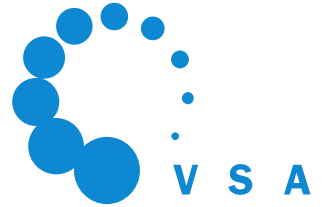


Verband Schweizer
Abwasser- und
Gewässerschutz-
fachleute

Association suisse
des professionnels
de la protection
des eaux

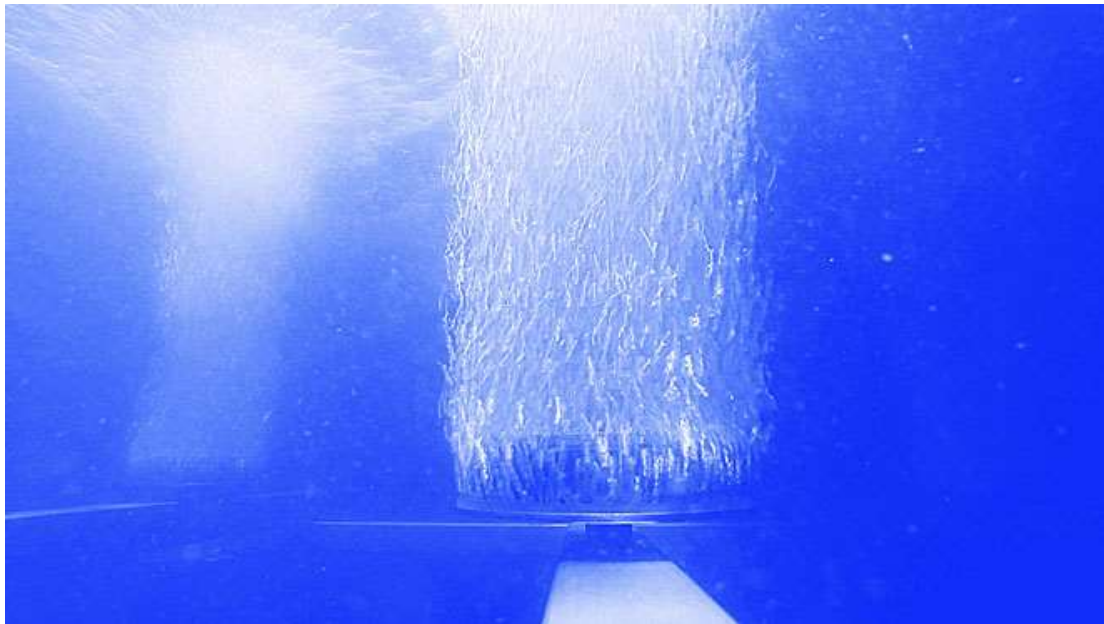
Associazione svizzera
dei professionisti
della protezione
delle acque

Swiss Water
Association



ABKLÄRUNGEN VERFAHRENSEIGNUNG OZONUNG

Empfehlung



Impressum

Die vorliegende Publikation wurde mit aller Sorgfalt und nach bestem Gewissen erstellt. Für die Richtigkeit, Vollständigkeit und Aktualität kann der VSA jedoch keine Gewähr übernehmen. Haftungsansprüche wegen Schäden materieller oder immaterieller Art, welche durch die Anwendung der Publikation entstehen können, werden ausgeschlossen.

Autoren

Pascal Wunderlin, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen», Glattbrugg
Julie Grelot, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen», Glattbrugg

Projektteam

Christian Abegglen, ERZ, Zürich
Hélène Bleny (früher BAFU), jetzt uwe, Luzern
Edith Durisch-Kaiser, AWEL, Zürich
Christian Götz (früher Envilab), jetzt AWEL, Zürich
Jakob Helbing, WVZ, Zürich
Adriano Joss, Eawag, Dübendorf
Cornelia Kienle, Oekotoxzentrum, Dübendorf
Lubomira Kovalova, AWEL, Zürich
Miriam Langer (früher Oekotoxzentrum), jetzt FHNW, Muttenz
Jonas Margot, RWB, Yverdon
Andreas Peter, WVZ, Zürich
Alessandro Piazzoli, Envilab AG, Zofingen
Sergio Santiago, Soluval, Couvet
Fabian Soltermann (früher eawag), jetzt BAFU, Ittigen
Urs von Gunten, Eawag, Dübendorf
Mirco Weil, ECT Oekotoxikologie GmbH, Frankfurt
Saskia Zimmermann-Steffens, BAFU, Ittigen

Herausgeber

Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute
Association suisse des professionnels de la protection des eaux
Associazione svizzera dei professionisti della protezione delle acque

Titelfoto

ARA Neugut, www.neugut.ch

Bezugsquelle

VSA, Europastrasse 3, Postfach, CH-8152 Glattbrugg,
Telefon 043 343 70 70, sekretariat@vsa.ch, www.vsa.ch

16. Juli 2021, Version 2

Nachfolgend werden die inhaltlichen Anpassungen darlegt und begründet. Die Anpassungen im Text wurden an der entsprechenden Stelle in «rot» vorgenommen.

Folgende Aspekte sind hervorzuheben:

- **Potential der Einzugsgebietsbetrachtung stärker nutzen:** Eine systematische Einzugsgebietsbetrachtung stellt einen wichtigen Teil der Abklärungen dar, und ist in künftigen Projekten stärker zu nutzen und zu gewichten. Neben Hinweisen auf potenziell problematische Einleiter sind daraus auch wichtige Aspekte für die Probenahme und deren Repräsentativität abzuleiten.
- **Entscheidungsgrundlagen erweitern:** Zur Unterstützung der Interpretation der Daten aus den Modulen 2 und 3 werden folgende Aspekte weiter konkretisiert. Als unauffällig gelten:
 - Nitrosamin-Zulaufkonzentration (total) < 50 ng/L
 - Nitrosamin-Bildung (total) < 50 ng/L bei allen getesteten Ozondosen
 - Bromat-Bildung < 5 µg/L bei 0.5 mgO₃/mgDOC
- **Technische Anpassungen:** folgende technische Anpassungen wurden vorgenommen:
 - Modul 2: Untersuchung der Bromid-Konzentrationen im ARA-Zulauf basierend auf mehreren 5-Tagesmischproben mit verschiedenen Start-Wochentagen und einzelnen Tagesmischproben.
 - Modul 2: Chrom-Messungen im ARA-Zulauf nicht mehr zwingend notwendig.
 - Modul 3: Spezifische Ozon-Dosen um 0.2 mgO₃/mgDOC erweitern.
 - Modul 4: Biotests mit Proben bei einer spezifischen Ozon-Dosis von 0.5 mO₃/mgDOC durchführen.

Es ist hervorzuheben, dass die Module 3 und 4 auf einer 5-Tagesmischprobe basieren. Die Repräsentativität dieser Probe ist daher wesentlich. Bei einem einfachen, kommunalen Einzugsgebiet kann eine ein- bis zweifache Durchführung dieser Module ausreichend sein, während dies für eine stark variierende Abwasserzusammensetzung wahrscheinlich nicht zutrifft. Entscheidend ist hierbei, dass die wesentlichen Einleiter im Einzugsgebiet bekannt sind.

ZUSAMMENFASSUNG

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

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

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

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

INHALT

1	Hintergrund	7
2	Gesetzliche Rahmenbedingungen	7
3	Grundlagen: Oxidationsnebenprodukte	7
4	Involvierte Akteure: Wer macht was, und wer bezahlt?	9
5	Kosten- und Zeitaufwand	10
6	Vorgehen und zu überprüfende Aspekte	11
6.1	Allgemeine Anmerkungen zur Interpretation der Abklärungen	11
6.2	Kurzbeschreibung der Abklärungen	12
6.3	Modul 1: Betrachtungen zum Einzugsgebiet	13
6.4	Modul 2: Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung	15
6.5	Modul 3: Abklärungen im Labor	17
6.6	Modul 4: Biotests	20
7	Repräsentativität der Probe und Häufigkeit der Durchführung	22
8	Finale Beurteilung	23
9	Weiterführende Abklärungen	24
10	Überwachung der Abwasserzusammensetzung bei ARA mit Ozonung	24
11	Zentrale Sammlung und Ablage der Daten	24
12	Auskunft bei Fragen und Unklarheiten	25
13	Anhang 1 – Bromidquellen	26
14	Anhang 2 – Zusammenfassung zu den einzelnen Modulen	27

