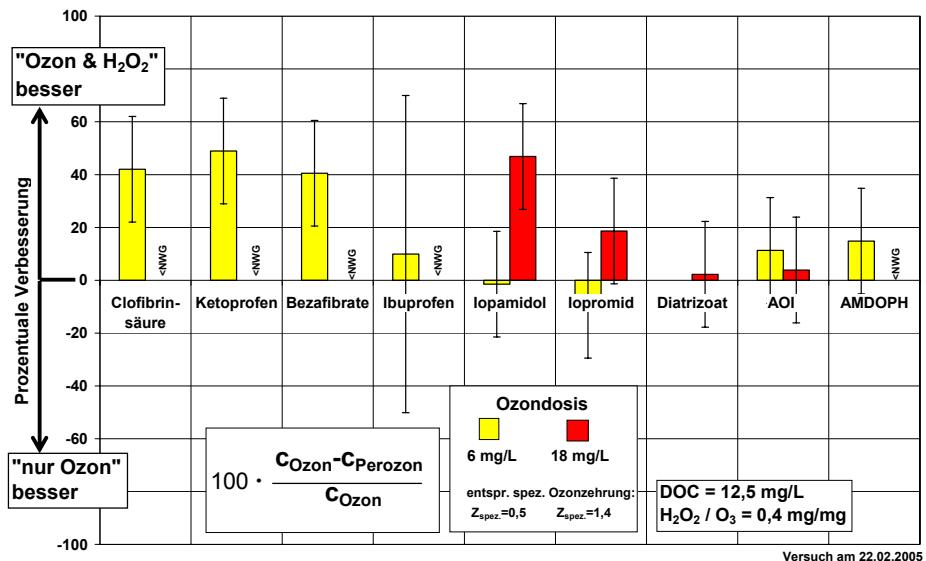


Abb. 3-16 Kombination O₃ und H₂O₂ (Versuch 22.02.2005)

Wie in Abb. 3-16 für den Versuch im Februar 2005 dargestellt ist, kann durch die Kombination von Ozon/H₂O₂ eine Verbesserung der Ablaufkonzentrationen für Clofibrinsäure, Ketoprofen und Bezafibrat um ca. 40 % erreicht werden. Dies ist bei der niedrigen Ozondosis von 6 mg/L zu beobachten; bei der höheren Dosis von 18 mg/L O₃ liegen die Konzentrationen bereits unterhalb der Nachweisgrenze.

Das Röntgenkontrastmittel Iopamidol zeigt eine prozentuale Verbesserung von 40% bei der höheren Ozondosis. Für die Substanzen Ibuprofen, Iopromid, Diatrizoat und den Summenparameter AOI ist hingegen keine Steigerung durch das Perozonverfahren zu erkennen, hierzu sind die Konzentrationsunterschiede zwischen den beiden Verfahren zu gering.

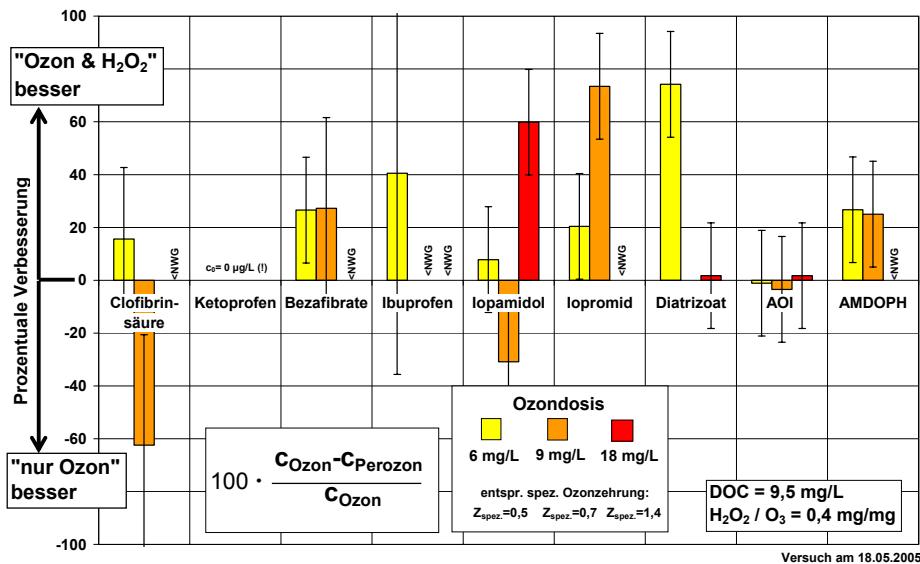


Abb. 3-17 Kombination O₃ und H₂O₂ (Versuch 18.05.2005)

Die Ergebnisse der Wiederholung des Versuches im Mai 2005 sind in Abb. 3-17 zusammengefasst. Sie spiegeln nur in begrenztem Maße die positiven Effekte des ersten Versuchstages wieder. Für Iopamidol ist eine deutliche Verbesserung (+60%) zu erkennen. Auch für Iopromid und Diatrizoat werden durch die H₂O₂/O₃-Kombination niedrigere Ablaufkonzentrationen erreicht. Dieser Effekt ist für Diatrizoat überraschenderweise bei der niedrigen Ozondosis von 6 mg/L zu beobachten. Keine Verbesserung ist für den Summenparameter AOI festzustellen.

Da Ketoprofen an diesem Versuchstag bereits im Klarwasser nicht detektierbar ist, kann für diese Substanz keine Aussage getroffen werden. Für Bezafibrat und AMDOPH wird eine leichte Verbesserung um 20% für die Ozondosierungen von 6 und 9 mg/L erreicht. Die Entfernung von Clofibrinsäure kann hingegen nicht gesteigert werden. Bei der Ozondosierung von 9 mg/L ist hierbei sogar die alleinige Ozonung wirkungsvoller.

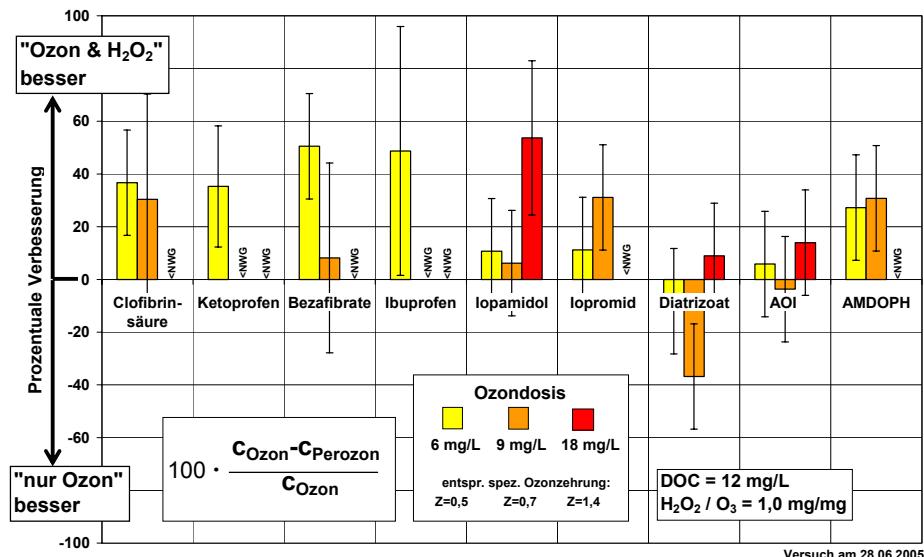


Abb. 3-18 Kombination O₃ und H₂O₂ (Versuch 28.06.2005)

Die dritte Wiederholung des Perozon-Versuchs im Juni 2005 wurde mit einem höheren H₂O₂/O₃-Verhältnis von 1 mg/mg durchgeführt (siehe Abb. 3-18). Die Messwerte bestätigen weitgehend die Ergebnisse des ersten Versuches: Für Clofibrinsäure, Ketoprofen, Bezafibrat und AMDOPH wird durch den zusätzlichen Einsatz von H₂O₂ eine Verringerung der Ablaufkonzentration um 30-50 % im Vergleich zur reinen Ozonung erreicht. Auch ist wieder ein deutlicher Effekt für Iopamidol bei der höheren Ozondosierung (18 mg/L) und eine leichte Verbesserung für Iopromid bei 9 mg/L O₃ zu erkennen. Auf die Entfernung von Diatrizoat und den AOI hat das Perozonverfahren auch hier keinen positiven Einfluss.

Prinzipiell deuten die Experimente auf eine Verbesserung der Spurenstoffentfernung durch den zusätzlichen Einsatz von Wasserstoffperoxid hin. Dieser Effekt kann aber nicht in allen Versuchen einheitlich reproduziert werden. Als Gründe hierfür sind zu nennen:

- Schwankungen in der Zulaufkonzentration
- Hohe relative Messfehler der Analytik im unteren Messbereich
- geringe relative Unterschiede der Ablaufkonzentrationen

In allen Versuchen reproduzierbar ist die Verbesserung der Entfernung von Iopamidol um bis zu 60 % bei der hohen Ozondosis von 18 mg/L. Ähnliches gilt für Iopromid (Verbesserung um 30-70 %) bei der mittleren Dosis von 9 mg/L. Zwei

der drei Versuche zeigen zusätzlich eine deutliche Verbesserung durch das Perozon-Verfahren für die Stoffe Clofibrinsäure, Ketoprofen, Bezafibrat und geringfügig für den Metaboliten AMDOPH. Dieser Effekt ist bei der niedrigen Ozondosis von 6 mg/L zu beobachten und erreicht verglichen mit der alleinigen Ozonung eine Steigerung um bis zu 60 %.

Die Dosierung von Wasserstoffperoxid führt zu einer schnellen Umsetzung des Ozons zu OH-Radikalen und somit zu einer Verringerung der direkten Ozonreaktion. Da die Abtötung der Mikroorganismen maßgeblich durch die direkte Ozonreaktion bestimmt wird, kann es somit zu einer Verschlechterung der Desinfektionswirkung kommen.

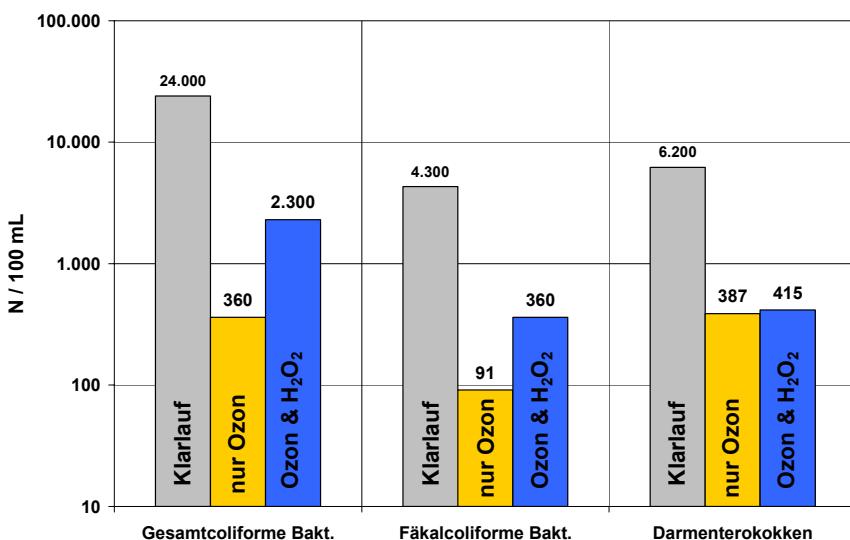


Abb. 3-19 Einfluss von O₃/H₂O₂ auf die Desinfektion, für 6 mg/L O₃

In den durchgeführten Perozon-Versuchen konnte diese Verringerung der Desinfektion nur teilweise beobachtet werden. Während der Effekt in zwei von drei Versuchen nicht zu beobachten war, konnte der Einfluss des H₂O₂ im Versuch vom Februar 2005 festgestellt werden (Abb. 3-19). Eine Verschlechterung der Desinfektionsleistung durch Perozon ist nur bei niedrigerer Ozondosierung (6 mg/L) erkennbar. Bei hohen Dosierungen ist der Einfluss hingegen nicht ausgeprägt, da hier für beide Verfahrensvarianten eine sehr starke Reduzierung der Keime stattfindet. Betrachtet man die Parameter gesamtcoliforme und fäkalcoliforme Keime führt der Einsatz von Wasserstoffperoxid zur Überschreitung der Leitwerte der Badewasserrichtlinie. Für die Darmenterokokken ist ein Unterschied zwischen den beiden Verfahrensvarianten nicht zu erkennen.

3.4 Einfluss der partikulären Wasserinhaltsstoffe

Da das Ziel der Ozonung die Entfernung der gelösten organischen Spurenstoffe ist, wurde an zwei verschiedenen Versuchstagen untersucht, welchen Einfluss die partikulären Wasserinhaltsstoffe im Klarwasser besitzen. Hierzu wurde das Klarwasser einerseits direkt mit Ozon behandelt und andererseits vorher ultrafiltriert und dann ozont. Die Unterschiede in der erzielten Spurenstoffentfernung wurden dann miteinander verglichen.

Das gereinigte Abwasser enthält im Durchschnitt 6 mg/L partikuläre Stoffe, wobei hiervon etwa ein Drittel organischer Zusammensetzung ist ($\text{TOC} - \text{DOC} \approx 1 \text{ mg/L}$, entspricht 2 mg/L organische Verbindungen). Durch die Membranfiltration werden alle partikulären Wasserinhaltstoffe ($>0,02 \mu\text{m}$) aus dem Klarwasser abgetrennt, was zu einer kompletten Entfernung der Trübung und einer weitgehenden Entkeimung führt. Untersuchungen mittels Größenausschlusschromatographie zeigen, dass auch der höhermolekularen Anteil des DOC (insb. Polysaccharide) entfernt wird (Abb. 3-20). Die Huminstoffe, die einen wesentlichen Teil der gelösten Organik ausmachen, werden durch diese Membran aber nicht zurückgehalten. Durch die Ultrafiltration wird somit der DOC um durchschnittlich 10% verringert. Diese Verringerung wurde bei der Berechnung der spezifischen Ozonzehrung ($Z_{\text{spez.}}$) und dem Vergleich der beiden Verfahrensvarianten beachtet.

