

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	I
Kurzfassung.....	III
Inhaltsverzeichnis.....	V
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Abbildungsverzeichnis	XI
Tabellenverzeichnis.....	XIII
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeiner Hintergrund.....	1
1.2 Weitergehende Abwasserreinigung zur Spurenstoffentfernung.....	1
1.3 Zielsetzung und Fragestellungen	6
1.4 Aufbau der Arbeit.....	7
2 Material und Methoden	8
2.1 Analytik der Abwasserparameter	8
2.1.1 Traditionelle Abwasserparameter	8
2.1.2 SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆	8
2.2 Bromid- und Bromatuntersuchung	9
2.3 Pilotanlage	9
2.3.1 Versuchsstandort und untersuchtes Abwasser.....	9
2.3.2 Versuchsaufbau.....	11
2.3.3 Messeinrichtungen.....	13
2.3.4 Untersuchung der Hydraulik in der Pilotanlage	14
2.4 Pilotversuche	15
2.4.1 Versuchseinstellungen	15
2.4.2 Probenahme	17
2.5 Ermittlung der Spurenstoffelimination.....	18
2.5.1 Analytierte Spurenstoffe und Auswahlkriterien.....	19
2.5.2 Berechnungskonvention für die Spurenstoffelimination	21
2.6 Gentoxizitätstests.....	22
2.6.1 Ames-Test.....	23
2.6.2 Mikrokerntest.....	24
2.6.3 Comet-Assay.....	25

2.7	Untersuchung der Ökotoxizität.....	26
2.7.1	Mikrobiotests	26
2.7.2	Enzymimmunoassays	27
2.7.3	21-Tage Fish-Screening-Assay	28
2.8	Mikrobielle Inaktivierung.....	28
2.8.1	Zudosierung von Testorganismen.....	29
2.8.2	Mikrobiologische Analysen.....	30
2.8.3	Ergänzende mikrobiologische Untersuchungen	30
3	Theoretische Grundlagen der Ozonung von Kläranlagenablauf.....	31
3.1	Reaktionsmechanismen	31
3.1.1	Direkte Ozonreaktion.....	31
3.1.2	Indirekte Ozonreaktion über OH-Radikale.....	32
3.2	Ozonreaktive funktionelle Gruppen	34
3.2.1	Olefinische Kohlenstoffdoppelbindungen	35
3.2.2	Aktivierte aromatische Verbindungen	36
3.2.3	Amine	38
3.3	Einflussfaktoren für das Oxidationsverhalten	39
3.3.1	Temperatur.....	40
3.3.2	pH-Wert	41
3.3.3	Carbonathärte.....	42
3.3.4	Organische Abwassermatrix	43
3.3.5	Anorganische Abwasserparameter	46
3.3.6	Ozondosis	47
3.3.7	Advanced oxidation durch Zugabe von Wasserstoffperoxid.....	47
3.4	Charakterisierung des Oxidationsverhaltens	48
3.5	Transformations- und Oxidationsnebenprodukte	57
3.5.1	Bromat	59
3.5.2	NDMA	62
3.6	Synopsis – Bedeutung der theoretischen Grundlagen für den praktischen Einsatz	63
4	Ergebnisse und Diskussion	67
4.1	Tracerversuche	67
4.2	Spurenstoffentfernung	69
4.3	Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die Gentoxizität	77
4.3.1	Ergebnisse des Ames-Tests	78
4.3.2	Ergebnisse des Mikrokerntests	82
4.3.3	Ergebnisse des Comet-Assays	83

4.4	Auswirkungen der Kläranlagenablaufozonung auf die aquatische Ökotoxizität	84
4.4.1	Ergebnisse der Mikrobiotests	84
4.4.2	Ergebnisse der Enzymimmunoassays.....	86
4.4.3	Ergebnisse des 21-Tage-Fish-Screening-Assays.....	88
4.5	Mikrobielle Inaktivierung.....	89
4.6	Einfluss auf Abwasserparameter	93
4.6.1	DOC und CSB	94
4.6.2	BSB ₅	95
4.6.3	SAK ₂₅₄ und SAK ₄₃₆	95
4.7	Bromatbildung.....	97
4.8	Aspekte für eine betriebliche Umsetzung.....	98
4.8.1	Steuerung und Regelung der Ozonung.....	98
4.8.2	Nachbehandlung	101
5	Kostenabschätzung für eine Ozonung zur weitergehenden Abwasserreinigung	104
6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	109
7	Literatur.....	116
8	Anhang.....	133