1 HINTERGRUND

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

Empfehlung des VSA

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

2 GESETZLICHE RAHMENBEDINGUNGEN

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

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

3 GRUNDLAGEN: OXIDATIONSNEBENPRODUKTE

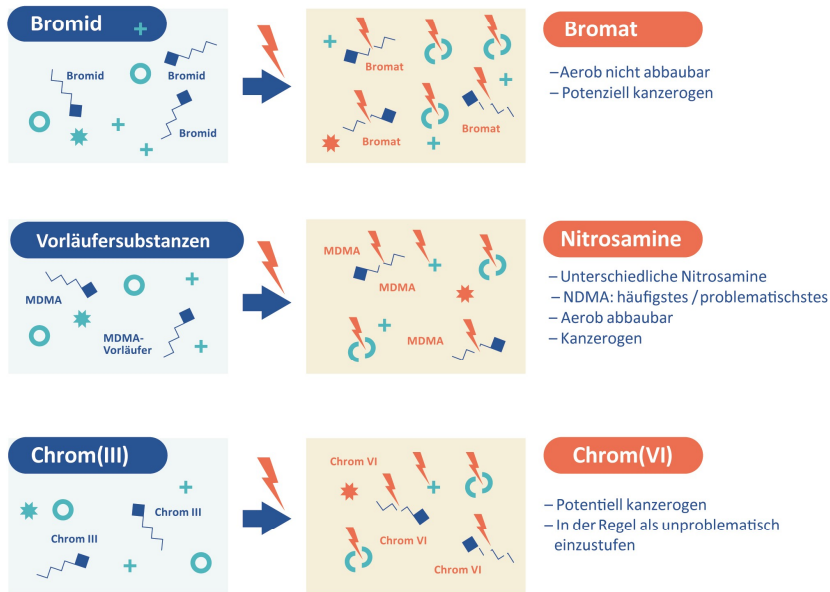
Bei einer Ozonung werden die Spurenstoffe durch Ozon und OH-Radikale umgewandelt. Typischerweise bleiben unproblematische Umwandlungsprodukte der Spurenstoffe – sogenannte **Transformationsprodukte**¹ - zurück, die keine oder deutlich geringere Effekte haben als die Ausgangssubstanz. Neben der Umwandlung von Spurenstoffen (Bildung von Transformationsprodukten) werden andere organische und anorganische Abwasserinhaltsstoffe ebenfalls oxidiert. Daraus können sogenannte **Oxidationsnebenprodukte** entstehen, welche eine erhöhte Toxizität aufweisen können. Die meisten davon werden in der biologisch aktiven Nachbehandlungsstufe wieder abgebaut, wie beispielsweise Aldehyde, Ketone oder organische Säuren (Lee und von Gunten, 2016). Bei der Behandlung von ungeeigneten Abwässern mit Ozon können aber verschiedene problematische (potenziell toxische) Oxidationsnebenprodukte gebildet werden, die in der Nachbehandlung ungenügend abgebaut werden.

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

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

- **Bromat:** Bromat wird bei der Ozonung aus Bromid gebildet, wobei eine höhere Ozondosis tendenziell zu einer erhöhten Bromat-Bildung führt (Soltermann et al., 2016a, 2016b). Bromat hat eine potenziell kanzerogene Wirkung. Für Trinkwasser liegt der Höchstwert bei 10 µg/L (EDI, 2017). Die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm liegt bei 50 µg/L (Oekotoxzentrum, 2015). In der Umwelt (d.h. unter aeroben Bedingungen) wird Bromat nicht mehr abgebaut, und ist somit ein langlebiger, persistenter Stoff. Die genannten Anforderungen werden in den folgenden Abklärungen nicht zur Beurteilung herangezogen. **Vielmehr gilt hier das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Bromat-Bildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.**
- **Nitrosamine:** Die Nitrosamine umfassen eine Gruppe von Stoffen, mit *N*-Nitrosodimethylamin (NDMA) als wichtigstem Vertreter. Sie haben eine kanzerogene Wirkung. Nitrosamine können während der Ozonung aus Vorläufersubstanzen gebildet werden. Der von der WHO empfohlene Trinkwasserrichtwert liegt bei 100 ng/L (WHO, 2008), während die Meldepflicht in Kalifornien bei 10 ng/L liegt (CDPH, 2009). Im Gegensatz zu Bromat kann NDMA unter aeroben Bedingungen (z.B. in der biologischen Nachbehandlung) teilweise oder ganz abgebaut werden.
Auch hier gilt das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Nitrosaminbildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.
- **Chromat (Chrom(VI)):** Chromat hat eine potentiell kanzerogene Wirkung, und wird bei der Ozonung aus Chrom(III) gebildet. Für Trinkwasser liegt der Grenzwert bei 20 µg/L (EDI, 2015). Gemäss GSchV liegt die Anforderung an die Wasserqualität für oberirdische Gewässer bei 2 µg/L für Chrom(III) und Chrom(VI). **Die Chromat-Bildung bei der Ozonung ist in der Regel als unproblematisch einzustufen, da die gelöste Chrom(III)-Konzentration im Abwasser in den meisten Fällen sehr gering ist und die Chromat-Bildung sehr langsam verläuft** (Katsoyiannis et al., 2018). Wie andere Schwermetalle wird auch Chrom(III) effizient in der biologischen Reinigungsstufe zurückgehalten, und daher ist eine effiziente Feststoffabtrennung in der Nachklärung sehr wichtig.
Auch für Chromat gilt das Verschmutzungsverbot (Art. 6 GSchG): Die Chrom(VI)-Bildung muss daher auf ein Minimum reduziert werden.
- **Bestimmung von Summenwirkungen durch Biotests:** Da nicht alle möglichen problematischen Oxidationsnebenprodukte (sowie deren Vorläufersubstanzen) bekannt sind, ist deren Erfassung durch chemische Analytik nicht immer möglich. Aus diesem Grund wird die Wirkung von unbekanntem Oxidationsnebenprodukten mittels Biotests als Summenwirkung erfasst (siehe Kapitel „Biotests“). Für die Behandlung von Abwasser gilt: Die Toxizität nach einer Ozonung und anschliessenden Nachbehandlung muss mindestens auf dem Niveau der Nachklärung liegen oder geringer sein; eine Zunahme der Toxizität ist unerwünscht.

Einzel messbare Oxidationsnebenprodukte



Ökotoxikologische Untersuchungen

Unbekannte Oxidationsnebenprodukte:
Erfassung Summenwirkungen

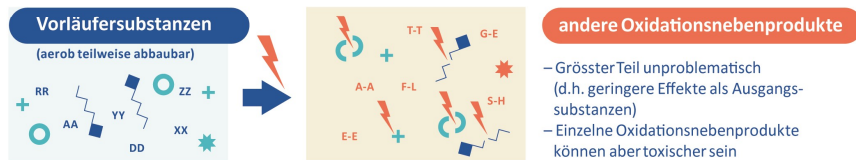


Abbildung 1. Einteilung der problematischen Oxidationsnebenprodukte in bekannte und analytisch messbare Substanzen (oben), sowie in unbekannte Stoffe, die nur anhand von (öko)toxikologischen Summenwirkungen erfasst werden können (unten). MDMA: N-Nitrosodimethylamin, wichtigster Vertreter der Nitrosamine.

4 INVOLVIERTE AKTEURE: WER MACHT WAS, UND WER BEZAHLT?

Im Rahmen des Verfahrens zur Gewährung der Abgeltungen wird vom Bundesamt für Umwelt (BAFU) ein „Nachweis der Eignung des vorgesehenen technischen Verfahrens“ verlangt (Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahmen“, siehe Dominguez et al., 2016). Die hier empfohlenen Abklärungen zur Verfahrenseignung einer Ozonung werden als Teil der Investitionskosten zu 75% abgegolten (siehe Kapitel „Kosten- und Zeitaufwand“). Es empfiehlt sich, die Abklärungen spätestens im Rahmen des Vorprojekts durchzuführen. In Abb. 2 ist schematisch dargestellt, welche Akteure zu welchem Zeitpunkt in die Abklärungen involviert sein müssen. **Die Betrachtungen zum Einzugsgebiet werden am besten durch die ARA, in enger Absprache mit der zuständigen kantonalen Behörde und allenfalls dem Planer durchgeführt.** Diesen Akteuren ist in der Regel schon vieles über das Einzugsgebiet bekannt. Für die nachfolgenden Untersuchungen (Stufen 2 bis 4 gemäss Abb. 3) sollte ein akkreditiertes (ISO 17025) Umweltlabor beigezogen werden (eine Liste von möglichen Labors kann durch die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt werden). Das Labor koordiniert in der Regel die Probenahme, führt die „Abklärungen im Labor“ durch, und leitet die entsprechenden Proben an die Speziallabore für die einzelnen Biotests weiter. Die Resultate (Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung, Abklärungen im Labor, Biotests; siehe Kapitel „Vorgehen und zu überprüfende Aspekte“) sollen vom beauftragten Umweltlabor zusammengestellt und

in einem Bericht diskutiert werden. Der Planer und der Betreiber entscheiden in enger Absprache mit der zuständigen kantonalen Behörde über das weitere Vorgehen.