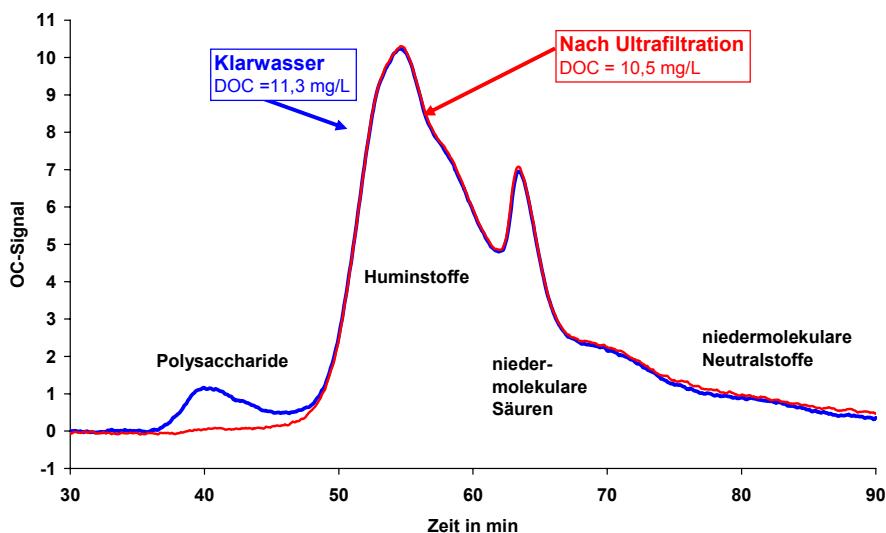


Abb. 3-20 LC-OCD Diagramm: Entfernung von höhermolekularem DOC durch UF

Auf die Entfernung der organischen Spurenstoffe durch die Ultrafiltration ist kein eindeutiger Einfluss erkennbar. Die für einige Pharmaka (z.B. bei Diclofenac, Diatrizoat) tendenziell zu beobachtende Verringerung der Konzentrationen nach der Filtration ließ sich in der Wiederholung der Versuchsreihe nicht reproduzieren und ist vermutlich auf Schwankungen im Klarwasser zurückzuführen. Demzufolge bleibt auch ungeklärt, ob bestimmte Schadstoffe, die an den partikulären Wasserinhaltstoffen adsorbiert sind, durch die Membranfiltration selektiv entfernt werden.

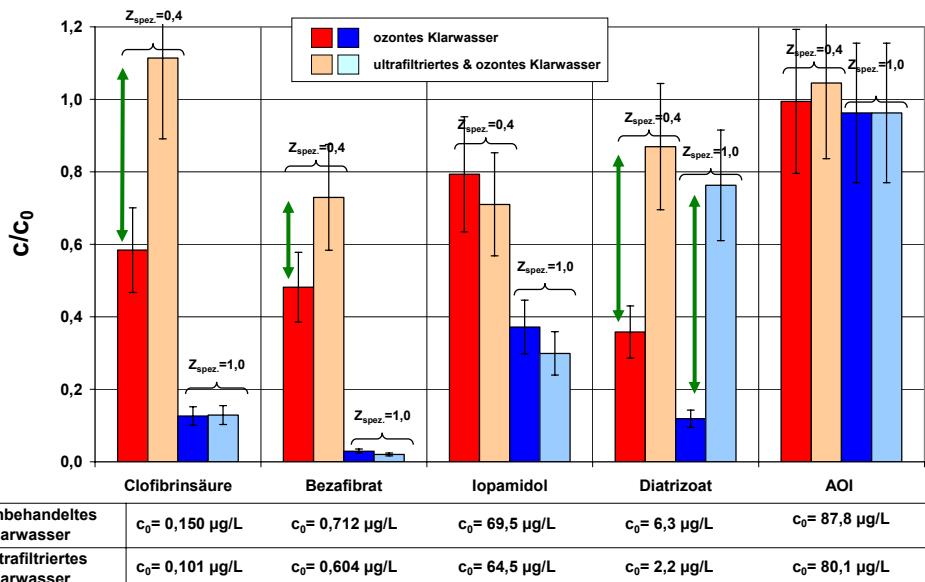


Abb. 3-21 Ozonung mit und ohne vorheriger Ultrafiltration (Versuch 16.03.2005)

In Abb. 3-21 und Abb. 3-22 sind die Ergebnisse für den Einfluss der Ultrafiltration auf die Ozonung zusammengefasst. Als exemplarische Spurenstoffe werden Clofibrinsäure, Bezafibrat, Iopamidol und der Summenparameter AOI verwendet. Die bezogene Konzentration (c/c_0) dient als Vergleichsparameter und ist für die spezifischen Ozonzehrungen $Z_{\text{spez.}}=0,4$ (\rightarrow rote Balken) und $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ (\rightarrow blaue Balken) dargestellt. Der jeweils linke Balken gibt das Ergebnis für das unbehandelten Klarwasser und der rechte Balken für das Ultrafiltrat an. Signifikante Unterschiede zwischen den beiden Verfahrensvarianten sind durch grüne Pfeile gekennzeichnet.

Der Vergleich der Zulaufkonzentrationen für beide Versuche deutet auf eine unterschiedliche Zusammensetzung des Klarwassers hin. Insbesondere die Substanzen Iopamidol, Clofibrinsäure und Bezafibrat liegen am ersten Versuchstag im

ERGEBNISSE

März 2005 in deutlich höheren Konzentrationen im Klarwasser vor als am zweiten Versuchstag im Mai 2005.

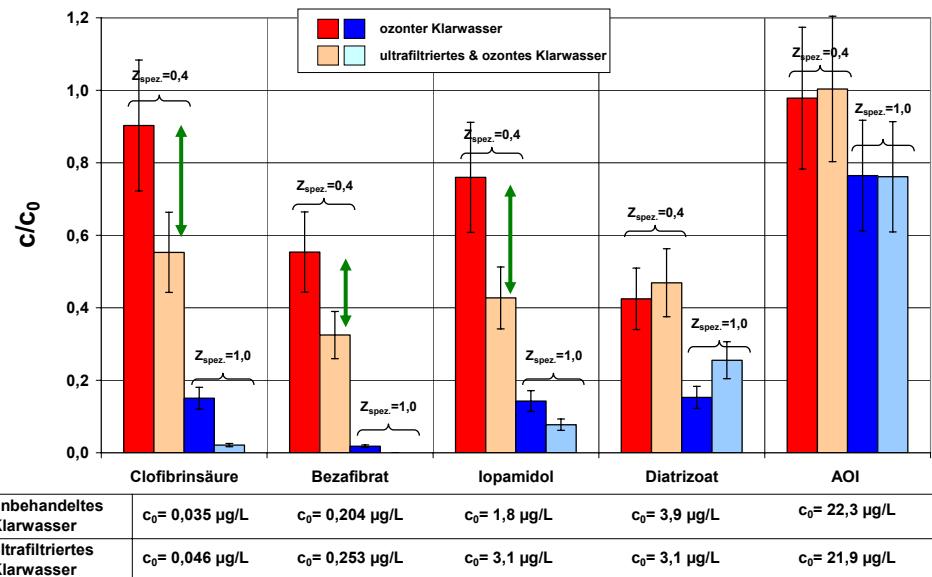


Abb. 3-22 Ozonung mit und ohne vorheriger Ultrafiltration (Versuch 10.05.2005)

Die Ergebnisse zeigen uneinheitliche Effekte: Während im zweiten Versuch (Abb. 3-22) eine deutliche Verbesserung der Ablaufkonzentrationen für Clofibrinsäure, Bezafibrat und Iopamidol nach vorheriger Ultrafiltration erreicht werden, ist dies beim ersten Versuch nicht der Fall. Dort liegen die Ablauwerte nach der direkten Ozonung des Klarwassers wesentlich niedriger. Dieser Effekt ist auch für Diatrizoat im ersten Versuch zu beobachten.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass kein eindeutiger Vorteil für eine vorherige Ultrafiltration bei der Spurenstoffentfernung zu erkennen ist. Die Rolle der partikulären Wasserinhaltstoffe bei der Ozonung konnte aus diesem Grund nicht abschließend geklärt werden.

Hingegen bleibt der wichtigste Vorteil dieser Verfahrenskombination bestehen: Durch den Einsatz der Ultrafiltration wird das Klarwasser bereits weitreichend entkeimt und die anschließende Ozonung dient vorrangig zur selektiven Entfernung von organischen Spurenstoffen.

3.5 Bildung von Bromat

Bei der Ozonung von bromidhaltigen Wässern kann Bromat als Oxidationsnebenprodukt entstehen. Da Bromat als möglicherweise kanzerogen eingestuft wird, existiert für Trinkwasser ein Grenzwert von 10 µg/L [TRINKWASSERV 2001], [WHO 2004]. Für die Einleitung von Bromat in Abwasser oder Oberflächenwasser bestehen zwar keine Vorgaben, bei der Ozonung von Klärwerksabläufen sollte aber eine Minimierung der Bromatbildung angestrebt werden. Die wichtigen Einflussgrößen der Bildung von Bromat sind neben der Bromidkonzentration und der Ozondosierung auch die Temperatur, der pH-Wert, der DOC-Gehalt und die Reaktionszeit. In Abb. 3-23 sind die möglichen Reaktionswege der Bromatbildung dargestellt.

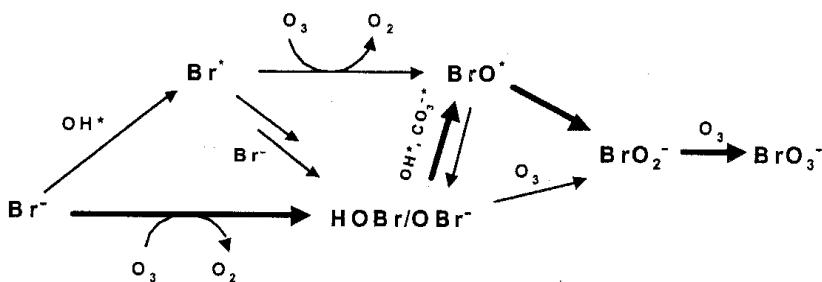


Abb. 3-23 Bromatbildung durch Oxidation von Bromid mit Ozon [GUNten 2003]

Aufgrund der höheren Bromidkonzentrationen von gereinigtem Abwasser ist mit einer Bildung von Bromat prinzipiell zu rechnen. Wie in Abb. 3-24 veranschaulicht wird, konnte für das gereinigte Abwasser aus Ruhleben eine Bromatbildung ab einer spezifischen Ozonzehrung von 0,5 mgO₃/mgDOC₀ nachgewiesen werden. Mit zunehmender Ozondosierung bzw. -zehrung nimmt die Bromatkonzentration zu und erreicht für Z_{spez.}=1,4 einen Wert von etwa 50 µg/L. Die molare Umwandlungsrate von Bromid nach Bromat beträgt somit etwa 25 %.

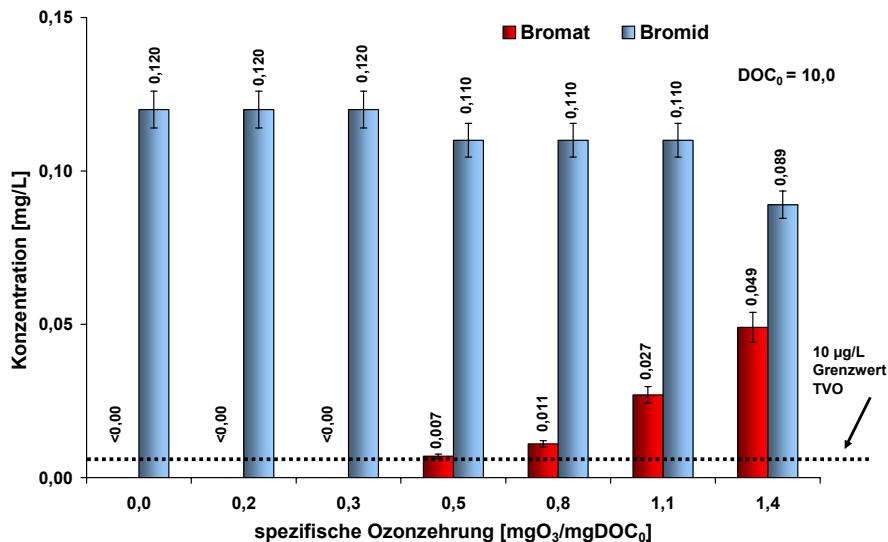


Abb. 3-24 Bildung von Bromat bei steigender Ozondosierung

Da die Bromidkonzentrationen des gereinigten Abwassers starke Schwankungen aufwiesen (100 bis 600 µg/L), konnten in Stichproben auch höhere Bromatkonzentrationen von bis zu 80 µg/L bei spezifischen Zehrungen um 1 mgO₃/mgDOC₀ nachgewiesen werden.

Im Gegensatz zum Trinkwasser, das direkt zum Verbraucher geleitet wird und für den menschlichen Verzehr geeignet sein muss, kann bei gereinigtem Abwasser davon ausgegangen werden, dass das Bromat, das selbst ein relativ starkes Oxidationsmittel ist, im Oberflächengewässer wieder zu Bromid umgewandelt wird.

Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung sind mehrere Strategien zur Minimierung der Bromatbildung während der Ozonung möglich, wie z.B. die Absenkung des pH-Werts oder die Dosierung von Wasserstoffperoxid oder von Ammonium [GUNTEN 2003]. Die in diesem Projekt durchgeführten Perozon-Versuche haben keinen signifikanten Unterschied der Bromatbildung mit oder ohne Zugabe von Wasserstoffperoxid gezeigt hat.

3.6 Biologische Abbaubarkeit und Wiederverkeimung

Ziel dieser Untersuchungen ist es, festzustellen, ob sich die biologische Verfügbarkeit der organischen Wasserinhaltsstoffe durch die Ozonung ändert und abzuschätzen, ob es nach Ozonbehandlung des Klarwassers zu einem Wiederanstieg der Belastung mit pathogenen Keimen im Vorfluter kommen kann. Hierzu wurden die beiden Parameter BDOC und AOC ermittelt, sowie Life/Dead-Tests zur Bestimmung der Reaktivierbarkeit und Laborversuche zur Wiederverkeimung durchgeführt.

3.6.1 Ermittlung des AOC

Die Bestimmung des AOC und der damit verbundene Wiederverkeimungsneigung wurde für das unbehandelte und das ozonte Klarwasser ($Z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$) durchgeführt. Die entsprechenden Wachstumskurven sind in Abb. 3-25 und die dargestellt.

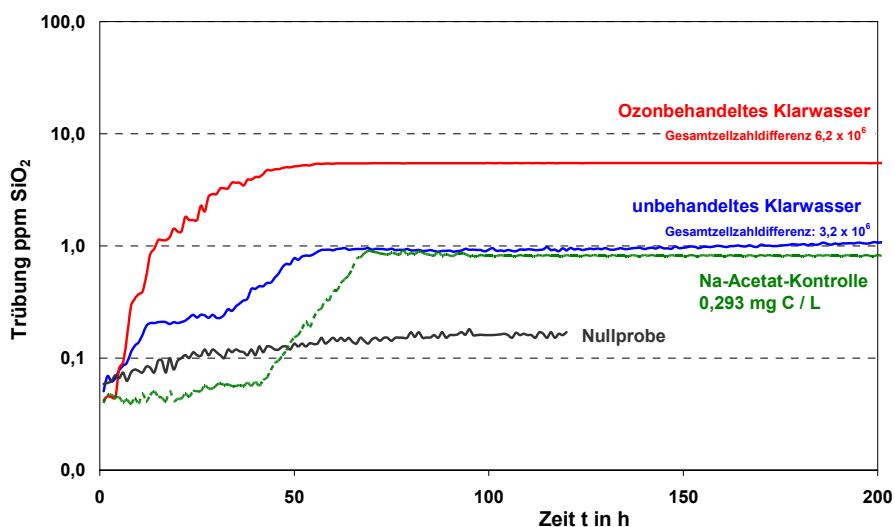


Abb. 3-25 Bestimmung des Assimilierbaren organischen Kohlenstoffs (AOC)

Für beide untersuchten Proben sind ein rascher Anstieg der Wachstumskurve und eine Stagnation des Wachstums nach etwa 3 Tagen deutlich zu erkennen. Die Kurve des unbehandelten Klarwassers beginnt mit einem steilen Anstieg, stagniert dann über eine Zeit von etwa 10 Stunden (1. Plateau), um dann nach dieser „An-

passungsphase“ erneut anzusteigen und im 2. Plateau zu enden. Die ozonbehandelte Probe zeichnet sich durch einen wesentlich steileren Wachstumsanstieg aus und endet ohne Absätze in der Plateauphase.

Der Vergleich der beiden Wachstumskurven zeigt deutlich, dass das ozonbehandelte Wasser ein deutlich höheres Wiederverkeimpungspotential gegenüber dem unbehandelten Klarwasser aufweist. In Tab. 3-4 sind die abgeleiteten Kenndaten für die beiden untersuchten Wässer dargestellt. Als Vergleich sind Werte aufgeführt, die im Trinkwasserbereich für aufbereitete Oberflächenwässer gelten und bei deren Unterschreitung die Trinkwässer erfahrungsgemäß keine Wiederverkeimungsprobleme im Leitungsnetz bereiten.

Tab. 3-4 Ergebnisse der AOC-Untersuchungen

	Vermehrungsfaktor -	Wachstumsrate 1/h	Acetat-Äquivalent µg/L	DOC-Differenz mg/L
unbehandeltes Klarwasser	51	0,20	652	0,5
ozontes Klarwasser ($Z_{spez} = 0,5$)	149	0,30	1908	1,0
Nullprobe	2	0,06	35	0,06
Acetat Positivprobe (0,29mg/L C)	22	0,26	382	0,35
Vergleichswerte für Trinkwasser	5	<0,1	40-80	-

Obwohl bereits das gereinigte Abwasser einen hohen Wert für die Wiederverkeimung (Acetat-Äquivalent) anzeigt, wird dieser Wert beim ozonten Wasser um den Faktor 3 übertroffen. Das Selbige gilt für den Vermehrungsfaktor. Die doppelt so hohe Gesamtzellzahl bestätigt, dass nach der Ozonung Kohlenstoffverbindungen vorliegen, die durch die Bakterien sehr gut verwertet werden können.

3.6.2 Ermittlung des BDOC über Bodensäulenversuche

Die Bodensäulenversuche zeigen, dass das gereinigte Abwasser trotz der vorherigen biologischen Abwasserbehandlung noch Anteile biologisch verfügbarer organischer Kohlenstoffverbindungen enthält. Dieser BDOC wird über den DOC-Abbau des Klarwassers bei der Passage durch Bodensäulen ermittelt. In Abb. 3-26 sind die Ergebnisse vergleichend für das unbehandelte und das ozonte Klarwasser ($Z_{spez} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$) dargestellt.

In der dreiwöchigen Betriebsdauer der Bodensäulen konnte für das unbehandelte Wasser ein prozentualer Anteil des biologischen DOC von etwa 20 % am gesamten DOC ermittelt werden. Hierbei wurde von der Anfangskonzentration von 9,5 mg/L DOC ein Anteil von 0,6 mg/L DOC bereits im Vorratsbehälter abgebaut. Weitere 1,5 mg/L DOC konnten über die Bodensäulen eliminiert werden.

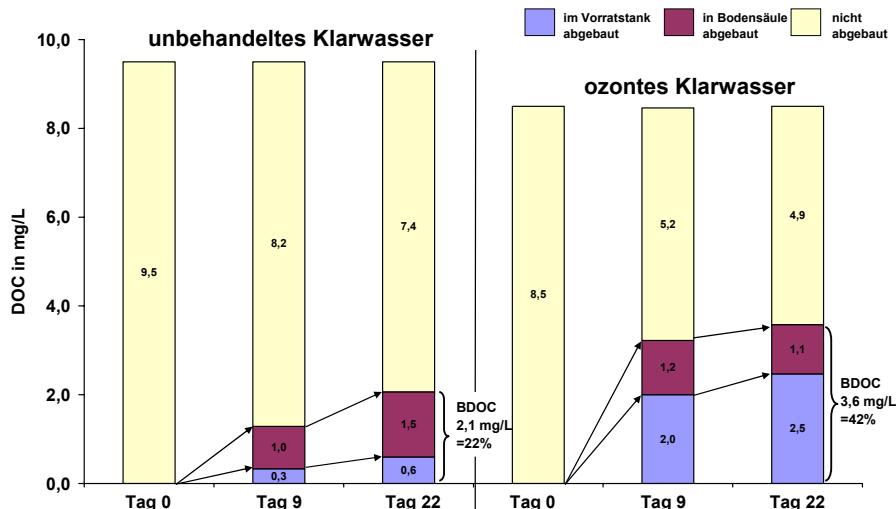


Abb. 3-26 Bestimmung des BDOC für unbehandeltes und ozonates Klarwasser

Durch die Ozonung wurde der DOC von 9,5 mg/L auf 8,5 mg/L gesenkt. Dies entspricht den Messdaten für den Anteil der Totaloxidation der vorhergehenden Versuchsreihen. Für das ozonate Klarwasser konnte ein BDOC von 3,6 mg/L festgestellt werden. Bemerkenswert ist hierbei, dass der wesentlichere Teil (2,5 mg/L DOC) bereits im Vorratsbehälter abgebaut wurde. Insgesamt konnten durch die Ozonung eine Verdopplung des BDOC-Anteils auf einen Wert von über 40 % erreicht werden.

Bei der Ozonung des gereinigten Abwassers kommt es zu einer Oxidation der refraktären organischen Wasserinhaltstoffe. Die Bodensäulenversuche zeigten, dass die entstehenden Oxidationsprodukte besser biologisch verfügbar sind und somit eine Erhöhung des BDOC verursachen. Im Vergleich zum unbehandelten Klarwasser sind die entstandenen organischen Verbindungen so gut verfügbar, dass sie zum größeren Anteil von den Mikroorganismen im Vorratsbehälter und nicht erst im biologischen Film der Bodenpartikel in den Säulen entfernt werden.

3.6.3 Reaktivierbarkeit

Es wurde die Wirkung der Ozonung auf die im Kläranlagenablauf enthaltenen Bakterien untersucht. Insbesondere war von Interesse, ob die Ozonung die Zellen abtötet oder nur schädigt und ob die durch die Oxidation gebildeten einfachen organischen Verbindungen, z.B. Oxalat, eine Wiederverkeimung begünstigen. Die

Abtötung der Zellen durch Ozon wurde mittels Life/Dead-Stain (Molecular Probes) und mikroskopischer Auszählung untersucht. Der Test beruht auf der gleichzeitigen Anwendung von zwei Fluoreszenzfarbstoffen, die beide die DNA anfärben, von denen jedoch nur einer in lebende Zellen eindringen kann. Die Auswertung ergab, dass nach einer Ozonbehandlung mit $Z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ mehr als 95 % der Zellen aufgrund des Testes als „tot“ eingestuft werden konnten. Kultivierungsversuche bestätigten den Prozentsatz an nicht wachsenden Zellen. Bei langerer Inkubation von ozontem Wasser konnte sich allerdings langsam eine Population von Bakterien erholen. Diese Bakterien waren sehr einheitlich und repräsentierten möglicherweise nur eine Art. Man kann daher davon ausgehen, dass die meisten Zellen irreparabel durch die Ozonung geschädigt waren, und nur wenige besondere geschützte Arten, z.B. Sporenbildner, später wieder wuchsen.

3.6.4 Wiederverkeimpungspotential

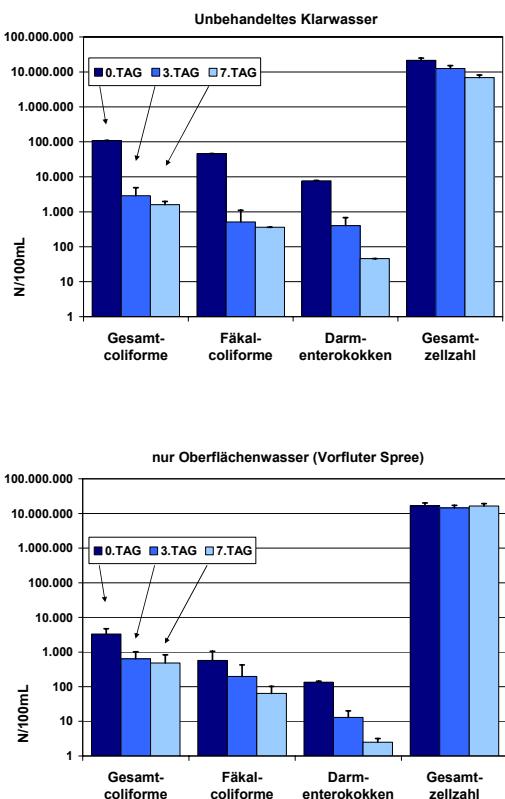
Das Wiederverkeimpungspotential von oxidativ behandeltem Klarwasser wurde anhand von Laborversuchen abgeschätzt. Hierzu wurden unbehandeltes und ozontes Klarwasser in 5-Liter-Flaschen abgefüllt und die Zu-, bzw. Abnahme der Keimkonzentrationen im Zeitraum von sieben Tagen untersucht. Die Behälter wurden bei Raumtemperatur und im Dunkeln (Vermeidung von Algenwachstum) aufbewahrt. Die Probenahmen fanden zu Beginn des Versuchs (Tag „0“) und am 3. und 7. Tag statt. Das entnommene Probenvolumen betrug 100 mL. Neben den drei Fäkalparametern wurde auch die Gesamtzellzahl ermittelt. Die Versuche wurden als Doppelbestimmung durchgeführt; die dargestellten Messwerte entsprechen den Mittelwerten.

Um die Wirkung im Vorfluter abzuschätzen, wurde das ozonbehandelte Klarwasser mit Spreewasser im Verhältnis 1:3 gemischt (s. Tab. 3-5)

Tab. 3-5 Ansätze des Wiederverkeimungsversuches

1.	2.	3.	4.	5.	6.
Klarwasser (KW)	Oberflächenwasser (OW)	Ozontes Klarwasser	Ozontes Klarwasser mit OW	Ozontes Klarwasser	Ozontes Klarwasser mit OW
Unbehandeltes Klarwasser, Ruhleben (KW)	Spreewasser, Höhe Sophienwerder, Uferbereich	Ozonung mit $Z_{\text{spez.}} = 0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$	Mischung von OW und ozontem KW im Verhältnis 1:3	Ozonung mit $Z_{\text{spez.}} = 1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$	Mischung von OW und ozontem KW im Verhältnis 1:3

Die jeweiligen Ergebnisse für das unbehandelte Klarwasser und das Spreewasser sind in Abb. 3-27 dargestellt.