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bezeichnung
Ab-R1	Ablauf Reaktor 1 (Ozoneintragsbehälter)
Ab-R2	Ablauf Reaktor 2, entspricht dem Ablauf der Pilotanlage
Abk	Abkürzung
Abs	Absorption
AOP	advanced oxidation process
ARA	Abwasserreinigungsanlage
BG	Bestimmungsgrenze
BK	Betriebskosten
BSB ₅	biochemischer Sauerstoffbedarf in 5 Tagen
c _{DOC}	DOC-Konzentration im Abwasser
c _{O₃,aq}	Ozonkonzentration im Ablauf des Reaktionsbehälters (Flüssigphase)
c _{O₃,in}	Ozonkonzentration im Produktgas
c _{O₃,off}	Ozonkonzentration im Abgas
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
EfOM	Organische Matrix im Kläranlagenablauf (effluent organic matter)
EW	Einwohnerwert
FI	flow indication (Durchflussmessung)
HKA	Hauptkläranlage Wien
HPC	Heterotrophic plate counts
HRT	hydraulische Aufenthaltszeit
In	Zulauf der Pilotanlage
IWAG	Institut für Wassergüte der TU Wien
JD	Jahresdurchschnitt
JK	Jahreskosten
k	Reaktionskonstante (Geschwindigkeitskonstante)
KBE	koloniebildende Einheiten
LAH	level alarm high
LAL	level alarm low
LI	level indication (Füllstandsanzeige)
M	Motor (einer Pumpe)

MPN	most probable number
MW	Mittelwert
N _{ges}	Gesamt-Stickstoff
n.a.	nicht analysiert
n.d.	nicht detektiert
n.n.	nicht nachweisbar (unter der Nachweisgrenze)
NG	Nachweisgrenze
O ₂	Sauerstoff
O ₃	Ozon
In	Zulauf Pilotanlage (Ablauf Kläranlage)
OG	Oberflächengewässer
Out	Ablauf der Pilotanlage, entspricht Ab-R2
P	Probenahme
P _{ges}	Gesamt-Phosphor
PU	Polyurethan
Q _{Abw}	Abwasservolumenstrom
QIR	quality indication registration (Messsonde)
Q _{O3}	Gasvolumenstrom
Q-zu	Abwasservolumenstrom im Zulauf
QZV	Qualitätszielverordnung
P _{ges}	Gesamt-Phosphor
R1	Reaktor 1 der Pilotanlage
R2	Reaktor 2 der Pilotanlage
RKM	Röntgenkontrastmittel
ROV	Restozonvernichter
S	Substanz
SAK	spektraler Absorptionskoeffizient
SC	frequency control (Frequenzumrichter, FU)
SUVA	spezifische UV-Absorption
t	Zeit
TC	total coliforms, Gesamtcoliforme Bakterien
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
UQN	Umweltqualitätsnorm
UV	Ultraviolettstrahlung
Vis	sichtbare (engl. visible) Strahlung

VTG	Vitellogenin
WRRL	Wasserrahmenrichtlinie
ZHK	zulässige Höchstkonzentration
Z _{spez}	spezifische Ozonzehrung