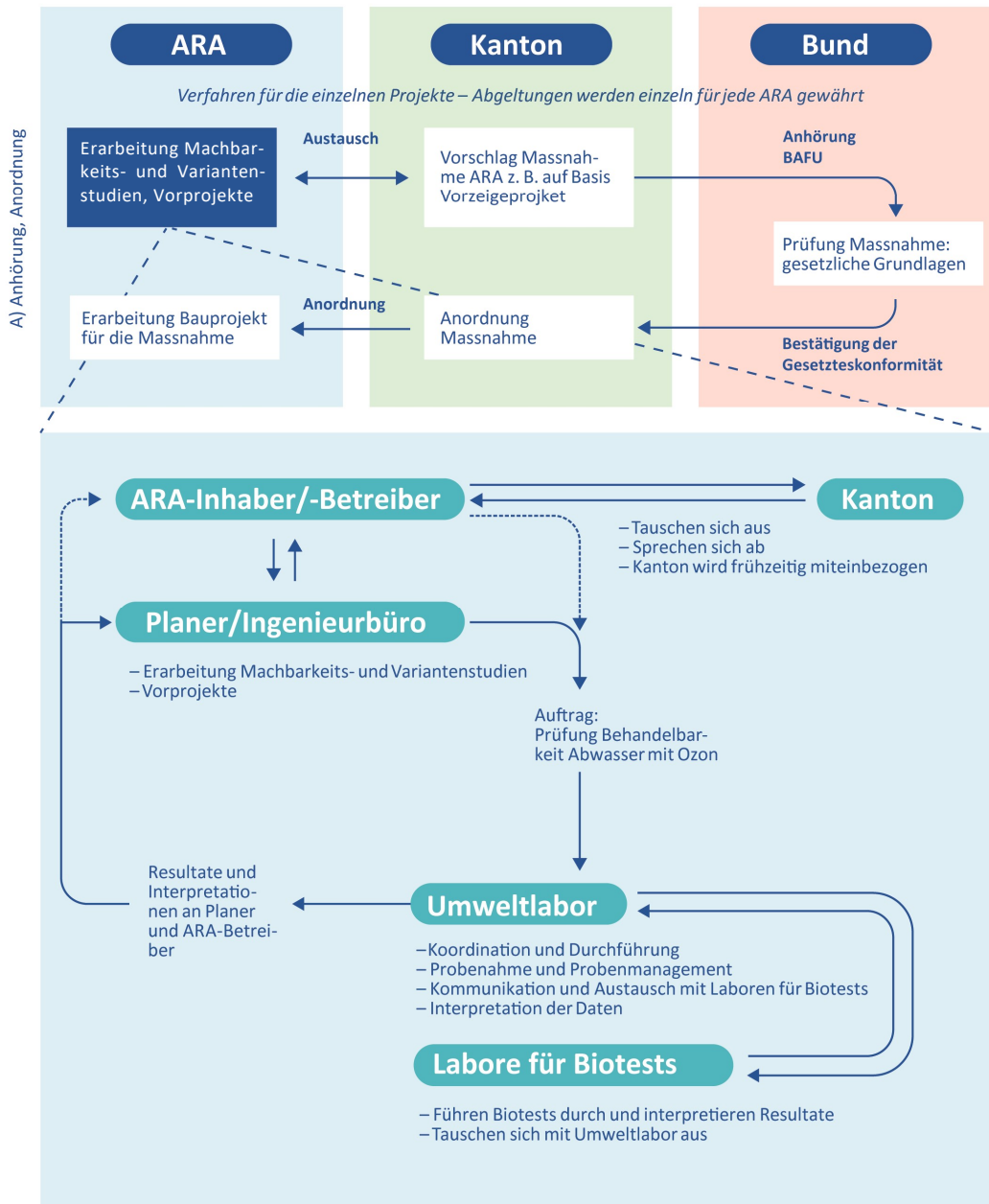


Abbildung 2. Übersicht über die involvierten Akteure, sowie deren Aufgaben (Quelle: Vollzugshilfe „Finanzierung von Massnahme“, siehe Dominguez et al., 2016, angepasst).

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

5 KOSTEN- UND ZEITAUFWAND

Es ist wichtig, dass die Untersuchungen gut aufeinander abgestimmt sind, insbesondere bei den Abklärungen im Labor und den Biotests, wo verschiedene Labore involviert sind. Für die Abklärungen eines unproblematischen Abwassers wird der Zeitaufwand auf rund 4 bis 5 Monate geschätzt. Sind weitere Abklärungen oder Massnahmen (an der Quelle) notwendig, kann sich die Durchführung entsprechend verlängern. Die sehr grob geschätzten Kosten bewegen sich im Bereich von mehreren zehntausend Schweizer Franken. Dies

ist aber abhängig von den Resultaten, beziehungsweise den zusätzlichen Abklärungen bei unklaren Abwässern (Wunderlin et al., 2015). Die Biotests machen einen Grossteil der Kosten aus. Daher können die Abklärungen bei einem ungeeigneten Abwasser, das für eine Ozonung nicht in Frage kommt, vorher abgebrochen werden. Die Kosten werden als Teil der Investitionskosten zu 75% abgegolten, solange sie unmittelbar erforderlich sind („so viel wie nötig, so wenig wie möglich“). Zur Häufigkeit der Durchführungen wird auf das Kapitel „Repräsentativität der Probe und Häufigkeit der Durchführung“ verwiesen.

6 VORGEHEN UND ZU ÜBERPRÜFENDE ASPEKTE

6.1 Allgemeine Anmerkungen zur Interpretation der Abklärungen

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

Im Rahmen der in diesem Dokument dargelegten Abklärungen sollen vorgängig Abwässer identifiziert werden, die nicht für eine Ozonung geeignet sind, weil die Ozon- und OH-Radikal-Expositionen ausserhalb des Bereichs für unproblematische Abwässer liegen (dies deutet auf ein nicht standardmässiges Verhalten des Abwassers hin), oder übermässig problematische Stoffe gebildet werden. Für einige dieser bekannten und quantifizierbaren Oxidationsnebenprodukte (z.B. Bromat) existieren verschiedene Anforderungen wie Trinkwasserhöchstwerte, Umweltqualitätsanforderungen oder Einleitbedingungen für Industrieabwasser. **Es soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass die Resultate dieser Abklärungen gemäss dem Grundsatz eines sachgemässen Gewässerschutzes beurteilt werden sollen (= Minimierung der Bildung von unerwünschten Stoffen).** Als Interpretationshilfe wurden, basierend auf den bisherigen Erfahrungen, Referenzwerte für die verschiedenen Module festgelegt. Zusätzlich wird anhand ausgewählter Biotests eine gesamthafte Betrachtung (Erfassung von Summenwirkungen) durchgeführt. Hier gilt, dass eine Zunahme der Toxizität durch die Behandlung mit Ozon und anschliessender Nachbehandlung unerwünscht ist, während eine Abnahme der Toxizität eine Verbesserung darstellt. Ein Vergleich zu Aktivkohle-basierten Verfahren ist dabei hilfreich: eine übermässige Bildung von Oxidationsnebenprodukten oder eine Zunahme der Toxizität des Abwassers lässt eine Ozonung gegenüber einem Aktivkohleverfahren deutlich schlechter abschneiden.

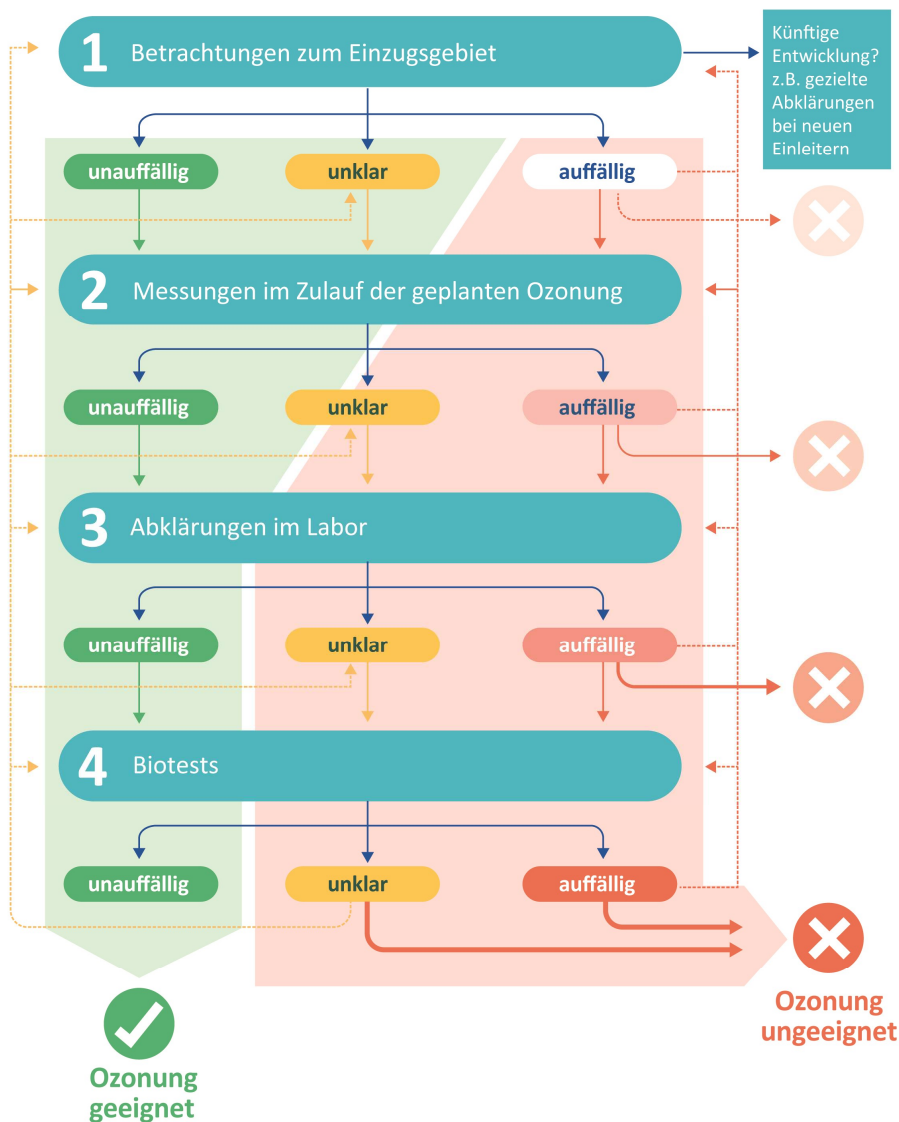


Abbildung 3. Schematische Darstellung des stufenweisen Ablaufs der Abklärungen. Die gestrichelten Linien (in gelb und rot) deuten an, dass bei unklaren/auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten, beispielsweise nachdem gezielte Massnahmen an der Quelle getroffen worden sind.