*Grenz- und Leitwerte: Gesamtcoliforme Bakt. 10.000 / 500; Fäkal-coliforme Bakt. 2000 / 100; Darmenterokokken 200 / 100

Abb. 3-27 Keimzahlen für unbehandelten Klarwasser und Vorfluter (Spree)

Nach sieben Tagen verringern sich die Keimzahlen des Oberflächenwassers z.T. deutlich unter die Leitwerte. Die Gesamtzellzahl bleibt hingegen nahezu unverändert bei etwa 10^7 N/100mL.

Durch die Ozonung (mit $Z_{\text{spez.}}=0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$) findet eine Reduzierung der Mikroorganismen um fast zwei log-Stufen statt. Wie in Abb. 3-28 zu erkennen ist, liegen die Anfangswerte der Keimzahlen für die ozonten Proben deshalb unterhalb

Das unbehandelte Klarwasser weist erwartungsgemäß hohe Keimzahlen auf, was dazu führt, dass für die Anfangsprobe („Tag 0“) eine Überschreitung der Grenzwerte der Badegewässerrichtlinie für alle Parameter ermittelt werden konnte. Innerhalb von sieben Tagen ist eine starke Reduzierung der Keimzahlen um fast zwei log-Stufen zu beobachten. Alle drei Parameter (Gesamtcol. u. Fäkalcol. Bakt.; Darmenterokokken) unterschreiten nun die Grenzwerte, verbleiben aber oberhalb der Leitwerte. Der Parameter Gesamtzellzahl nimmt nur um weniger als eine log-Stufe ab.

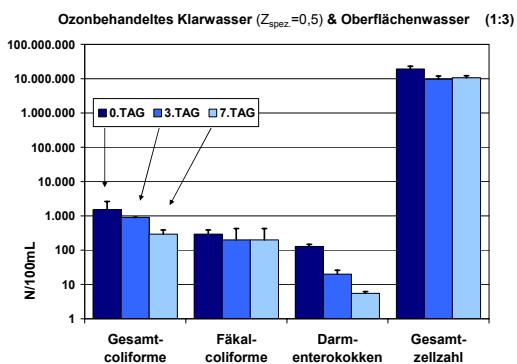
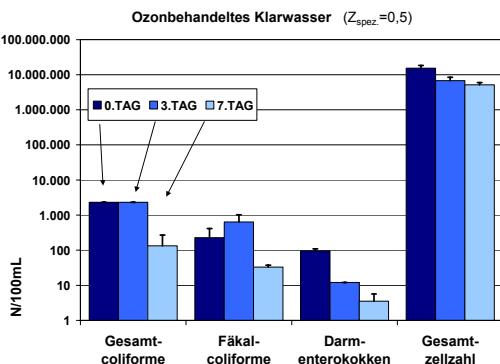
Das Wasser der Spree ist auch oberhalb des Klärwerksabflusses Ruhleben anthropogen beeinflusst. Deshalb sind erwartungsgemäß positive Befunde für die drei bakteriologischen Parameter feststellbar. Diese liegen aber unter den Grenzwerten der Badewasserrichtlinie.

ERGEBNISSE

der Grenzwerte und entsprechen in etwa den Keimgehalten des Oberflächenwassers. Die Gesamtzellzahl wird durch die Ozonung nicht beeinflusst.

Im Verlauf von sieben Tagen ist für das ozonte Klarwasser eine weitere Abnahme der Keimzahlen feststellbar. Im Unterschied zum unbehandelten Klarwasser, ist dies in den ersten Tagen weniger deutlich: Die Anzahl der Gesamtcoliformen Bakterien bleibt vorerst unverändert und verringern sich dann um eine Zehnerpotenz.

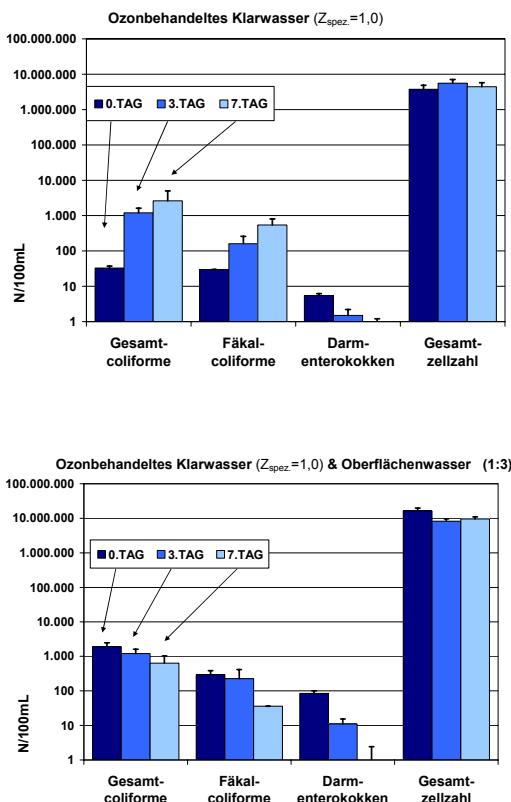
Für die Fäkalcoliformen Bakterien ist eine geringfügige Zunahme innerhalb der ersten drei Tage zu beobachten, danach aber eine Abnahme um eine log-Stufe. Die Anzahl der Darmenterokokken verringert sich (ohne Wiederanstieg) um 1,5 log-Stufen. Die resultierenden Konzentrationen liegen alle deutlich unter den Leitwerten.



*Grenz- und Leitwerte: Gesamtcoliforme Bakt. 10.000 / 500; Fäkalcoliforme Bakt. 2000 / 100; Darmenterokokken 200 / 100

Abb. 3-28 Keimzahlen für ozontes Klarwasser ($Z=0,5$) und gemischtes Wasser

Die Mischung aus ozontem Klarwasser und Oberflächenwasser weist vergleichbare Messwerte für die bakteriologischen Parameter auf wie das reine Oberflächenwasser. Die Keimverringerung innerhalb von 7 Tagen entspricht dem Verhalten des ungemischten Spreewassers; mit der Ausnahme einer höheren Konzentrationen an Fäkalcoliformen Bakterien.



*Grenz- und Leitwerte: Gesamtcoliforme Bakter. 10.000 / 500; Fäkalcoliforme Bakter. 2000 / 100; Darmenterokokken 200 / 100

Abb. 3-29 Keimzahlen für ozontes Klarwasser ($Z=1$) und gemischtes Wasser

Da die Keimzahlen des Spreewassers um bis zu zwei Zehnerpotenzen höher sind als die des desinfizierten Klarwassers, findet durch die Mischung der beiden Wässer eine geringfügige Verdünnung statt. Der Wiederverkeimungseffekt des ozonten Klarwassers wird durch die Mischung mit dem Oberflächenwasser abgefangen, d.h. die Verringerung der Keime innerhalb von 7 Tagen verläuft wie für das reine Oberflächenwasser.

Die Ergebnisse zeigen, dass die hohen Keimzahlen des unbehandelten Klarwassers innerhalb von 7 Tagen von selbst auf Werte unterhalb der Badewasser-Grenzwerte absinken und deshalb von einer Verringerung der Keimbelaustung im Vorfluter prinzipiell auszugehen ist. Die Messwerte für das Spreewasser bestätigen dies.

In Abb. 3-29 sind die Versuchsergebnisse für das Klarwasser dargestellt, das mit einer höheren Ozondosis behandelt wurde ($Z_{\text{spez}} = 1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$).

Die resultierenden Keimzahlen liegen alle deutlich unter den Leitwerten der Badewasserrichtlinie und bestätigen die starke Desinfektionswirkung des Ozons (Verringerung um bis zu 3 log-Stufen). Auch die Gesamtzellzahl ist im Vergleich zum unbehandelten Klarwasser um eine log-Stufe reduziert. Auffällig ist, dass im Versuchsverlauf für die beiden Parameter Gesamtcoliforme und Fäkalcoliforme Bakterien eine Wiederverkeimung um bis zu zwei log-Stufen stattfindet.

Dies führt für diese Parameter zum Überschreiten der Leitwerte nach 7 Tagen. Der Gehalt an Darmenterokokken nimmt hingegen in diesem Zeitraum ab und erreicht die Nachweisgrenze.

gen aber auch, dass dieser Vorfluter stark anthropogen beeinflusst ist und die Leitwerte für die Fäkalparameter schon oberhalb des Klärwerksabflusses überschritten werden. Durch die Ozonbehandlung wird eine teilweise Desinfektion des Klarwassers erreicht, der aber eine Wiederverkeimung für die Gesamtcoliformen und Fäkalcoliformen Bakterien folgt. Dieser Effekt ist bei der höheren spezifischen Ozonzehrung stärker ausgeprägt. Die Mischung des behandelten Klarwassers mit Spreewasser relativiert die ansteigenden Keimzahlen komplett, sodass im Laborversuch ein Überschreiten der Grenzwerte in diesem Zeitraum nicht beobachtet werden konnte.

3.7 Toxikologische Bewertung

Ziel der toxikologischen Untersuchungen war es, die Schadstoffbildung und -anreicherung im unbehandelten Klarwasser infolge der unterschiedlichen Behandlungsschritte (Oxidation mit Ozon bzw. Ozon/Wasserstoffperoxid) zeitnah zu erfassen. Mit dieser Erstbewertung wird eine Problemeingrenzung hinsichtlich des Auftretens möglicher spezifischer Wirkungen (Zytotoxizität/Gentoxizität) erreicht. Da nur eine begrenzte Anzahl von Proben der jeweiligen Behandlungsschritte untersucht wurde, besitzen die gewonnenen Befunde einen orientierenden Charakter.

3.7.1 Gutachten zur Ökotoxikologie und Gentoxikologie

In den vom Umweltbundesamt durchgeföhrten Untersuchungen ließ sich kein gentoxisches Gefährdungspotenzial in den oxidativ behandelten Wasserproben im Vergleich zum unbehandelten Klarwasser feststellen. Methodisch wurden hierzu In-vitro-Testverfahren wie der Ames-Test oder der Nachweis von Chromosomenaberrationen eingesetzt. Um eine Beeinflussung bzw. Induktion der Gentoxizität durch zytotoxische Wirkungen einer Probe auszuschließen, wurde der Gentoxizitätsprüfung eine Zytotoxizitätstestung vorgeschaltet.

Im Untersuchungsbericht des UBA wird darauf hingewiesen, dass in weiterführenden mechanistisch orientierten Testprogrammen untersucht werden muss, ob die nachgewiesene Beteiligung metabolischer Prozesse (Entgiftung) unter den realen Szenarien der Langzeitexposition zu DNA-Schäden durch Kapazitätssättigung führt. Des Weiteren wird betont, dass angesichts der z. T. positiven Befunde im unbehandelten Klarwasser die Bestimmung der Hintergrundbelastung als Bezugspunkt wesentlich für eine sichere vergleichende Bewertung ist. Die Vielzahl der Noxen und die über die Zeit wechselnden qualitativen und quantitativen Expositionsmuster erfordern für eine Spezifizierung der biologischen Effekte eine chemisch-analytische Charakterisierung der Expositionssituation.

Auch die durch das Fachgebiet Ökotoxikologie durchgeführten Toxizitätstest zeigen, dass durch die Ozonung keine toxisch relevanten Verbindungen entstehen. So wurde weder eine Algen- oder Daphnientoxizität festgestellt, noch wurde eine reproduktionstoxische Wirkung (Fisch-Ei-Test) nachgewiesen. Für das unbehandelte Klarwasser konnte zwar mittels umu-Test bei einer Probe eine geringe Gen-toxizität festgestellt werden, diese war aber bei den Proben mit steigender Ozondosierung nicht mehr nachweisbar. Somit trägt also die Ozonbehandlung eher zu einer Senkung der Ökotoxizität bei. Eine geringe endokrine Wirkung konnte bei wenigen unbehandelten *und* ozonierten Klarwasserproben nachgewiesen werden. Im Gutachten wird deshalb empfohlen diese Ergebnisse mit weiteren Testverfahren zu überprüfen.

3.7.2 Leuchtbakterientest

Der Test nach DIN EN ISO 11348-2 ist eine Standardmethode zur Routineuntersuchung der Toxizität von Abwasserproben. Hierbei macht man sich die Hemmung der Biolumineszenz des Leuchtbakteriums *vibrio fischeri* bei einer Störung des Stoffwechsels zu nutze. Es handelt sich dementsprechend um eine integrale Messmethode, bei der die Summe aller in der Probe vorliegenden toxischen Substanzen erfasst wird.

Die Wasserprobe wird mit Leuchtbakterien angeimpft und 30 Minuten bei 15°C inkubiert. Testkriterium für die Auswertung ist die gemessene Abnahme der Leuchttintensität gegenüber den Kontrollansätzen. Als Ergebnis wird die kleinste Verdünnungsstufe G angegeben, ab der eine Hemmwirkung der Leuchttintensität unter 20% gemessen wird (= G_L -Wert). Bei G_L -Werten von 1 und 2 ist davon auszugehen, dass keine toxische Wirkung vorliegt, bei Werten über $G_L=5$ sind die Proben als toxisch einzustufen.

Im Rahmen der Pilotversuche wurde bei insgesamt 40 Proben der Leuchtbakterientest durchgeführt und somit eine Abschätzung der Toxizität des unbehandelten und des oxidativ behandelten Klarwassers ermöglicht. Die Ergebnisse sind in Tab. 3-6 zusammengefasst.