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1	Versuchsaufbau der Pilotanlage (modifiziert nach Schaar et al., 2011).....	12
Abbildung 2	Reaktoreinheit: rechts Ozoneintragsbehälter (R1) mit außenliegendem Rohr für Füllstandsmessung, links Reaktionsbehälter (R2) mit oben liegendem Ablaufrohr (Schaar et al., 2011).....	13
Abbildung 3	Verlauf des SAK ₂₅₄ im Kläranlagenablauf während der Ozonung ab Inbetriebnahme des Ozongenerators (t = 0).....	18
Abbildung 4	Kometenbildung geschädigter DNA beim Comet-Assay, verändert nach Schaar et al. (2011).....	25
Abbildung 5	Mesomere Grenzstrukturen von Ozon (verändert, nach Trambarulo et al., 1953).....	31
Abbildung 6	Reaktion von Olefinen mit Ozon, verändert nach von Gunten (2003a).....	35
Abbildung 7	Lineare Korrelation von Ozon mit den Geschwindigkeitskonstanten von dissoziierten und undissoziierten Phenolen, verändert nach Lee und von Gunten (2012).....	38
Abbildung 8	Arrhenius-Plot zur Bestimmung der Aktivierungsenergie für die dritte Reaktionsphase in drei Kläranlagenabläufen (verändert nach Nöthe, 2009).....	40
Abbildung 9	Verlauf der Ozon- und pCBA-Konzentration im Kläranlagenablauf der HKA bei einem Z _{spez} von 0,78 (oben) und 1,18 g O ₃ g ⁻¹ DOC (unten).....	50
Abbildung 10	Gemessene (Abs mess) und simulierte (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve bei 492,5 nm in R1 sowie simulierte Absorption in R2.....	67
Abbildung 11	Gegenüberstellung der gemessenen (Abs mess) und simulierten (Abs sim) Absorption der Ausschwemmkurve von Uranin bei 492,5 nm (R2).....	68
Abbildung 12	Gemessene (Ab mess) und simulierte (Ab sim) Absorption in R1. Start der Uranin-Dosierung in die Zulaufleitung vor dem statischen Mischer bei t = 0.....	68
Abbildung 13	Arzneimittelwirkstoffe mit mittleren Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage $\geq 0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mittelwert \pm Standardabweichung).....	69
Abbildung 14	Spurenstoffelimination für ausgewählte Arzneimittelwirkstoffe; einfarbige Balken kennzeichnen Mindestentfernungen.....	70

Abbildung 15	Mitoseindex MI (links) und Mikrokernbildung MN (rechts) der untersuchten Proben bei $0,65 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (As_2O_3 = Positivkontrolle).....	82
Abbildung 16	Ergebnisse des Comet-Assays bei a) $0,65$ und b) $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle).....	83
Abbildung 17	Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,61 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ in Abhängigkeit der Dosis (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle).....	84
Abbildung 18	Inaktivierung natürlich vorkommender <i>E. coli</i> und Enterokokken, sowie zudosierter Bakteriensporen und Viren (MS2) bei $0,63$ und $0,87 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ ($n = 4$).....	90
Abbildung 19	Log-Reduktion von <i>E. coli</i> , heterotrophen und gesamtcoliformen Bakterien bei unterschiedlichen spezifischen Ozonzehrungen (Z_{spez}).....	90
Abbildung 20	Mikroskopische Aufnahme der Life/Dead-Färbung eines Schwebstoffpartikels im Ablauf der Pilotanlage (Maßstab = $50 \mu\text{m}$).....	91
Abbildung 21	Abnahme des CSB in Abhängigkeit von Z_{spez}	94
Abbildung 22	Veränderung des BSB_5 in Abhängigkeit von Z_{spez}	95
Abbildung 23	Rückgang des SAK bei 254 und 436 nm in Abhängigkeit von Z_{spez} (links) und Vergleich der SAK_{254} -Reduktion von KomOzon mit Pilotox (rechts).....	96
Abbildung 24	Absorptionsspektrum von Kläranlagenablauf vor (In) und nach (Out) Ozonung, mit ($0,8 \text{ mg L}^{-1}$) und ohne gelöstes Ozon, modifiziert nach Schaar et al. (2013).....	100
Abbildung 25	Spezifische Jahreskosten unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung in Abhängigkeit der Kläranlagengröße.....	107
Abbildung 26	Spezifische Betriebskosten (BK) unterschiedlicher Kostenmodelle für eine Ozonung im Vergleich zum Median der BK der gesamten Abwasserreinigung (BK ARA gesamt).....	108
Abbildung 27	Mikrokernbildung (MN) der untersuchten Proben bei $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (As_2O_3 = Positivkontrolle; Control = Negativkontrolle; 1 = In; 2 = Ab-R1; 3 = Ab-R2; 4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).....	148
Abbildung 28	Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,65 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle); control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	148
Abbildung 29	Ergebnisse des Comet-Assays bei $0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$ (* signifikanter Unterschied zur Negativkontrolle); control = Negativkontrolle; #1 = In; #2 = Ab-R1; #3 = Ab-R2; #4 = Ab-R2 mit $0,1 \text{ mM Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	148