6.2 Kurzbeschreibung der Abklärungen

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

- (1) **Betrachtungen zum Einzugsgebiet:** Hier geht es um eine erste grobe Einteilung des Abwassers anhand von bekannten problematischen Einleitern. Bereits vorhandene Informationen sollen in die Beurteilung miteinbezogen werden.
- (2) **Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung:** Neben den Standardparametern – wie CSB (chemischer Sauerstoffbedarf), DOC (gelöste organische Stoffe), NO_2^- (Nitrit), Farbstoffe – sollen auch weitere Stoffe wie Bromid, Bromat und Nitrosamine gemessen werden. Einzelne Chrom-Messungen sind zu empfehlen, falls Hinweise auf mögliche Chromeinleitungen im ARA-Einzugsgebiet bestehen.
- (3) **Abklärungen im Labor:** In diesem Teil werden mit biologisch gereinigtem Abwasser aus dem Ablauf der Nachklärung verschiedene Tests im Labor durchgeführt (Ozon- und OH-Radikal-Exposition, Abbaueffizienz von ausgewählten Spurenstoffen, Bromat- und Nitrosamin-Bildung). Es wird die Ozonung sowie die biologische Nachbehandlung simuliert. Bei der Probenahme ist unbedingt auf die Repräsentativität zu achten.
- (4) **Biotests:** Als Ergänzung zu den Abklärungen im Labor wird in diesem Modul anhand ausgewählter Biotests die Summenwirkung möglicher unbekannter Oxidationsnebenprodukte beurteilt.

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

6.3 Modul 1: Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Mit der Betrachtung des Einzugsgebiets soll eine erste Einschätzung möglich sein, ob spezielle Belastungen vorliegen. Insbesondere soll abgeklärt werden, ob problematische Einleiter hinsichtlich Bromid/Bromat und Nitrosamin-Vorläufersubstanzen im ARA-Einzugsgebiet vorkommen (Abb. 4). **Dies stellt einen wichtigen Teil der Abklärungen dar, und ist in künftigen Projekten stärker zu nutzen und zu gewichten. Neben Hinweisen auf potenziell problematische Einleiter sind daraus auch wichtige Aspekte für die Probenahme und deren Repräsentativität abzuleiten (siehe Kap. 7).**

Als mögliche Bromid-Einleiter kommen vor allem folgende Bereiche in Frage (siehe Abb. 4 und Anhang 1 für quantitative Angaben; Soltermann et al., 2016a; 2016b):

- Chemische Industrie
- Kehrlichtverbrennungsanlagen mit nasser Rauchgaswäsche (Bromid stammt hier hauptsächlich aus Flammschutzmitteln)
- Deponien
- Sonderabfallverbrennungsanlagen
- Weitere kleinere Quellen (siehe Anhang). Strassensalz (aus den Schweizer Rheinsalinen) stellt in der Regel kein Problem dar, da nur wenig Bromid enthalten ist.

1 Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Gibt es problematische Einleiter bezüglich Bromid/Bromat, Nitrosaminen (z.B. NDMA) bzw. Nitrosamin-Vorläufersubstanzen?

- Chemische Industrie
- Kehrlichtverbrennungsanlage mit nasser Rauchgaswäsche
- Deponie / Sonderabfallverbrennung
- Andere?

Gibt es bereits verfügbare Daten (z.B. Bromid, NDMA)?

- Sind Messreihen vorhanden?
- Falls ja, über welche Zeiträume?
- Qualität der Messungen?

Sind weitere Aspekte zu berücksichtigen?

- Was sind die (wirtschaftlichen) Entwicklungsziele im Einzugsgebiet?
- Sollen spezifische Industrien angesiedelt werden?
- ...

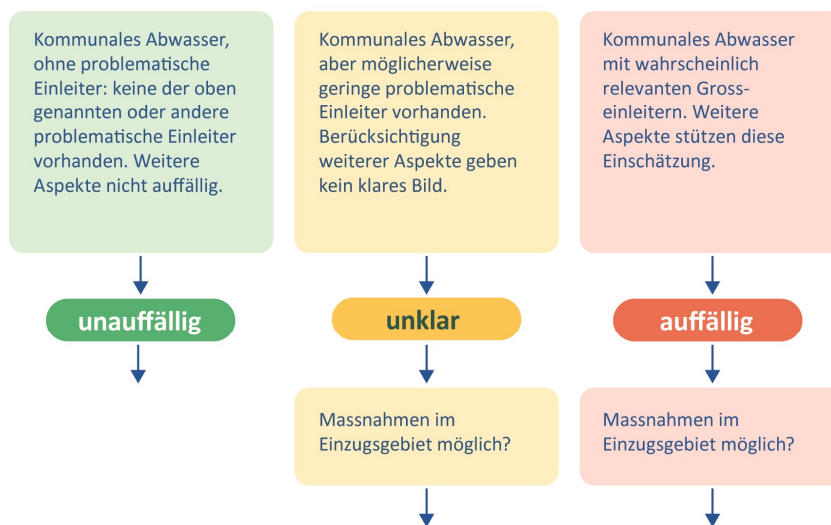


Abbildung 4. Relevante Aspekte für die Einzugsgebiet-Betrachtung, sowie erste grobe Beurteilung des Abwassers.

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

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

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

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

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

6.4 Modul 2: Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung

In diesem Modul geht es um Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung. Das Ziel besteht darin, aufbauend auf den Betrachtungen zum Einzugsgebiet, problematische Einleiter zu identifizieren. Dabei geht es einerseits um die bekannten problematischen Stoffe, wie Bromid/Bromat, Nitrosamine und allenfalls Chrom (Abb. 5). Erfahrungsgemäss zeigen die Konzentrationen dieser Stoffe eine zeitliche Variabilität im Zulauf. Repräsentative Probenahmen sind daher entscheidend. Es wird empfohlen, die Abwasserzusammensetzung mittels Wochenmischproben (5-Tagesmischproben mit verschiedenen Start-Wochentagen, durchflussproportional) über eine längere Zeitperiode (3 bis 6 Monate à 4 Proben pro Monat) zu analysieren. Im Weiteren ist zu empfehlen, dass zusätzlich zu den Wochenmischproben auch einzelne Tagesmischproben auf Bromid untersucht werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn die Bromidkonzentration in einer Wochenmischprobe $\geq 100 \mu\text{g/L}$ liegt. Dies erlaubt ein besseres Verständnis der Bromiddynamik, um die Quelle zu identifizieren (starke Schwankungen von einem Tag auf den anderen sind einen Hinweis auf industrielle Bromideinleiter). In Wochenmischproben lassen sich, aufgrund der Vermischung, starke Konzentrationsschwankungen nicht ausreichend erfassen. Da die Chromat-Bildung in der Regel unproblematisch ist (Chromat-Bildung bei der Ozonung läuft sehr langsam ab und ist in den meisten Fällen sehr gering; Katsoyiannis et al., 2018) sind Chrom-Messungen nur bei Hinweisen auf Chromeinleitungen im Einzugsgebiet oder erhöhten Chromkonzentrationen im Klärschlamm durchzuführen. Die unter „Betrachtungen zum Einzugsgebiet“ vorgenommene Einstufung des Abwassers soll auf Grund dieser Messungen weiter erhärtet werden. Die Resultate können widersprüchlich ausfallen, was wichtige Hinweise liefert, dass relevante Einleiter noch nicht ausreichend bekannt sind.

Wurden bei den Standardparametern (CSB, DOC, NO_2^- , Farbstoffe, Leitfähigkeit, pH-Wert, etc.) unter „Betrachtungen zum Einzugsgebiet“ Unregelmässigkeiten oder Auffälligkeiten beobachtet, kann nun im Rahmen von vertieften Messkampagnen und Untersuchungen auf diese Aspekte und Parameter eingegangen werden. Bei Auffälligkeiten muss insbesondere deren Effekt auf die Ozonung gut überprüft werden.

- **Bromid:** In den Studien von Soltermann et al. (2016a; 2016b) wurden die Bromid-Konzentrationen in ARA-Zuläufen sowie deren Einzugsgebiete analysiert. Es hat sich gezeigt, dass bei vorwiegend kommunal geprägten Einzugsgebieten (d.h. ohne problematische Einleiter) die Bromid-Konzentrationen unter $100 \mu\text{g/L}$ liegen. Die bisherigen Erfahrungen zeigen, dass bei der Ozonung solcher unproblematischen Abwässer die Bromat-Bildung bei einer spezifischen Ozondosis von $0.5 \text{ mgO}_3/\text{mgDOC}$ deutlich unter $5 \mu\text{g/L}$ liegt. Bei kommunalen Einzugsgebieten mit wenigen Einleitern wurden Bromid-Konzentrationen im Bereich von 100 bis $400 \mu\text{g/L}$ gemessen, während sie im Falle von relevanten Grosseinleitern deutlich über $400 \mu\text{g/L}$ liegen können (siehe Anhang für eine Zusammenstellung von potenziellen Bromid-Quellen). Bei Bromid-Konzentrationen über $400 \mu\text{g/L}$ ist, in Abhängigkeit von der Ozondosis, mit einer stark erhöhten Bromat-Bildung zu rechnen, und entsprechend von einer Ozonung abzusehen. Für Bromid-Konzentrationen im Bereich von 100 bis $400 \mu\text{g/L}$ muss die Bromat-Bildung in Abhängigkeit der spezifischen Ozondosis genauer untersucht werden.