Tab. 3-6 Leuchtbakterientest: G_L -Werte bei unterschiedlichen Behandlungsverfahren

Proben	Proben- zahl	$Z_{\text{spez.}}$ [mgO ₃ /mgDOC]	G_L (Verdünnungsstufe mit weniger als 20% Leuchtkrafthemmung)			
			$G_L=1$	$G_L=2$	$G_L=3$	$G_L>3$
Unbehandeltes Klarwasser	n=9	x	89 %	11 %	--	--
Ozonung	n=11	0,0 – 0,5	91 %	9 %	--	--
Ozonung	n=9	0,5 – 1,0	44 %	56 %	--	--
Ozonung	n=5	>1,0	40 %	60 %	--	--
Ozonung & H ₂ O ₂	n=9	0,5 – >1,0	11 %	45 %	22 %	22 %

$G_L = 1 - 2$ Toxizität nicht nachweisbar
 $G_L = 4$ mäßig toxisch
 $> G_L = 8$ toxisch

Der unbehandelte Klärwerksablauf und alle Proben bei denen das Wasser nur mit Ozon behandelt wurde, weisen G_L -Werte von 1 und 2 auf und sind somit als nicht toxisch zu bewerten. Dies gilt auch für die Mehrheit der Proben nach einer kombinierten Ozon/Wasserstoffperoxid-Behandlung, wobei bei 2 Proben höhere G_L -Werte festgestellt wurden. Als Grund hierfür kann angenommen werden, dass geringe Reste Wasserstoffperoxids noch nicht abreaktiert sind und eine toxische Wirkung ausüben.

In Hinblick auf die steigende Ozondosierung ist ein leichter Trend erkennbar: Während in den Proben mit geringer Ozonzehrung (bis $Z_{\text{spez.}}=0,5$) etwa 90 % der Proben einen G_L -Wert von 1 aufweisen, besitzen mehr als die Hälfte der Proben bei höheren Ozondosen einen Wert von 2.

Die mit Hilfe des Leuchtbakterientests erhaltenen Befunde können nur erste Hinweise auf die Toxizität der durch die Ozonung entstehenden Oxidationsprodukte geben und müssen im Zusammenhang mit den differenzierteren ökotoxikologischen Untersuchungen gesehen werden.

3.8 Betriebssicherheit

Für die Beurteilung der Betriebssicherheit der PILOTOX-Versuchsanlage spielen vor allem die Zuverlässigkeit des Verfahrens bei schwankenden Betriebszuständen und die Arbeitssicherheit eine wichtige Rolle.

Die Versuchsanlage wurde nicht im 24/7-Dauerbetrieb genutzt, sondern nur an den entsprechenden Versuchstagen für den Zeitraum von jeweils ca. 6 Stunden betrieben, was einer gesamten Laufzeit von ca. 100 Stunden entspricht. Aus diesem Grund ist eine Bewertung der Ausfallsicherheit und des Wartungsbedarfs dieser Pilotanlage, bzw. einer großtechnischen Anlage nur eingeschränkt möglich.

Während der einjährigen Projektdauer wurden für die Qualität des Klarwassers verhältnismäßig gleich bleibende Bedingungen im jahreszeitlichen Verlauf festgestellt (siehe Kapitel 3.1). Die Ergebnisse des Versuchsbetriebs zeigen, dass für das Ozonungsverfahren keine wesentlichen Unterschiede der Reinigungsleistung im Sommer oder Winterbetrieb erkennbar ist. Ein Einfluss von Extremwetterereignissen (z.B. Verdünnung und hohe Trübstofffrachten nach starken Niederschlägen) auf die Leistungsfähigkeit der Ozonung konnte anhand der Pilotanlage nicht beobachtet werden. Die vergleichenden Untersuchungen mit der vorgeschalteten Ultrafiltration deuten darauf hin, dass kein eindeutiger Effekt der partikulären Wasserinhaltsstoffe bei der oxidativen Spurenstoffentfernung zu erkennen ist (Kapitel 3.4). Vergleichbare Ergebnisse wurden auch im Rahmen des POSEIDON-Projekts ermittelt [HUBER 2005].

Prinzipiell entspricht der Einsatz von Ozon bei der Trinkwasseraufbereitung, wie auch bei der Abwasserbehandlung dem Stand der Technik und ist in den entsprechenden technischen Regelwerken beschrieben (z.B. DIN 19627, DVGW-Merkblätter W 225 und W 625). Für den großtechnischen Betrieb ist erprobte, zuverlässige und wartungsarme Anlagentechnik (Ozonerzeugung und -dosierung etc.) verfügbar. Das Ozonungsverfahren ist gut an verschiedene Zulaufbedingungen (z.B. Wasserqualität) anpassbar. Ein Up-scaling von Pilot- zu Großanlagen in früheren Untersuchungen konnte erfolgreich durchgeführt werden, z.B. [Ried et al. 2000].

Für den Betrieb der PILOTOX -Versuchsanlage im Klärwerk Ruhleben wurde eine Gefährdungsbeurteilung nach § 5 Arbeitsschutzgesetz (ArbSchG) durchgeführt. Abschließend konnte festgestellt werden, dass durch die erläuterten Maßnahmen (Ozondetektoren zur Raumluftüberwachung mit Notabschaltung etc.) eine Gefährdung der Mitarbeiter minimiert werden und ein sicherer Betrieb der Anlage gewährleistet werden konnte.

3.9 SAK₂₅₄ als Steuerungsparameter

Da die Analytik der Pharmarückstände im Spurenstoffbereich kosten- und zeitaufwändig ist, kann sie bei einem normalen Betrieb der Ozonanlage nur stichprobenartig erfolgen. Folglich werden Steuerungsparameter benötigt, mit denen die Desinfektionswirkung und die Entfernungsraten der Spurenstoffe in Abhängigkeit zur gewählten Ozondosis abgeschätzt werden können. Bei der Ozonung in der Trinkwasseraufbereitung wird als solche Steuergröße in der Regel die Restozonkonzentration in der Gas- oder in der Flüssigphase verwendet. Dies ist bei der Ozonung von Klärwerksabläufen nur begrenzt möglich: Da der Gehalt an organischen Wasserinhaltstoffen im gereinigten Abwasser im Vergleich zum Trinkwasser um ein Vielfaches höher ist, wird das zudosierte Ozon stärker gezehrt. So konnte bei den Pilotversuchen gelöstes Ozon im Anlageablauf erst ab einer Ozondosierung von etwa 12 mg/L O₃ nachgewiesen werden.

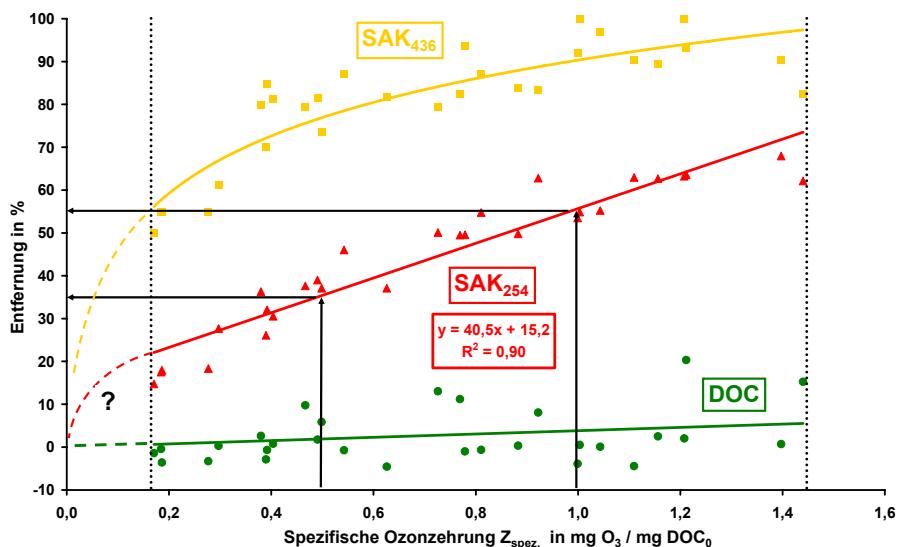


Abb. 3-30 Entfernung von DOC, SAK₂₅₄, und SAK₄₃₆ bei steigender spez. Ozonzeehrung

Die spektrale Absorption bei 254 nm ist eine einfach und schnell bestimmbarer Messgröße und bietet sich somit als Steuerungsparameter an. In Abb. 3-30 ist die Entfernung von SAK₂₅₄, SAK₄₃₆ und DOC in Korrelation mit der spezifischen Ozonzeehrung im Bereich von 0,2 bis 1,4 mgO₃/mgDOC₀ dargestellt.

Da der DOC in diesem Bereich nur geringfügig oxidativ entfernt wird, ist keine sinnvolle Korrelation möglich. Für die Gelbfärbung des Wassers (SAK₄₃₆) ist be-

reits für die geringste Ozondosis eine Entfernung von fast 60 % zu beobachten. Mit steigendem $Z_{\text{spez.}}$ nimmt die Entfärbung des Wassers zwar weiter zu, es ist aber keine lineare Abhängigkeit zu erkennen, weswegen auch diese Messgröße als ungeeignet erscheint.

Die UV-Absorption des gereinigten Abwassers wird maßgeblich durch die aromatischen organischen Verbindungen verursacht. Da diese funktionellen Gruppen bevorzugt durch Ozon angegriffen werden, ist eine deutliche Abhängigkeit zwischen SAK_{254} -Entfernung und Ozonzehrung zu erkennen. Die lineare Regression ist nur für den dargestellten Messbereich gültig und kann mit einem Bestimmtheitsmaß von $R^2=0,90$ mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\Delta \text{SAK}_{254} [\%] = 40,5 \cdot Z_{\text{spez.}} \left[\frac{\text{mgO}_3}{\text{mgDOC}_0} \right] + 15,2 \quad \text{Formel 6}$$

Anhand dieser Korrelation lässt sich für ein $Z_{\text{spez.}}$ von 0,5 mgO₃/mgDOC₀ eine SAK_{254} -Entfernung von 35 % ermitteln (bzw. $Z_{\text{spez.}}=1,0$ und $\Delta \text{SAK}=55 \%$).

In Abb. 3-31 und Abb. 3-32 wird ΔSAK_{254} mit den prozentualen Entfernungsraten ausgewählter Spurenstoffe in Zusammenhang gebracht. Die jeweiligen Regressionsgeraden sind durch den Ursprung gelegt, sodass für jede untersuchte Substanz eine charakteristische Steigung abgeleitet werden kann. Diese ermittelten Steigungen und Korrelationskoeffizienten sind in Tab. 3-7 zusammengefasst.

Für die Substanzen, die eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon zeigen (z.B. Estron, Diclofenac), lassen sich Steigungen von 3 bis 4 ermitteln, was bedeutet, dass diese Stoffe bei einer 30 %-Verringerung des SAK_{254} vollständig eliminiert werden. Die Steigung für die Substanzen, die etwas schlechter mit Ozon reagieren beträgt 1,5 bis 2,0 (z.B. Bezafibrat, Ibuprofen). Die sehr persistenten Röntgenkontrastmittel zeigen bei der Korrelation zur prozentualen SAK_{254} -Entfernung eine Steigung von deutlich unter 1, was bedeutet, dass sie auch bei einer (theoretischen) 100 % Verringerung der UV-Aktivität noch immer im Wasser vorliegen.

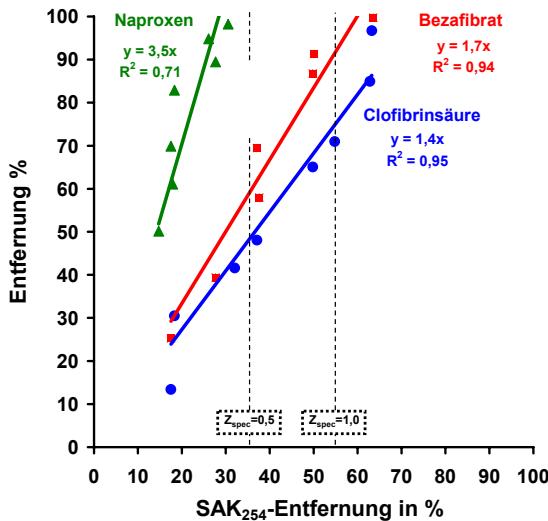


Abb. 3-31 Reduzierung ausgewählter Pharmaka in Korrelation zu SAK₂₅₄-Entfernung

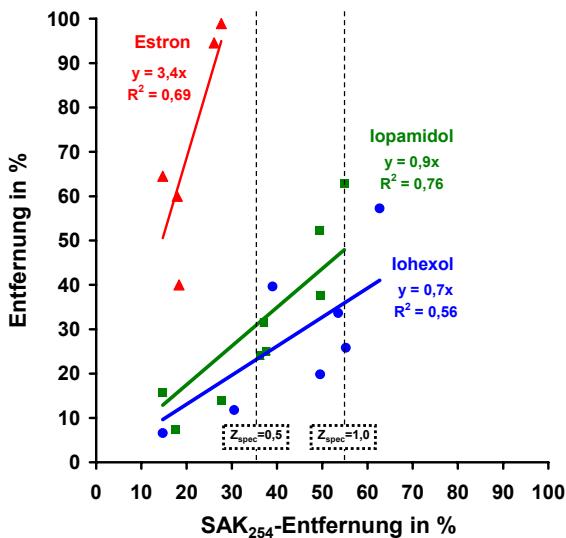


Abb. 3-32 RKM und EDC-Verringerung in Korrelation zu SAK₂₅₄-Entfernung

Der Vergleich der ermittelten Daten mit den jeweiligen Ozon-Reaktionskonstanten für die einzelnen Substanzen bestätigt die Korrelation zwischen der SAK₂₅₄-Entfernung und der Spurenstoffelimination (Tab. 3-7).