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1	Abgeschlossene Pilotversuche zur Kläranlagenablaufozonung.....	5
Tabelle 2	Analysierte Parameter und Methodik	8
Tabelle 3	Bromid- und Bromatanalytik	9
Tabelle 4	Zu- und Ablaufwerte traditioneller Abwasserparameter (Daten 2009)	10
Tabelle 5	Abwasserparameter im Zulauf der Pilotanlage während den Messkampagnen.....	11
Tabelle 6	Spezifikationen des Sauerstoffs zur Ozonerzeugung.....	12
Tabelle 7	Messeinrichtungen der Pilotanlage	14
Tabelle 8	Messkampagnen bei unterschiedlichen Z_{spez} ($\text{g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$).....	16
Tabelle 9	Einfluss von Nitrit auf die spezifische Ozonzehrung	17
Tabelle 10	Analysierte Spurenstoffe.....	19
Tabelle 11	Bei einer Kampagne zusätzlich analysierte Spurenstoffe.....	20
Tabelle 12	Umweltqualitätsnormen der untersuchten, gemeinschaftsrechtlich und national (Österreich) geregelten Schadstoffe.....	21
Tabelle 13	Probenahmeplan für die Mutagenitätstests	23
Tabelle 14	Durchgeführte Ökotoxizitätstests.....	27
Tabelle 15	Untersuchungsprogramm für den EIA.....	27
Tabelle 16	Aktivierende und deaktivierende Substituenten (Beltrán, 2004).....	37
Tabelle 17	Klassifizierung von Spurenstoffen anhand von K_{O_3} und K_{OH}	55
Tabelle 18	Literaturwerte zur Bromatbildung bei der Ozonung unterschiedlicher Kläranlagenabläufe.....	60
Tabelle 19	Spurenstoffklassifizierung gemäß Reaktivität in Anlehnung an Lee et al. (2013) und Hollender et al. (2009).....	70
Tabelle 20	Prozentuelle Abnahme der Spurenstoffe bei unterschiedlichen Z_{spez}	72
Tabelle 21	Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und saurer Elution ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$).....	78
Tabelle 22	Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (- S9).....	79
Tabelle 23	Anzahl der revertanten Zellen bei 6 666-fach aufkonzentrierten Proben (+ S9).....	80
Tabelle 24	Östrogen- und Testosteronbindungsaktivität vor und nach Ozonung.....	87

Tabelle 25	Vergleich der Ergebnisse (MW ± SD) mit der EU-Badegewässerrichtlinie	92
Tabelle 26	Bromidkonzentrationen im In und Bromatkonzentrationen im Ablauf der beiden Versuchsreaktoren.....	98
Tabelle 27	Randbedingungen der Kostenstudien	106
Tabelle 28	Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für Ozon und $\cdot\text{OH}$	133
Tabelle 29	Prozessparameter der Ozonung (Gasvolumenstrom: $2,5 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$).....	134
Tabelle 30	Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter (Teil 1)	135
Tabelle 31	Kurzbeschreibung des Prüfverfahrens für die einzelnen Parameter (Teil 2)	136
Tabelle 32	CAS-Nr., Bestimmungs- (BG) und Nachweisgrenzen (NG) der analysierten Spurenstoffe von Tabelle 10 und Tabelle 11.....	137
Tabelle 33	Verfahrensbeschreibung zum Grünalgen-Vermehrungshemmtest.....	139
Tabelle 34	Verfahrensbeschreibung zum Daphnien-Immobilisationstest.....	140
Tabelle 35	Verfahrensbeschreibung zum Fischeitest	141
Tabelle 36	Konzentrationen im Zulauf der Pilotanlage bei Messkampagne 1, 2 und 3.....	143
Tabelle 37	Ablaufkonzentrationen von R1 und R2 (* in $\mu\text{g/L}$, sonst ng/L) und erreichte Entfernung (%), gegliedert nach Stoffgruppen.....	145
Tabelle 38	Anzahl der revertanten Zellen ohne Aufkonzentrierung der Proben.....	146
Tabelle 39	Anzahl der revertanten Zellen bei 2 000-facher Anreicherung und neutraler Elution ($Z_{\text{spez}} = 0,81 \text{ g O}_3 \text{ g}^{-1} \text{ DOC}$).....	147
Tabelle 40	Ergebnisse des Ames-Tests mit Extrakt von Blue Rayon mit und ohne Aktivierung (S9).....	147
Tabelle 41	Gegenüberstellung der Werte der EU-Badegewässerrichtlinie (2006/7/EG) mit den gemessenen Konzentrationen im Zulauf und Ablauf der Pilotanlage	149
Tabelle 42	Rückgang des SAK_{254} und SAK_{436} in Abhängigkeit von Z_{spez}	150