Es gilt zu beachten, dass die Bildung von Bromat durch die Ozonung auf ein Minimum reduziert werden muss. Am effektivsten ist das zu erreichen, wenn die Bromid-Einträge im Einzugsgebiet durch Massnahmen an der Quelle eliminiert werden. Die Vermeidung einer erhöhten Bromat-Bildung durch betriebliche und verfahrenstechnische Massnahmen (z.B. Anwendung einer reduzierten Ozondosis bei hohen Bromid-Zulaufkonzentrationen) ist für solche Fälle (u.a. aufgrund der zu erwartenden Schwankungen in den Bromid-Zulaufkonzentrationen) nicht zu empfehlen (Soltermann et al., 2017), sondern es ist ein alternatives Verfahren (z.B. ein Aktivkohle-basiertes Verfahren) vorzuziehen.

- **Bromat:** Das Vorhandensein von Bromat im Zulauf hat keinen direkten Einfluss auf die Ozonung. Erhöhte Bromat-Zulaufwerte können jedoch einen Hinweis auf gewerbliche und industrielle Aktivitäten im ARA-Einzugsgebiet darstellen. Daher sollte bei künftigen Abklärungen parallel zu den Bromidmessungen während mindestens einem Monat auch Bromat im Zulauf zur geplanten Ozonung analysiert

werden. Unabhängig von der Verfahrenseignung der Ozonung wird bei erhöhten Bromat-Konzentrationen im Zulauf empfohlen, die Quelle im Einzugsgebiet zu identifizieren und Massnahmen zur Bromat-Reduktion an der Quelle zu prüfen.

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

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

- Bromid / Bromat
- Nitrosamine, Korrelation zu Vorläufersubstanzen
- Chrom / Chromat (optional bei Hinweisen)

Gibt es Auffälligkeiten bei den Standard-Parametern?

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

Vorgehen für Messkampagne:

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

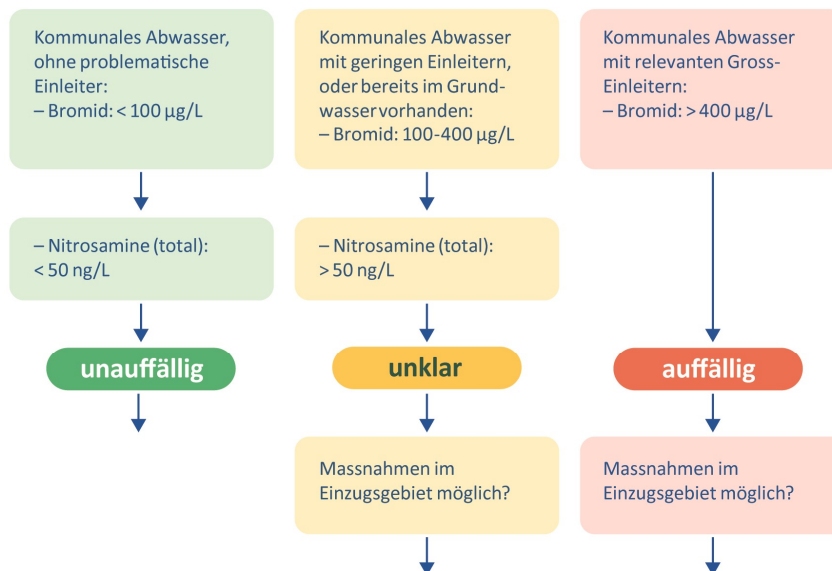


Abbildung 5. Vorgehen zur Beurteilung der Abwasserzusammensetzung und Kriterien zur Einteilung des untersuchten Abwassers. Chrom- Messungen sind nur bei Hinweisen auf Chromeinleitungen im Einzugsgebiet oder erhöhten Chromkonzentrationen im Klärschlamm durchzuführen. CSB, DOC: gelöste organische Stoffe.

- **Nitrosamine:** Die Nitrosamin-Bildung während der Ozonung ist noch nicht ausreichend verstanden. Zudem sind die meisten Vorläufersubstanzen unbekannt. Die bisherigen Erkenntnisse zeigen, dass in als geeignet beurteilten Abwässern sowohl die NDMA- als auch die NMOR-Konzentrationen weit unterhalb von 50 ng/L liegen. Es hat sich zudem gezeigt, dass die in der VSA-Empfehlung (Version 1 vom 28. März 2017) festgelegten NDMA-Konzentrationsbereiche (< 5 ng/L, > 5 ng/L, >> 5 ng/L; basierend auf den Untersuchungen aus Krauss et al., 2009) mit den kommerziell verfügbaren analytischen Methoden nicht abgeprüft werden können (Bestimmungsgrenze je nach Abwasser und Nitrosamin bei 5 ng/L oder höher). Diese Beurteilungskriterien konnten daher in den bisherigen Abklärungen nicht berücksichtigt werden.

Aus diesem Grund wurde alternativ eine neue Beurteilungsmöglichkeit erarbeitet. Basierend auf dem 90%-Wert der vorhandenen Daten (durchgeführte Abklärungen sowie Daten aus Krauss et al., 2009) wurde ein Referenzbereich für unproblematische Abwässer definiert: eine Gesamtnitrosamin-Konzentration (Summe der 9 Nitrosamine in NDMA-Äquivalenten) im Zulauf zur geplanten Ozonung < 50 ng/L ist als unauffällig einzuordnen. Konzentrationen > 50 ng/L sind als unklar einzustufen.

Nitrosamin-Vorläufersubstanzen können auch aus ARA-internen Quellen stammen: so wurde in Sgroi et al. (2014) darauf hingewiesen, dass für die Schlammbehandlung und -eindickung teilweise DMA-

basierte Polyacrylamid-Polymere verwendet werden, welche eine relevante NDMA-Quelle darstellen können (Einträge über Rückläufe). Daher ist es wichtig, das Abwasser im tatsächlichen Zulauf zur geplanten Ozonung, unter Berücksichtigung sämtlicher ARA-internen Rückläufe, zu testen.

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

- **Chrom:** Die Chromat (Chrom(VI))-Bildung ist schweizweit betrachtet als unproblematisch einzustufen, da in den meisten Fällen die Chrom(III)-Zulaufkonzentrationen zu gering sind. Gemessene Chrom(tot) Konzentrationen in Schweizer ARA-Zuläufen zeigen, dass sie in den meisten Fällen deutlich unter 1 µg/L liegen: in 70 beprobten Schweizer ARA war die Konzentration an Chrom(tot) <1 µg/L, während sie bei nur einer ARA bei 10 µg/L lag (Katsoyiannis et al., 2018). Erhöhte Chrom(tot)-Konzentrationen sind daher ungewöhnlich und ein Hinweis auf industrielle Aktivitäten oder andere spezifische Chrom-Belastungen im ARA-Einzugsgebiet. In solchen Fällen muss der Chromquelle nachgegangen werden. Tiefe Chrom-Konzentrationen stellen kein Risiko bezüglich einer unerwünschten Chromat-Bildung dar, da diese bei der Ozonung sehr langsam abläuft (Katsoyiannis et al., 2018). Zusätzlich sind die vorhandenen Chrom-Messungen im Klärschlamm heranzuziehen: Chrom(III) wird – wie andere Schwermetalle auch - zu einem grossen Teil in den Belebtschlamm überführt. Grössere Schwankungen der Chrom-Konzentrationen im Klärschlamm oder auffällig hohe Werte können daher auf (periodisch) erhöhte Chrom-Zulaufkonzentrationen hindeuten und sind somit wichtige Hinweise auf spezifische Chrom-Belastungen oder industrielle Aktivitäten im ARA Einzugsgebiet. **Da die Chromat-Bildung in der Ozonung, wie oben erwähnt, in der Regel unproblematisch ist, sind Chrom-Messungen nur bei Hinweisen auf Chromeinleitungen im Einzugsgebiet oder erhöhten Chromkonzentrationen im Klärschlamm durchzuführen.**

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

- **Standardparameter:** Die Anforderungen an die Standardparameter sind in der Gewässerschutzverordnung (GSchV) definiert. **Die Einleitung von Industrieabwasser darf demnach den ARA-Betrieb weder stören noch erschweren. In der Praxis kommt es aber immer wieder zu solchen Ereignissen.** Es kann beispielsweise vorkommen, dass regelmässige organische Spitzenbelastungen auftreten, die in den Zulauf zur geplanten Ozonung durchschlagen: **bei einem kommunal geprägten Abwasser** und einem Schlammalter zwischen 10 und 20 Tagen, liegt die DOC -Ablaufkonzentration (**Zulaufkonzentration zur geplanten Ozonung**) im Bereich von 5 bis 10 mgDOC/L, **d.h. höhere Konzentrationen können einen Hinweis auf eine industrielle Belastung sein.** Periodische Nitrit-Spitzen im Ablauf (>1 mgNO₂-N/L) können ebenfalls auf problematische Stoffe hindeuten. Zudem reagiert Nitrit sehr rasch mit Ozon (für die Oxidation von 1 gNO₂-N wird 3.4 g Ozon benötigt), was dazu führt, dass zur Einhaltung der gesetzlich geforderten Reinigungsleistung entsprechend mehr Ozon verbraucht wird. Dies muss daher bei der Auslegung und dem Betrieb der Ozonung berücksichtigt werden muss. Periodische Verfärbungen des Abwassers deuten auf industrielle Aktivitäten im Einzugsgebiet hin. Im Weiteren können auch die Verläufe des pH-Werts oder der Leitfähigkeit auf Auffälligkeiten hinweisen. **Solche Informationen zu Auswirkungen auf den ARA-Betrieb können für weitergehende Abklärungen nützlich sein. In die bisherigen Abklärungen sind solche Hinweise aus dem ARA-Betrieb jedoch nur bedingt eingeflossen. Es ist daher zu empfehlen, diese Aspekte in künftigen Projekten stärker zu berücksichtigen.**