Tab. 3-7 Zusammenfassung der Korrelationsdaten für ausgewählte Parameter

Parameter	(% Pharmaka-Entfernung = a · % SAK ₂₅₄ -Entfernung)			Reaktionskonstanten	
	Steigung a	Korrelations- koeffizient R ²	Anzahl Messungen n	k _{O3} [M ⁻¹ s ⁻¹] pH 7, T = 20°C	k _{OH} [M ⁻¹ s ⁻¹] × 10 ⁹ pH 7, T = 25°C
Diclofenac	4,4	0,49	5	~1.000.000	7,5 ± 1,5
Carbamazepin	3,7	0,85	6	~300.000	8,8 ± 1,2
Estron	3,5	0,71	5	-	-
Naproxen	3,2	0,39	7	~200.000	9,6 ± 0,5
Phenazon	2,1	0,88	6	-	-
Bezafibrat	1,7	0,94	7	590 ± 50	7,4 ± 1,2
Ibuprofen	1,6	0,97	6	9,6 ± 1	7,4 ± 1,2
Ketoprofen	1,5	0,89	7	-	-
Clofibrinsäure	1,4	0,95	8	<20	4,7 ± 0,3
Iopromid	1,0	0,81	8	0,5	3,1
Iopamidol	0,9	0,76	9	-	-
Iohexol	0,7	0,56	7	1,4	2,8

Reaktionskonstanten nach [Huber 2003], [Huber 2005], [Baus 2004]

Die schlechtere Oxidierbarkeit des Abbauprodukts AMDOPH im Vergleich zu den anderen untersuchten Pharmaka drückt sich in einer geringen Steigung aus (ohne Abbildung). Die Entfernung der Substanz AMPH lässt sich in keine lineare Korrelation zur UV-Verringerung bringen, da die AMPH-Konzentration bei geringen Ozondosierungen erst ansteigt um dann mit steigender Ozonung abzusinken (siehe Kapitel 3.2.2).

Die ermittelten Messdaten für die beiden Hormone Estradiol und Ethinylestradiol und das Medikament Propyphenazon waren nicht ausreichend, sodass diese Stoffe nicht in Tab. 3-7 vertreten sind. Grund hierfür ist die sehr geringe Ausgangskonzentration nahe der Nachweisgrenze und die schnelle Verringerung bei bereits niedrigen Ozondosierungen.

Auch die Verringerung der Keimzahlen lässt sich mit der Entfernung der UV-Aktivität in Korrelation setzen. Hierbei wird üblicherweise nicht die prozentuale Keimreduzierung sondern die Verringerung um log-Stufen betrachtet. In Abb. 3-33 sind die entsprechenden Versuchsdaten dargestellt. Prinzipiell ist zu erkennen, dass die Daten eine Streuung aufweisen und die Linearisierung nur in begrenztem Umfang aussagekräftig ist. Dennoch ist der Trend eindeutig und es lässt sich ablesen, dass die Entfernungsraten für die drei untersuchten mikrobiellen Parameter in der gleichen Größenordnung liegen. So wird z.B. bei einer SAK₂₅₄-Entfernung von 55 % eine Reduzierung der hygienischen Parameter um bis zu 3 log-Stufen erreicht.

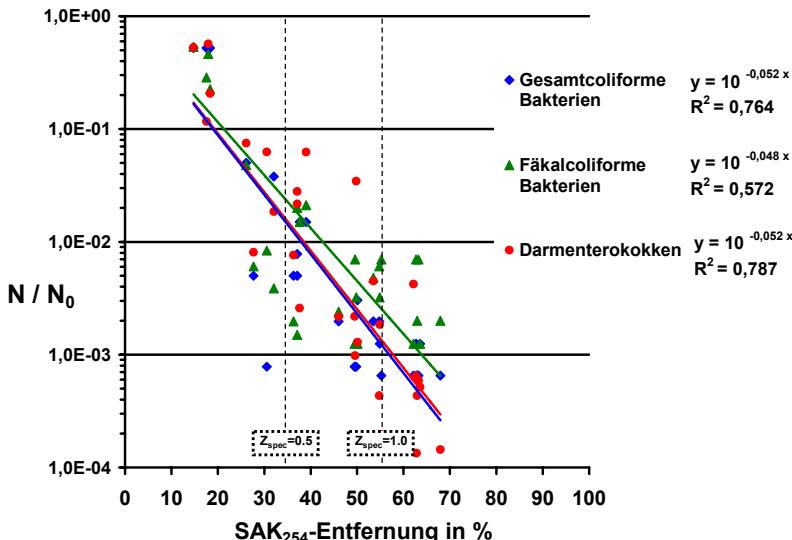


Abb. 3-33 Entfernung der Fäkalkeime in Korrelation zur SAK₂₅₄-Entfernung

Die Ergebnisse zeigen, dass die Abnahme der UV-Aktivität in Korrelation zur Elimination der untersuchten Spurenstoffe und auch in eingeschränktem Maße für die Keimzahlen gebracht werden kann. Die hieraus abgeleiteten Kenngrößen eignen sich zur Vorhersage des Reinigungserfolges in einer Großanlage. Der schnell erfassbare Parameter SAK₂₅₄ kann somit als Prozesssteuerungsparameter der notwendigen Ozondosierung eingesetzt werden. Hierbei ist zu beachten, dass die analytische Bestimmung des SAK₂₅₄ durch eine Querempfindlichkeit gegenüber gelöstem Ozon beeinträchtigt wird. Da Ozon bei 254 nm ein Absorptionsmaximum aufweist, muss dieses vor der photometrischen Onlinemessung des Wassers entfernt werden.

Alle Aussagen beschränken sich aber vorerst nur auf das in diesem Projekt untersuchte Klarwasser und müssen durch weitere Versuche in anderen Klärwerken überprüft, bzw. bestätigt werden.

3.10 Wirtschaftliche Aspekte

Die Ergebnisse der Pilotversuche wurden dazu verwendet, die Kosten für den großtechnischen Einsatz der Ozonung im Klärwerk Berlin-Ruhleben zu errechnen. Die Kalkulation erfolgte in enger Zusammenarbeit mit Herrn Dr. Ried und Herrn Kampmann der Firma WEDECO und ist vergleichbar mit der Kostenzusammen-

stellung, die von Herrn Dr. Schumacher im Rahmen seiner Dissertation „Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe“ durchgeführt wurde [SCHUMACHER 2006].

Folgende Annahmen wurden für die Kalkulation getroffen:

- Die zu behandelnde Wassermenge beträgt 73 Mio. m³/a (Jahr 2004). Der zusätzliche Regenwasseranteil wird hierbei nicht berücksichtigt. Der Klärwerksablauf besitzt im Durchschnitt einen DOC-Wert von 12 mg/L sowie einen CSB von 40 mg/L. Die Reaktion mit abfiltrierbaren Stoffen wird nicht berücksichtigt. Die Pilotversuche zeigen, dass durch die Ozonung ein CSB-Abbau von etwa 10 % (bei $Z_{\text{spez.}}=0,5$) bzw. von etwa 20 % (bei $Z_{\text{spez.}}=1,0$) erreicht wird. Durch den geringeren CSB des behandelten Wassers verringert sich die entsprechende Abgabe nach Abwasserabgabengesetz (35,79 € je 50 kg CSB).
- Zur Herstellung des Ozons werden Großozonerzeuger der 50-100 kg/h-Klasse eingesetzt. Der benötigte Sauerstoff kann entweder in flüssiger Form bereitgestellt (LOX-Anlage) oder vor Ort mit einer PSA-Anlage („pressure swing adsorption“) aus Luft gewonnen werden. Die Ozonung des Wassers erfolgt in Kontaktbecken, wobei das Ozongas über Diffusoren eingetragen wird. Es wird davon ausgegangen, dass das Ozon bei der Reaktion mit den Wasserinhaltsstoffen vollständig umgesetzt wird. Der Energiebedarf der Ozonerzeuger (inkl. Kühlung) wird mit 12,5 kWh/kg Ozon angesetzt. Der Ein- und Austrag des Ozongases benötigt eine Stromenergie von 1 kWh/kg Ozon. Für die PSA-Anlage wird mit einem Bedarf von 1,3 kWh/kg Sauerstoff gerechnet.
- Es wird ein Strompreis für industrielle Großkunden von 7 Cent/KWh angenommen. Der Preis für Wasserstoffperoxid wird mit 36,5 Cent/kg kalkuliert. Dieser Preis gilt für Großabnehmer bei einer Anlieferung als fünfzigprozentige Lösung im Tanklastzug.
- Die Investitionskosten sind abhängig von der zu installierenden Generatorleistung und der entsprechenden PSA-Anlage. Für eine 50 kg/h-Anlage wird eine Investition von 2,1 Mio. € angenommen. Eine 100 kg/h-Anlage wird hingegen mit 3,3 Mio. € kalkuliert (beide Anlagen inkl. der PSA-Luftaufbereitung). Für die zusätzliche H₂O₂-Dosierung wird mit Kosten von 200.000 € gerechnet. Der Bau der Kontaktbecken wird bei den Investitionskosten nicht berücksichtigt. Zur Berechnung der Annuität wurden eine Nutzungsdauer von 12 Jahren (nach AfA-Tabelle) und ein Zinssatz von 5 % angenommen. Die Anlage wird durch eingewiesenes Personal vor Ort betreut. Für die Wartungskosten werden 2,5 % der Investitionskosten veranschlagt.

Die Kostenkalkulation ist in Tab. 3-9 ausführlich dargestellt und wird in Tab. 3-8 zusammengefasst. Die spezifischen Aufbereitungskosten wurden für drei mögliche Verfahrensvarianten ermittelt.

- **Variante A:** Ozonung des Klarwassers mit einer spezifischen Ozonzehrung von $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$. Ziel ist hierbei die Eliminierung der organischen Spurenstoffe, die eine hohe Reaktivität gegenüber Ozon zeigen (z.B. Carbamazepin, Diclofenac). Des Weiteren wird die Keimbelastrung verringert und eine Unterschreitung der Grenzwerte der Badewasserrichtlinie erreicht.
- **Variante B:** Ozonung des Klarwassers mit einer spezifischen Ozonzehrung von $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ mit dem Ziel der verbesserten Entfernung der organischen Einzelstoffe (z.B. Bezafibrat). Aus hygienischer Sicht wird eine Unterschreitung der Leitwerte der Badewasserrichtlinie erreicht.
- **Variante C:** Ozonung des Klarwassers mit einer spezifischen Ozonzehrung von $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ und einer zusätzlichen Dosierung von Wasserstoffperoxid im Massenverhältnis $0,4 \text{ mgH}_2\text{O}_2/\text{mgO}_3$. Ziel ist hierbei die verbesserte Entfernung von Röntgenkontrastmitteln und anderer schwer-oxidierbarer Spurenstoffe (z.B. Clofibrinsäure).

Tab. 3-8 Zusammenfassung der spezifischen Aufbereitungskosten für die drei Varianten

Spezifische Kosten in cent / m ³	Variante A	Variante B	Variante C
Betriebsmittel	0.9	1.7	2.2
Investition	0.4	0.6	0.6
Summe	1.3	2.3	2.8
Summe (inkl. Einsparung Abwasserabgabe)	1.0	1.8	2.2

Erwartungsgemäß steigen die spezifischen Aufbereitungskosten mit höherem Reinigungsziel und entsprechend stärkerem Ozoneinsatz. Für die Variante A mit einer spezifischen Ozondosierung von $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ ergeben sich somit Aufbereitungskosten von 1,3 Cent/m³; für Variante B betragen die Kosten 2,3 Cent/m³. Bei allen drei Verfahrensvarianten ist der Kostenanteil für die Betriebsmittel (d.h. Stromkosten) größer als der für die Investition. Bei einer zusätzlichen H₂O₂-Dosierung betragen die Investitionskosten dementsprechend nur noch etwa 30 % der Gesamtkosten. Für diese Variante ergeben sich spezifische Aufbereitungskosten von 2,8 Cent/m³.

Durch die Einsparung bei der Abwasserabgabe verringern sich die spezifischen Aufbereitungskosten um 0,2-0,6 Cent/m³, was einer Summe von 200.000 €, bzw. 400.000 € pro Jahr entspricht. Im Vergleich liegt dieser Betrag in der Größenordnung der jährlichen Investitionskosten.

Die Kalkulation der spezifischen Aufbereitungskosten ergibt somit für die Variante A (geringe O₃-Dosis) einen Betrag von 1,0 Cent/m³ und für die Variante B (höhere O₃-Dosis) einen Betrag von 1,8 Cent/m³. Mit der Kombination aus O₃ / H₂O₂ steigen die Kosten auf 2,2 Cent/m³. Diese ermittelten Werte bestätigt die von Schumacher durchgeführte Kostenrechnung (0,7-0,9 Cent/m³ und 1,4-1,8 Cent/m³ [Schumacher 2006]. Vergleichbare Kalkulationen, die von Ried et al. im Jahr 2003 für das Klärwerk Braunschweig durchgeführt wurden, ergaben Kosten von 2 bis 3 Cent/m³ [Ried et al 2003].

Der Strompreis hat den maßgeblichen Einfluss auf die Kosten des Verfahrens. Aus diesem Grund wird eine ergänzende Kostenkalkulation mit einem Strompreis von 14 Cent/kWh als „worst case“ durchgeführt. Für diesen Fall erhöhen sich die spezifischen Aufbereitungskosten auf 1,9 Cent/m³ (Variante A), 3,5 Cent/m³ (Variante B) und 4,0 Cent/m³ (Variante C). Eine Verdoppelung des Strompreises würde sich folglich in einer annähernden Verdopplung der Kosten niederschlagen.

Tab. 3-9 Kostenkalkulation für den Einsatz von Ozon in der Abwasserbehandlung

Kostenkalkulation						
Kostenzusammensetzung für eine Abwasserbehandlung mit Ozon im Rahmen des Pilotprojekts in der KA Ruhleben						
Ozonbehandlung in Kontaktbecken via Difflusoren (Kontaktbecken nicht als Invest aufgeführt)						
						
(1) Ausgangsgrößen						
Abwasserrate je Stunde Q ₀ , Zuluft (aus Spülgefäßen)						
DOC, Zuluft (aus Spülgefäßen)						
CSB (Luft (mittlerer Wert))						
spezifisches Verhältnis Z _{spez.} (gDOC ₀)						
CSB (Luft bei Auslegung)						
spezifisches Verhältnis gH ₂ O/gO ₃						
(2) Annahme Kosten						
Energiebedarf Strom						
Kosten Wasseraufbereitung (4,5 % Lsg) (mittlerer Wert)						
Abwasserabfuhr (für CSB)						
(3) Spezifischer Bedarf / Verbrauch						
Ozonbedarf						
Ozonbedarf je m ³ Abwasser						
Einzug bedarf Ozonzuträger und Kühllung						
Einzugbedarf Ozonzuträger und Austrag						
Sauerstoffbedarf (@ 12 Gew.-%)						
Energiebedarf Sauerstoffzufuhr via PSA H ₂ O-Dosierung (Konzentrations H ₂ O: 48,5%)						
(4) Betriebsmittelkosten						
Energiebedarf PSA - Ozonzerzeugung + Eintrag						
H ₂ O-Dosierung						
Summe Betriebsmittel						
Spezifische Kosten je m ³						
(5) Investitionskosten						
Investition (je ohne Gehaltsabzug)						
Annuität bei 12% (AKA-Tablette) 1+5%						
Investition (PSA (3100 kWh/m ³ @ 10%))						
Annuität bei 12% (AKA-Tablette) 1+5%						
Investition H ₂ O-Dosierung + Tank (50 Tage Speicher)						
Annuität bei 12% (AKA-Tablette) 1+5%						
Personnel und Wartung						
Summe Invest						
(6) Betriebskosten inkl. Invest u. Wartung						
Jährliche Kosten						
Einsparung Abwasserabfuhr						
Jährliche Kosten (inkl. Einsparung)						
(7) Zusammenfassung der spezifischen Kosten						
Spezifische Kosten Anteil nur Betriebsmittel (e m ³)						
Spezifische Kosten Anteil nur Investition (e m ³)						
Spezifische Kosten (inkl. Einsparung)						

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die mit der Pilotanlage im Klärwerk Ruhleben durchgeführten Versuche zeigen, dass die Ozonung ein geeignetes Verfahren zur Entfernung von Spurenstoffen und zur Keimreduzierung aus behandeltem Abwasser darstellt. Obwohl die Anlage nicht kontinuierlich betrieben werden konnte, können die an den einzelnen Versuchstagen ermittelten Daten als repräsentativ angesehen werden, da sowohl jahreszeitliche Schwankungen, als auch unterschiedliche Wetterverhältnisse in den Versuchswiederholungen einbezogen wurden.

Im Klarwasser wurden fast alle untersuchten Medikamentenrückstände im Konzentrationsbereich von wenigen Nanogramm (Steroidhormone) bis in den unteren Mikrogrammbereich (Röntgenkontrastmittel) detektiert. Die gefundenen Konzentrationen entsprechen den Werten früherer Untersuchungen, z.B. [ZÜHLKE 2004]. Die mikrobiellen Parameter des Klarwassers überschreiten die Grenzwerte der Badewasserverordnung, sodass mittelfristig eine nachgeschaltete Desinfektion zur hygienischen Entlastung der Oberflächengewässer notwendig wird. Nach einer erfolgreichen Keimreduzierung könnte das Klarwasser somit ganzjährig in die Spree abgeleitet werden.

Durch die Ozonung des Klarwassers findet eine Oxidation der organischen Wasserinhaltsstoffe statt, die sich aber in einer nur geringfügigen Verringerung des DOC äußert. Hingegen bestätigen die typische, starke Abnahme der UV-Aktivität und die durch LC/OCD feststellbare Veränderung der Molekülgrößenverteilung eine Umwandlung der organischen Matrix hin zu kleineren, polareren und weniger aromatischen Verbindungen.

Für alle untersuchten Spurenstoffe konnte eine vollständige oder partielle oxidative Elimination/Transformation beobachtet werden. Hierbei konnten die Substanzen grob in drei Gruppen eingeteilt werden:

- Verbindungen die bei einer spezifischen Ozonzehrung von bis zu $0,5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ vollständig eliminiert werden (insb. Steroidhormone, Naproxen, Diclofenac, Carbamazepin, Phenazon)
- Stoffe die bei $Z_{\text{spez.}}$ um etwa $1,0 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ vollständig eliminiert werden (Clofibrinsäure, Bezafibrat, Ibuprofen, Ketoprofen, AMDOPH)
- Substanzen die auch bei $Z_{\text{spez.}}$ von bis zu $1,4 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}_0$ nur unvollständig eliminiert werden (insb. die Röntgenkontrastmittel)

Die Elimination der untersuchten Spurenstoffe konnte mit der Abnahme der UV-Aktivität des Wassers in Korrelation gebracht werden. Aus diesem Grund bietet es sich an, den schnell und einfach erfassbaren Parameter SAK_{254} als Prozesssteuerungsparameter für die Ozondosierung einzusetzen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Die Projektergebnisse zur Ozonung werden in Abb. 4-1 für alle untersuchten Parameter zusammengefasst.

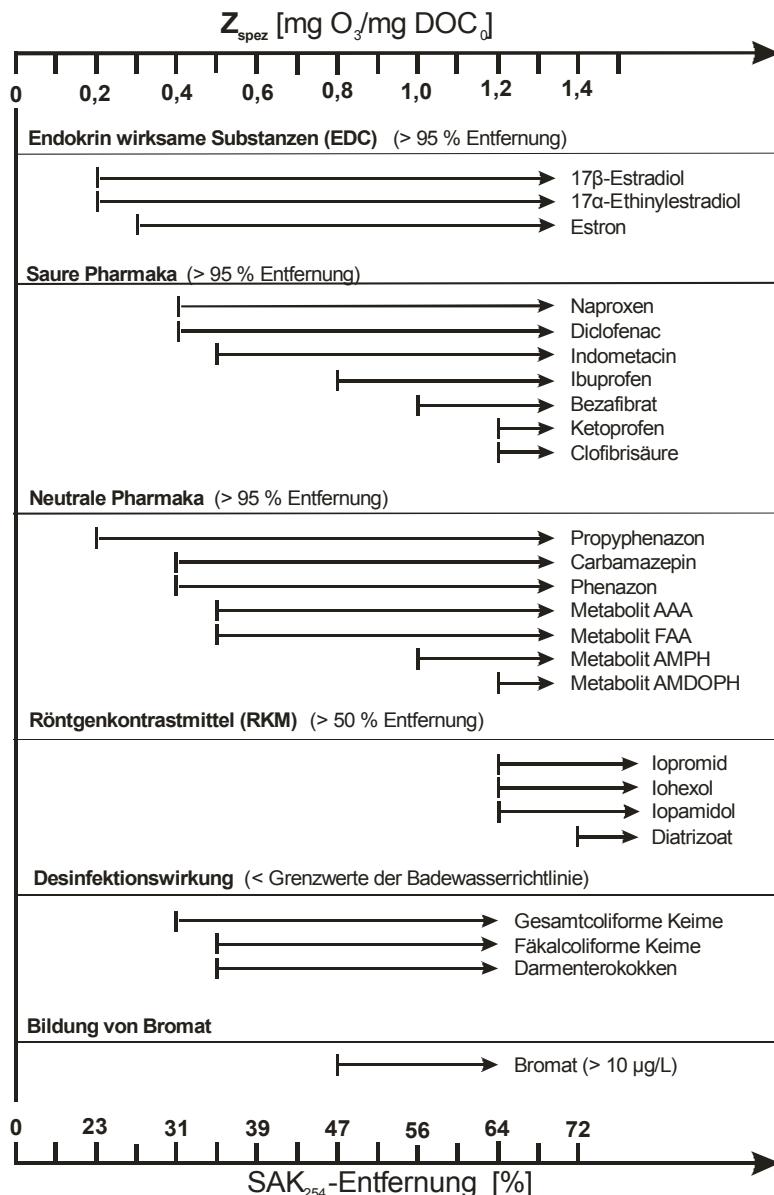


Abb. 4-1 Zusammenfassung der Projektergebnisse

Durch eine zusätzliche Dosierung von Wasserstoffperoxid kann die Bildung von Hydroxylradikalen verstärkt werden und ein besserer Abbau von Verbindungen erzielt werden, die mit Ozon alleine nicht ausreichend reagieren (Advanced Oxidation Process). Für die beiden Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iopromid konnte somit eine Verbesserung der Entfernungsraten um bis zu 60 % beobachtet werden.

In Bezug auf die Desinfektionsleistung der Ozonung konnte ab einer spezifischen Ozonzehrung von 0,4 mgO₃/mgDOC₀ eine Unterschreitung der aktuellen Grenzwerte der Badewasserrichtlinie festgestellt werden. Die Wiederverkeimungsversuche zeigen, dass mit einem Wiederanstieg der fäkalen Mikroorganismenzahlen bei Einleitung des desinfizierten Wassers in den Vorfluter (Spree/Havel) nicht zu rechnen ist.

Die Versuchsergebnisse zeigen, dass kein Vorteil beim Einsatz von Ozon mit vorgeschalteter Ultrafiltration für die Spurenstoffentfernung zu erwarten ist. Die Rolle der partikulären Wasserinhaltsstoffe bei der Ozonung muss bezüglich der Spurenstoffe als gering eingeschätzt werden. Natürlich kommt es durch die Membranfiltration zur vollständigen Desinfektion des Klarwassers.

Anhand von Abbauversuchen in Bodensäulen und einer angepassten Bestimmung des AOC konnte nachgewiesen werden, dass es durch die Ozonung zu einer Umwandlung von refraktären organischen Wasserinhaltstoffen kommt. Die entstehenden Oxidationsprodukte sind biologisch besser verfügbar und können somit durch Mikroorganismen in stärkerem Maße mineralisiert werden.

Eine oxidative Umwandlung von Bromid zu Bromat konnte ab einer spezifischen Ozonzehrung von 0,5 mgO₃/mgDOC₀ nachgewiesen werden und führte bei hohen Ozondosierungen zu Bromatkonzentrationen von bis zu 50 µg/L. Nach dem Einleiten des behandelten Klarwasser in den Vorfluter kann aber davon ausgegangen werden, dass das Bromat unter den Bedingungen des Oberflächengewässers wieder zu Bromid umgewandelt wird und somit keine Gefahr für die Trinkwasserversorgung über Uferfiltration darstellt.

In den durchgeführten Untersuchungen ließ sich kein ökotoxikologisches Gefährdungspotenzial in den oxidativ behandelten Wasserproben im Vergleich zum unbehandelten Klarwasser feststellen. Methodisch umfasste die ökotoxikologische Begutachtung verschiedene Tests zur akuten und chronischen Toxizität, zur Genotoxizität und zur endokrinen Wirkung des Wassers.

Eine Kalkulation der spezifischen Aufbereitungskosten für den großtechnischen Einsatz ergibt für die drei untersuchten Verfahrensvarianten eine Kostenspanne von 1,0 Cent/m³ bis 2,2 Cent/m³, wobei der Anteil der Investitionskosten hierbei zwischen 20-30 % beträgt

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Im Projekt PILOTOX konnten somit die wesentlichen Rahmenbedingungen für eine nachgeschaltete Ozonung von gereinigtem Kommunalabwasser zur Entfernung von pharmazeutischen Spurenstoffen und zur Desinfektion ermittelt werden. Aufgrund der speziellen Berliner Wassersituation (teilgeschlossener Wasserkreislauf, künstliche Grundwasseranreicherung, Uferfiltration) könnte durch einen großtechnischen Einsatz von Ozon in den Berliner Kläranlagen ein nachhaltiger Schutz der Trinkwasserversorgung realisiert werden. Gleichzeitig wäre eine ausreichende Keimzahlreduktion zur Einhaltung der EU Badegewässerrichtlinie in den beeinflussten Oberflächengewässern möglich.

5 LITERATUR

ACHILLI, M; ROMELE, L. (2000) Ion chromatographic determination of bromate in drinking water by postcolumn reaction with fuchsin. American Laboratory, 08/2000, 60-61

ANDREOZZI, R.; MAROTTA, R.; PINTO, G.; POLLIO, A. (2002) Carbamazepine in water: persistence in the environment, ozonation treatment and preliminary assessment on algal toxicity. Water Research Vol. 36, Nr. 11, 2869-2877.

BADEGEWÄSSERV (1998) Verordnung über die Qualität der Berliner Badegewässer vom 2. Juli 1998. GVBl 1998 S.222, 27.12.2003 S.585

BAUS, C.; SACHER, F.; BRAUCH, D. (2004) Oxidation of iodinated X-ray contrast media in water samples – results of laboratory scale experiments. Tagungsband zur Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, 2004 Bad Saarow, 63-66.

BWB (2006) Berliner Wasserbetriebe: Reinigungsleistung Klärwerk Ruhleben
http://www.bwb.de/deutsch/unternehmen/reinigungsleistung_klaerwerk_ruhleben.html

COM 2002/581 (2002) Vorschlag für eine Richtlinie des europäischen Parlaments und des Rates über die Qualität der Badegewässer

DVGW (1987) Ozon in der Wasseraufbereitung - Begriffe, Reaktionen, Anwendungsmöglichkeiten. DVGW Regelwerk. Technische Mitteilung Merkblatt W225.

DVGW (2004) Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.: Wasseraufbereitung - Grundlagen und Verfahren. Lehr- und Handbuch Wasserversorgung. Bd. 6. Oldenbourg Industrieverlag München Wien.