6.5 Modul 3: Abklärungen im Labor

In diesem Modul werden mit Abwasserproben spezifische Untersuchungen im Labor durchgeführt. Diese Untersuchungen sind auch bekannt als „Ozontestverfahren“ (siehe auch Wunderlin et al., 2015, Schindler Wildhaber et al., 2015). Dazu wird bei der ARA im Zulauf zur geplanten Ozonung (d.h. im Ablauf des Nachklärbeckens) - analog zu den „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“ (Modul 2) - eine 5-Tages-Mischprobe entnommen und im Labor untersucht. Die Untersuchungen werden bei den spezifischen Ozondosen 0.5, 1 und 1.5 mgO₃/mgDOC durchgeführt, um dadurch übliche und extreme Betriebszustände zu simulieren. **Im grosstechnischen Betrieb von Ozonanlagen liegen die Ozondosen tendenziell tiefer als bisher**

angenommen. Das bedeutet, dass die im Labor getesteten spezifischen Ozon anzupassen sind. Die Untersuchung sollten daher zusätzlich auch bei einer spezifischen Ozon-Dosis von 0.2 mgO₃/mgDOC durchgeführt werden.

Die detaillierte Arbeitsanweisung für diese Untersuchungen ist in einem separaten Dokument verfügbar unter www.micropoll.ch (siehe „Anleitung zur Durchführung der Laborversuche“). Eine Liste von möglichen Labors kann durch die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ zur Verfügung gestellt werden.

Nachfolgend wird kurz auf die einzelnen Untersuchungen eingegangen (siehe auch Abb. 7). Für einen detaillierten Beschrieb der Untersuchungen siehe «Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen» (Envilab, 2020).

(A) Matrixeffekte auf die Ozon-Stabilität

Bei diesen Untersuchungen wird für die spezifischen Ozondosen von 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC die Ozon-Exposition ermittelt. Anhand eines Vergleichs mit unproblematischen Referenzabwässern kann beurteilt werden, ob es zwischen dem untersuchten Abwasser (Ablauf Nachklärung) und den unproblematischen Referenzabwässern Unterschiede gibt. **Basierend auf der aktuellen Datengrundlage konnte gezeigt werden, dass Expositionswerte oberhalb des Referenzbereichs (insbesondere bei den spezifischen Ozondosen von 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC) Artefakte sein können, welche auf die Nitrit-Kompensation zurückzuführen sind.** Denn diese Kompensation kann zu einer Überdosierung von Ozon führen. Eine tiefe Exposition ist hingegen üblicherweise auf eine industriell geprägte Abwasserzusammensetzung zurückzuführen. Die Interpretation der Ozon-Expositionen wird diesen neuen Erkenntnissen angepasst: Abwässer, die innerhalb des Referenzbereichs liegen (Abb. 6 links), werden weiterhin als unauffällig eingestuft; Abwässer, die unterhalb liegen sind auffällig. Abwässer, bei denen sowohl die Ozon- wie auch die OH-Radikal-Exposition oberhalb des jeweiligen Referenzbereichs liegen, sind als unklar einzustufen.

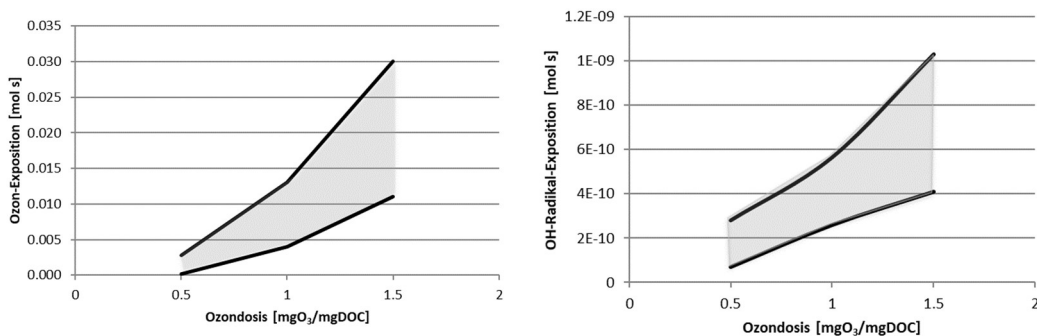


Abbildung 6. Referenzbereiche basierend auf Untersuchungen kommunaler Abwässer (aus Lee et al., (2013), ergänzt mit aktuellen Daten) für die Ozon-Exposition (links) und die OH-Radikal-Exposition (rechts). Der Referenzbereich der OH-Radikal-Exposition wurde basierend auf den vorhandenen Daten für geeignete Abwässer erweitert (siehe Grelot et al. (2020)).

(B) Matrixeffekte auf die OH-Radikal-Stabilität

Bei diesen Untersuchungen wird gleichzeitig zur Bestimmung der Ozon-Exposition bei spezifischen Ozondosen von 0.2, 0.5, 1.0 und 1.5 mgO₃/mgDOC die OH-Radikal-Exposition ermittelt. Anhand eines Vergleichs mit unproblematischen Referenzabwässern kann beurteilt werden, ob es zwischen dem untersuchten Abwasser (Ablauf Nachklärung) und den unproblematischen Referenzabwässern Unterschiede gibt. **Wie bei der Ozonexposition kann die Nitrit-Kompensation auch bei der OH-Radikal-Exposition bei hohen Ozon-Dosierungen zu Artefakten führen.** Es hat sich gezeigt, dass bei einigen als geeignet eingestuften Abwässern die OH-Radikal-Exposition höher liegt als erwartet. Daher wird der Referenzbereich für unproblematische Abwässer leicht nach oben erweitert. Die Beurteilung von OH-Radikal-Expositionswerten erfolgt analog zu jener der Ozon-Expositionswerte.

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

Bei einer spezifischen Ozondosis von 0.2 und 0.5 mgO₃/mgDOC wird die Abbaueffizienz der beiden Spurenstoffe Atrazin und Phenytoin (oder anderer Substanzen mit ähnlicher Oxidierbarkeit) bestimmt. Beide Stoffe reagieren nur sehr langsam mit Ozon. Sie werden daher hauptsächlich durch OH-Radikale abgebaut. Die Abbaueffizienz hängt direkt von der OH-Radikal-Exposition ab (siehe oben). Anhand der ermittelten OH-Radikal-Expositionsdaten sowie der Reaktionskonstanten kann die Abbaueffizienz bestimmt und mit der hier gemessenen Eliminationsleistung verglichen werden. Dies dient auch der Überprüfung der Aspekte (A) und (B). Bei unproblematischen Abwässern, mit OH-Radikal-Expositionen im Bereich der Referenzdaten,

findet - abhängig von der spezifischen Ozondosis - eine gute Elimination der beiden untersuchten Stoffe statt. Werden die beiden Stoffe nicht oder nur mittelmässig eliminiert, ist dies ein Zeichen für ein möglicherweise problematisches Abwasser (tiefe OH⁻-Radikal-Expositionen).

In den bisherigen Abklärungen wurden meistens nur die Abbauraten von Atrazin ermittelt. Diese liegen bei den als ungeeignet eingestuften Abwässern am tiefsten. Eine klare Einteilung anhand der Abbauraten ist jedoch schwierig. Die Untersuchungen dienen der Überprüfung der OH⁻-Radikal-Exposition und haben sich diesbezüglich bewährt.

(D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung

Die Bromat-Bildung wird bei spezifischen Ozondosen von 0.2, 0.5 und 1.0 mgO₃/mgDOC bestimmt. Die Bestimmung der Bromid-Konzentrationen im Zulauf (siehe Modul 2 „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“) lässt bereits eine Einschätzung der potenziellen Bromat-Bildung zu. Für die Realisierung einer gross-technischen Ozonung muss die Bromat-Bildung auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG). Die bisherigen Erkenntnisse zeigen, dass bei 0.5 mgO₃/mgDOC eine Bromat-Bildung unter 5 µg/L als unauffällig eingestuft werden kann. Wird mehr Bromat gebildet sind weitere Abklärungen zu empfehlen. Gemäss aktuellem Stand des Wissens sollte bei einer Ozondosis von 0.2 mgO₃/mgDOC die Bromat-Bildung vernachlässigbar sein.