ELOVITZ, M.S.; von GUNTEN, U. (1999) Hydroxyl Radical/Ozone Ratios During Ozonation Processes. I. The Rct Concept. Ozone Science and Engineering 21, 239-260.

FERRARI B., PAXÉUS, N., Lo GIUDICE, R., POLLIO, A., GARRII, J. (2003) Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac. Ecotoxicology and Environmental Safety 55 (3), 359-370.

GOTTSCHALK, C., LIBRA, J. A., SAUPE, A. (2000) Ozonation of Water and Wastewater. Wiley-VCH Verlag, Weinheim.

GRÜNHEID, S.; AMY, G.; JEKEL, M. (2005) Removal of bulk dissolved organic carbon (DOC) and trace organic compounds by bank filtration and artificial recharge. Water Research Vol. 39. pp. 3219-3228.

HAMBSCH, B.; WERNER, P.; FRIMMEL, F. H. (1992) Bakterienvermehrungsmessungen in aufbereiteten Wässern verschiedener Herkunft. *Acta hydrochim. hydrobiol.* 20, 9-14.

HANSEN, P.-D. (2000) Erfassung und Bewertung „unerwünschter Wirkungen“ mit Biostests und Biosensoren. In: Schriftenreihe Wasserforschung 6: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. S. 109-120. Wasserforschung e.V.

HEBERER, T., REDDERSEN, K., MECHLINSKI, A. (2002) From municipal sewage to drinking water: fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment in urban areas. *Water Sci. Technol.*, 46, 81-88

HEBERER, T., (2002) Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5-17.

HEBERER, T.; ET AL. (2005) 5th International Symposium on Management of Aquifer Recharge. June 11-16 2005 Berlin, Germany, proceedings.

HEGEMANN, W.; BUSCH, K.; SPENGLER, P.; METZGER, J.W. (2002) Einfluss der Verfahrenstechnik auf die Eliminierung ausgewählter Estrogene und Xenoestrogene in Kläranlagen- ein BMBF Verbundprojekt. *Wasser - Abwasser* 143, 422-428.

HEINZMANN, B. (2000) Wasseraufbereitung und Abwasserbehandlung durch die Berliner Wasserbetriebe. In: Schriftenreihe Wasserforschung 6: Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen. S. 209-222. Wasserforschung e.V.

HUBER, M. M.; CANONICA, S.; PARK, G.-Y.; von GUNTEN, U. (2003) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation and Advanced Oxidation Processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37(5); 1016-1024

HUBER, M. M.; GOEBEL, A.; JOSS, A.; HERMANN, N.; LOEFFLER, D.; McARDELL, C. S.; RIED, A.; SIEGRIST, H.; TERNES, T. A.; von GUNTEN, U. (2005) Oxidation of Pharmaceuticals during Ozonation of Municipal Wastewater Effluents: A Pilot Study. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 39, Nr. 11, 4290-4299.

HUBER, S.; FRIMMEL, F. (1996) Gelchromatografie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD) ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe. *Vom Wasser* 86, 277-290.

KÖRNER, W.; BOLZ, U.; SÜBMUTH, W; HILLER, G; SCHULLER, W.; HANF, V.; HAGENMAIER, H. (2000) Input/Output balance of estrogenic active compounds in major municipal sewage plant in Germany. *Chemosphere* 40, 1131-1142.

KÜMMERER, K. (2004) Pharmaceuticals in the Environment. Sources, Fate, Effects and

Risks. Springer Berlin New York Heidelberg. 2. Edition.

LANGLAIS, B.; RECKHOW, D. A.; BBRINK, D. R. (1991) Ozone in Water Treatment: Applications and Engineering. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan, USA. ISBN 0-87371-474-1

MAGAZINOVIC, R. S.; NICHOLSON, B.C.; MULCAHY, D.E.; DAVEY D.E. (2004) Bromide levels in natural waters: its relationship to levels of both chloride and total dissolved solids and the implications for water treatment. Chemosphere, 57/4, 329-335

MVULA, E.; von SONNTAG, C. (2003) Ozonolysis of phenols in aqueous solution. Organic Biomolecular Chemistry 1 (10), 1749-1756.

OLEKSEY-FRENZEL, J; WISCHNACK, S.: JEKEL, M. (2000) Application of ion-chromatography for the determination of the organic-group parameters AOCl, AOBr and AOI in water. Fresenius J. Anal. Chem., 366, 89-94

PICKERING, D.; SUMPTER, J.P. (2003) Comprehending endocrine disrupters in aquatic environments. Environmental Science and Technology A-Pages 37 (17), 331A-336A.

PUTSCHEW, A.; WISCHNAK, S.; JEKEL, M. (2000) Occurrence of triiodinated X-ray contrast agents in the aquatic environment. The Science of the Total Environment 255, 129-134.

PUTSCHEW, A; SCHITTKO, S; JEKEL, M. (2001) Quantification of triiodinated benzene derivates and X-ray contrast media in water samples by liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry. J. Chromatogr. A, 930, 127-134

QUINTANA, J. B.; REEMTSMA, T. (2004) Sensitive determination of acidic drugs and tricosan in surface and wastewater by ion-pair reverse-phase liquid chromatography/tandem mass spectrometry. Rapid Commun. Mass Spectrom., 18, 765–774

REDDERSEN, K.; HEBERER, T.; DUENNBIER, U. (2002) Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. Chemosphere, 49, 539–544

RICHTLINIE 76/160/EWG (1975) EU-Badegewässerrichtlinie vom 8. Dezember 1975 über die Qualität der Badegewässer, ABI. L 31 vom 5.2.1976. (Änderungen 1991)

RICHTLINIE 2000/60/EG (2000) Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik (Wasserrahmenrichtlinie). ABI der EG Nr. L 327 vom 22. Dezember 2000, S.1)

RIED, A.; MIELCKE, J.; KAMPMANN (2000) Industrial application representing a process used in the paper industry. Ozone treatment of process and waste water. Proceedings of 2nd International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. 28.-31. Mai 2000 Clausthal-Zellerfeld.

RIED, A.; MIELCKE, J.; KAMPMANN, M.; TERNES, T.; BONERZ, M.; HERRMANN, N.; ANDERSEN, H; TEISER, B. (2003) Ozonation and advanced oxidation processes as an option in waste water treatment for the elimination of endocrine disrupters and pharmaceuticals. Third International Conference on Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. 18.-22. Mai 2003, Goslar, Deutschland.

RIED, A.; MIELCKE, J.; STAPEL, H. (2004) Ozone and UV – A tool for “multibarrier concepts” in drinking- and waste water treatment, Proceedings of the IOA3G Conference, Barcelona, Spain March 10. - 12.

SCHWARTZ, T., KOHNEN, W., JANSEN, B., OBST, U. (2003) Detection of antibiotic-resistant bacteria and their resistance genes in wastewater, surface water, and drinking water biofilms. FEMS Microbiology Ecology 43 (3), 325-335.

SCHUMACHER, J. (2006) Ozonung zur weitergehenden Aufbereitung kommunaler Kläranlagenabläufe. Dissertation am Fachgebiet Wasserreinhaltung. TU Berlin.

SEN-STADTENTW. (2001) Senatsverwaltung für Stadtentwicklung: Abwasserbeseitigungsplan Berlin, Abteilung VIII Integrativer Umweltschutz. ISBN 3-88961-145-1.

SEN-STADTENTW. (2004) Senatsverwaltung für Stadtentwicklung: Das Trockenjahr 2003 im Land Berlin. Bericht des Referats VIII E.

<http://www.stadtentwicklung.berlin.de/umwelt/wasser/monat/de/pdf/trockenjahr2003.pdf>

STAHELIN, J.; HOIGNÉ, J. (1985) Decomposition of ozone in water in the presence of organic solutes acting as promoters and inhibitors of radical chain reactions. Environ. Sci. & Tech., Vol. 19, 1206-1213.

STAN, H.; HEBERER, T.; LINKERHÄGNER, M. (1994) Vorkommen von Clofibrinsäure im aquatischen System – Führt die therapeutische Anwendung zu einer Belastung von Oberflächen, Grund- und Trinkwasser? Vom Wasser 83, 57 - 68.

TERNES, T. (1998) Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. Water Research 32 (11), 3245-3260.

TERNES, T.; STÜBER, J.; HERRMANN, N.; McDOWELL, D.; RIED, A.; KAMPMANN, M.; TEISER, M. (2003) Ozonation: a tool for removal of pharmaceuticals, contrast media and musk fragrances from wastewater? Water Research 37, 1976 - 1982.

TERNES, T.; JANEX-HABIBI, M-L.; KNACKER, T.; KREUZINGER N.; SIGRIST, H. (2004) Assessment of technologies for the removal of pharmaceuticals and personal care products in sewage and drinking water facilities to improve the indirect potable water reuse. EU Projekt Poseidon No EVK1-CT-2000-00047 Abschlussbericht
<http://www.eu-poseidon.com>.

THORPE, K.L.; CUMMINGS, R.I.; HUTCHINSON, T.H.; SCHOLZE, M.; BRIGHTY, G.; SUMPTER, J.; TYLER, C.R. (2003) Relative potencies and combination effects of steroidal estrogens in fish. Environmental Science and Technology 37, 1142-1149.

TRINKWASSERV (2001) Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch – Trinkwasserverordnung. Vom 21. Mai 2001. BGBl. I Nr. 24 vom 28.5.2001 S. 959

VON GUNTEL, U. (2003 A) Ozonation of drinking water: Part I: Oxidation kinetics and product formation. Water Research 37, 1443-1467.

VON GUNTEL, U. (2003 B) Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Research 37, 1469-1487.

WERNER, P (1984) Untersuchungen zur Substrateigenschaft organischer Wasserhaltsstoffe bei der Trinkwasseraufbereitung. Zbl. Bakt. Hyg., I. Abt. Orig. B 180, 46-61.

WHO (2004) Guidelines for drinking water quality, Third Edition, vol.1: Recommendations, World Health Organisation, Geneva
http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/GDWQ2004web.pdf, 14.11.2005

ZÜHLKE, S.; DUENNBIER, U.; HEBERER, T. (2004) Determination of polar drug residues in sewage and surface water applying liquid chromatography – tandem mass spectrometry. Anal. Chem., 76, 6548-6554

ZÜHLKE, S. (2004) Verhalten von Phenazonederivaten, Carbamazepin und estrogenen Steroiden während verschiedener Verfahren der Wasseraufbereitung. Dissertation. Technische Universität Berlin.

ZÜHLKE, S.; DUENNBIER, U.; HEBERER, T. (2005) Determination of estrogenic steroids in surface and wastewater applying liquid chromatography - electrospray tandem mass spectrometry. Journal of separation science, 28, 52-58

6 ANHANG

6.1 Technische Zeichnungen und Fotos

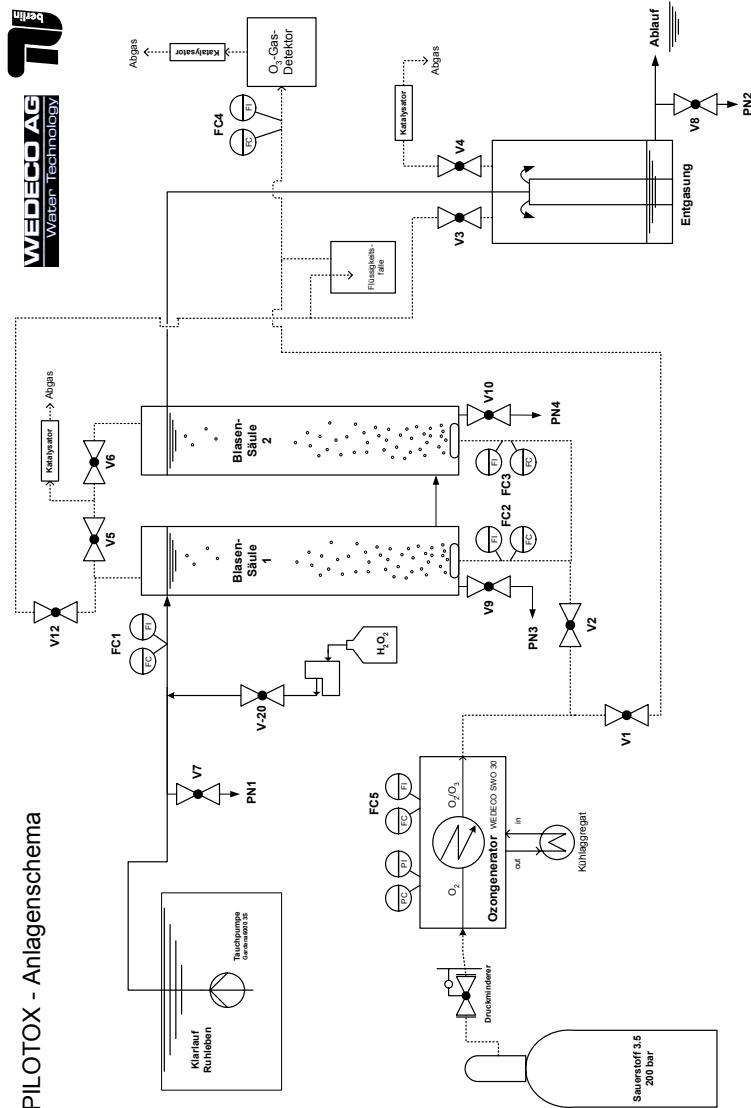


Abb. 6-1 PILOTOX - Anlagenschema



Abb. 6-2 PILOTOX Pilotanlage im Klärwerk Ruhleben



Anlagenvorlauf



Ozondetektor



Probenahme- und Dosierstelle



Entnahmestelle des Klarwassers



Blasensäulen



Ozonerzeuger mit Kühlung

Abb. 6-3 Details der PILOTOX -Versuchsanlage