3 Abklärungen im Labor

(A) Matrixeffekte auf die Ozon-Stabilität

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

(B) Matrixeffekte auf OH⁻-Radikal-Stabilität

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

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

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

(D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung

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

(E) Oxidationsnebenprodukte: Nitrosamin-Bildung

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

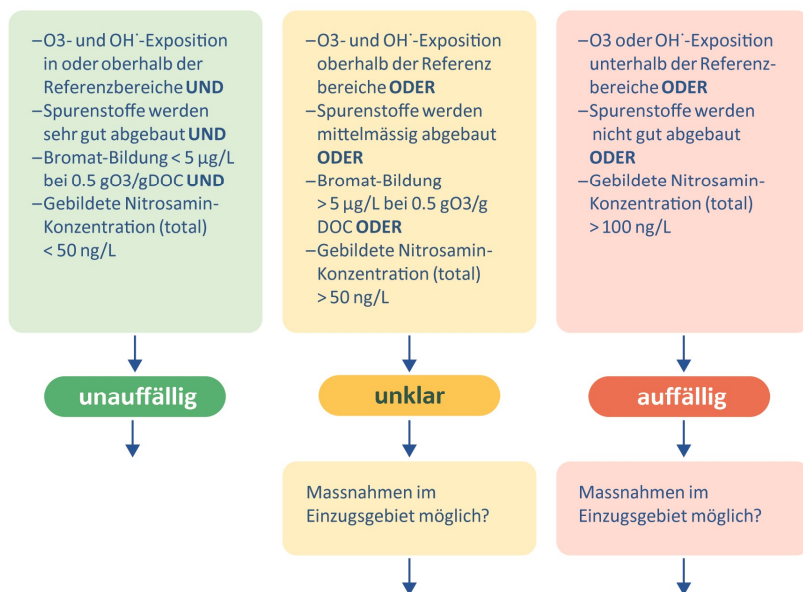


Abbildung 7. Zu untersuchende Aspekte im Rahmen der Abklärungen im Labor, sowie Kriterien für die Beurteilung des untersuchten Abwassers.

(E) Oxidationsnebenprodukte: Nitrosamin-Bildung

Analog zur Bromat-Bildung wird auch die Nitrosamin-Bildung durch die Ozonung bei spezifischen Ozondosen von 0.2, 0.5 und 1.0 mgO₃/mgDOC bestimmt. Die Nitrosamin-Bildung hängt stark von den Vorläufersubstanzen ab, die vielfältig, grösstenteils unbekannt aber nicht in jedem Abwasser vorhanden sind. Das Nitrosamin-Bildungspotential, welches bei diesen Abklärungen bestimmt wird, kann sich stark zwischen den Abwässern unterscheiden. Daher sollten diese Abklärungen, insbesondere bei stark variierender Abwasserzusammensetzung, über einen längeren Zeitraum durchgeführt werden. Da die Nitrosamine unter aeroben Bedingungen teilweise wieder abgebaut werden, ist die Nitrosamin-Konzentration sowohl nach der Ozonung als auch nach der biologischen Nachbehandlung zu bestimmen. Für die Realisierung einer gross-technischen Ozonung muss die Nitrosamin-Bildung auf ein Minimum reduziert werden (Art. 6 GSchG). Basierend auf den bisherigen Erkenntnissen kann die Nitrosamin-Bildung wie folgt eingeschätzt werden: gebildete Gesamtnitrosamin-Konzentrationen < 50 ng/L sind unauffällig, Konzentrationen > 50 ng/L bzw. > 100 ng/L sind als unklar bzw. auffällig einzustufen. Ein weiterer Hinweis auf industrielle Einleitungen ist die Bildung von Nitrosaminen, wie z.B. NMEA oder NDIPA. Solche eher selten im kommunalen Abwasser vorkommenden Nitrosamine sind ein Hinweis auf eine spezielle Abwasserzusammensetzung. Falls Nitrosamine durch die Ozonung gebildet werden, ist es wichtig, dass sie in der biologischen Nachbehandlung wieder signifikant eliminiert werden. Daher ist der Abbau der gebildeten Nitrosamine durch eine im Labor simulierte Nachbehandlung zu untersuchen.

6.6 Modul 4: Biotests

In diesem Modul werden Abklärungen mittels ökotoxikologischer Tests vorgenommen, um mögliche negative Effekte von unbekanntem Oxidationsnebenprodukten zu erfassen (Abb. 1 und 7). Es geht somit nicht darum, die Effekte der Elimination von Mikroverunreinigungen in behandeltem Abwasser zu bewerten. Diese sind bekannt und bereits in anderen Untersuchungen dokumentiert (z.B. Kienle et al., 2015). Hier soll stattdessen anhand geeigneter (öko)toxikologischer Tests abgeklärt werden, ob eine Ozonung unerwünschte Oxidationsnebenprodukte bildet und dadurch die Toxizität des behandelten Abwassers erhöht wird. Dazu werden die Abwasserproben aus den „Abklärungen im Labor“ (Ablauf Nachklärung, Behandlung mit Ozon, Behandlung mit Ozon inklusive anschliessende biologische Nachbehandlung) verwendet. Erfahrungen haben gezeigt, dass bei grosstechnischen Anlagen die spezifische Ozondosis tiefer liegt als zum Zeitpunkt der Publikation der Version 1 dieser VSA-Empfehlung (28. März 2017) angenommen. Daher wird empfohlen, dass bei künftigen Abklärungen die Biotests nach einer Behandlung mit 0.5 mgO₃/mgDOC durchzuführen sind. Zudem wurde festgestellt, dass die Abwasserproben «Behandlung mit Ozon» (vor der anschliessenden biologischen Nachbehandlung) oft, anders als hier empfohlen, nicht mit Biotests untersucht wurden. Dadurch gingen wertvolle Informationen verloren.

Für diese Untersuchungen werden folgende drei Tests als Minimalset empfohlen (siehe Tab. 1 grau hinterlegt, und Abb. 6): (i) Ames-Fluktuationstest (mit den Zelllinien TA98 und TA100 mit und ohne S9-Aktivierung), (ii) Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen (*Ceriodaphnia dubia*) und (iii) kombinierter Algentest (mit Grünalgen). Diese Tests repräsentieren verschiedene trophische Stufen und toxikologische Endpunkte, wie Mutagenität, Populationswachstum und Photosynthese-Hemmung. Die angewendeten Tests müssen nicht auf diese Auswahl beschränkt bleiben, sondern es können auch andere geeignete Tests durchgeführt werden. Als weitere Optionen sind beispielsweise der UmuC-Test, der Leuchtbakterientest, und der Fischembryotoxizitätstest denkbar. Die Auswahl ist nicht, und soll auch nicht, abschliessend sein. Details zur Durchführung der Tests sind mit den zuständigen Labors zu besprechen.

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

Biotest	Testorganismus	Nachweisbare Effekte (Wirkung)
<i>Ames-Fluktuationstest</i>	Bakterien (Salmonellen)	Vererbare Veränderung des Erbguts (Mutagenität)
<i>Chronischer Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen</i>	Wasserfloh	Hemmung der Fortpflanzung, verringertes Überleben
<i>Kombinierter Algentest</i>	Grünalgen	Hemmung der Photosynthese (u.a. Wirkung bestimmter Herbizide) und Hemmung des Wachstums
<i>Fischembryotoxizitätstest (FET)</i>	Zebrabärbling	Störung der normalen Entwicklung, verringertes Überleben
<i>UmuC-Test</i>	Bakterien (Salmonellen)	Schädigung des Erbguts (Gentoxizität)
<i>Leuchtbakterientest</i>	Leuchtbakterien	Hemmung der Biolumineszenz

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

4 Biotests

Empfohlene Biotests:

- Ames-Fluktuationstest (TA98 und TA 100, mit/ohne S9-Aktivierung)
- Fortpflanzungstest mit Wasserflöhen (Ceriodaphnia dubia)
- Kombinierter Algentest (mit Grünalgen)

Optionale Biotests:

- umuC-Test
- Leuchtbakterien-Test
- Fischembryotoxizitätstest
- ...

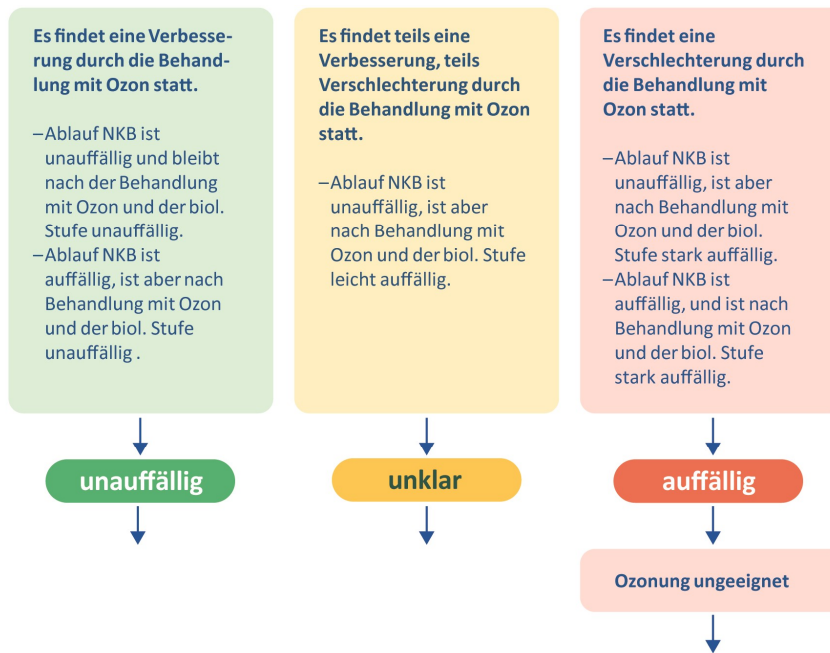


Abbildung 8. Empfohlene und optionale Biotests (für weitere Information zu diesen Biotests siehe auch Tabelle 1). Bei der Interpretation der Resultate geht es in erster Linie darum, wie sich die Toxizität durch die Behandlung verändert. Unauffällig: die Toxizität wird deutlich verringert oder bleibt tief; leicht auffällig: die Toxizität nimmt durch die Behandlung leicht zu; stark auffällig: die Toxizität nimmt durch die Behandlung stark zu.

7 REPRÄSENTATIVITÄT DER PROBE UND HÄUFIGKEIT DER DURCHFÜHRUNG

Die Häufigkeit der Durchführung der Abklärungen wird durch die Variabilität des Einzugsgebiets vorgegeben. Die „Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung“ (Modul 2) werden über einen Zeitraum von 3 bis 6 Monaten (5-Tagesmischproben **mit unterschiedlichen Start-Wochentagen, jeweils 4 Proben pro Monat**) empfohlen, da beispielsweise die Bromid-Frachten sehr variabel sein können. **Im Weiteren sollen zusätzlich zu den Wochenmischproben auch ausgewählte Tagesmischproben auf Bromid untersucht werden. In Wochenmischproben lassen sich, aufgrund der Verdünnung, starke Konzentrationsschwankungen nicht ausreichend erfassen.**

Für die „Abklärungen im Labor“ kann bei einem unauffälligen, kommunalen Abwasser eine ein- bis zweifache Durchführung (d.h. mit ein bis zwei verschiedenen 5-Tagesmischproben) ausreichend sein, wenn die Probe repräsentativ war. **Da die Module 3 («Abklärungen im Labor») und 4 («Biotests») anhand einer 5-Tagesmischprobe untersucht werden, ist es umso wichtiger, dass diese mit einer repräsentativen Abwasserprobe durchgeführt werden. Aufgrund der Resultate des Moduls 2 sind die mittleren Bromid- und Nitrosamin-Konzentrationen des jeweiligen Abwassers bekannt. Die für die Module 3 und 4 vorgesehene Probe sollte vergleichbare Bromid- und Nitrosamin-Konzentrationen aufweisen. Die Abklärungen können und sollten aber auch mehrfach durchgeführt werden, falls das notwendig ist. Dies gilt insbesondere für unklare und auffällige Abwässer, in welchen die Abwasserzusammensetzung sehr stark variieren kann.**

Es muss darauf geachtet werden, dass durch die Probenahme die (periodisch einleitenden) problematischen Einleiter repräsentativ erfasst und die (verschiedenen) Betriebszustände der ARA miteinbezogen werden. Dazu wird empfohlen, die Probenahme über einen längeren Zeitraum zu verteilen (unterschiedliche Wochentage und Jahreszeiten). Ebenfalls müssen die ARA-internen Rückläufe bei der Probenahme miteinbezogen werden. Im Falle einer Zusammenlegung von zwei ARA muss die Repräsentativität der untersuchten Proben sichergestellt sein. Hierzu sollte ein durchflussproportionaler Mix der Abwässer untersucht werden. Werden die Abwässer aber erst nach der Zusammenlegung mit einem anderen biologischen Verfahren vorbehandelt (z.B. Einführung einer Nitrifikation), ist darauf zu achten, dass das künftige biologische Verfahren oder Gesamtsanierungen der ARA mit Änderung der biologischen Behandlung (z.B. Nitrifikation) bereits in die Vorabklärungen miteinbezogen werden kann. Es ist auf jeden Fall wichtig, in einer solchen Situation frühzeitig den Dialog mit den zuständigen Behörden zu suchen. Grundsätzlich gilt, dass von einer Ozonung abzusehen ist, falls es schwierig ist, das Abwasser repräsentativ zu beproben, und somit nur eine bedingt aussagekräftige Beurteilung des Abwassers vorgenommen werden kann.

8 FINALE BEURTEILUNG

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

- **Eine Ozonung des Abwassers hat sich bei allen Untersuchungen als KLAR UNPROBLEMATISCH erwiesen:** Eine Ozonung ist für dieses Abwasser geeignet, falls die Probe repräsentativ war (es empfiehlt sich, nicht nur auf eine Messkampagne abzustützen). Weiterführende Untersuchungen sind zu empfehlen (siehe „Weiterführende Abklärungen“).
- **Eine Ozonung des Abwassers hat sich durch die Untersuchungen als KLAR PROBLEMATISCH erwiesen:** Eine Ozonung ist für dieses Abwasser ungeeignet. Wenn keine gezielten Massnahmen an der Quelle möglich sind, beziehungsweise die problematischen Einleiter nicht restlos identifiziert werden konnten, muss auf ein alternatives Verfahren (z.B. ein Aktivkohle-basiertes Verfahren) gesetzt werden. Zudem muss auch bedacht werden, dass in einem industriell geprägten Einzugsgebiet die künftigen Entwicklungen unklar sind. Auch wenn beispielsweise Massnahmen an der Quelle im heutigen Einzugsgebiet die Situation massiv verbessern können, besteht keine Garantie, dass dies auch künftig so bleibt.
- **Die Abklärungen haben keine klaren Resultate ergeben, die Ozonung des Abwassers kann daher NICHT ALS KLAR GEEIGNET/UNGEEIGNET eingestuft werden:** Es kann anhand der Abklärungen nicht abschliessend beurteilt werden, ob das untersuchte Abwasser für eine Ozonung geeignet ist, weil sich vereinzelt Auffälligkeiten gezeigt haben. Das deutet auf problematische Einleiter im ARA-Einzugsgebiet hin. Können aufgrund der Art der Auffälligkeit (z.B. periodisch erhöhte Bromid-Konzentrationen) die problematischen Einleiter identifiziert werden, müssen entsprechende Massnahmen an der Quelle geprüft werden. Sind die notwendigen Massnahmen aber nicht realistisch und unverhältnismässig, ist das Abwasser nicht für eine Ozonung geeignet. Es muss ein alternatives Verfahren (z.B. Aktivkohle-basiert) realisiert werden. Bei Massnahmen im Falle einer bekannten und quantifizierbaren (Vorläufer-)Substanz (z.B. Bromid) kann die Verbesserung durch die getroffene Massnahme an der Quelle anhand von rechnerischen Abschätzungen ermittelt werden (z.B. effektive Bromidkonzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung nach der Realisierung der Massnahmen). Sind die Vorläufersubstanzen aber unbekannt (z.B. Auffälligkeiten bei den Biotests) müssen die Untersuchungen nach der Umsetzung der Massnahmen an der Quelle nochmals durchgeführt werden. Im Idealfall kann das Abwasser dann als unproblematisch eingestuft werden. Falls die getroffenen Massnahmen aber zu wenig effektiv sind, bleibt die Aussage unklar. Ein abschliessender Entscheid für die Ozonung ist zu wenig stark abgestützt. In diesem Falle muss ein alternatives Verfahren realisiert werden.

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

9 WEITERFÜHRENDE ABKLÄRUNGEN

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

- **Bromat-Bildung bei verschiedenen spezifischen Ozondosen:** Es ist bekannt, dass ab einer spezifischen Ozondosis von zirka 0.4 mgO₃/mgDOC die Bromat-Bildung signifikant ansteigt (Soltermann et al., 2016a; 2016b). Die notwendige Ozondosis zur Behandlung von Abwasser liegt üblicherweise im Bereich von 0.4 bis 0.7 mgO₃/mgDOC (bei Teilozonungen im Bereich 0.2 mgO₃/mgDOC). Daher ist es zu empfehlen, die Bromat-Bildung für den optimalen Ozondosis-Bereich detaillierter zu bestimmen (z.B. bei 6 verschiedenen spezifischen Ozon-Dosen).
- **Effekte des pH-Wertes:** Der pH-Wert hat einen wesentlichen Einfluss auf die Ozon-Stabilität, d.h. bei höherem pH-Wert zerfällt das Ozon schneller. Für die Dimensionierung muss der pH-Wert daher berücksichtigt werden. Anhand der Ozon-Expositionsexperimente (siehe „Abklärungen im Labor“) bei verschiedenen pH-Werten (z.B. bei pH 7.5 und 8) können Informationen für die Dimensionierung abgeleitet werden. Zudem muss der pH-Wert bei der Probenahme auf der ARA bestimmt werden. Da sich der pH-Wert durch den Probentransport und die Probenaufbereitung ändern kann, muss er im Labor vor der Durchführung der Untersuchungen wieder auf den ursprünglichen Wert gebracht werden.
- **Abbaueffizienz der Leitsubstanzen:** Anhand der Stoffe zur Überprüfung des Reinigungseffekts wird der Betrieb der Ozonung und der anderen Verfahren zur Elimination der Mikroverunreinigungen in regelmässigen Abständen durch die Behörde überprüft. Es muss dabei relativ zum Rohabwasser ein Reinigungseffekt von 80% eingehalten werden (GSchV SR 814.20 Anhang 3.1 Ziffer 2 Nummer 8; Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen). Anhand von Laborexperimenten kann der Bereich der optimalen spezifischen Ozondosis bestimmt werden, bei welcher der geforderte Reinigungseffekt erreicht wird (dies kann auch bereits im Rahmen der „Abklärungen im Labor“ durchgeführt werden).

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

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

10 ÜBERWACHUNG DER ABWASSERZUSAMMENSETZUNG BEI ARA MIT OZONUNG

Es sind geeignete Überwachungskonzepte anzuwenden und notwendige Massnahmen zu treffen, um auch nach der Realisierung einer Ozonung einen guten und gewünschten Betrieb (d.h. langfristige Verbesserung der Abwasserqualität durch die Ozonung) aufrecht zu erhalten. Anhand von geeigneten Überwachungsparametern sollen Auffälligkeiten rechtzeitig erkannt werden können. Dazu hat die VSA-Plattform „Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen“ die VSA-Empfehlung «Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet» (2021) entwickelt.

11 ZENTRALE SAMMLUNG UND ABLAGE DER DATEN

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

12 AUSKUNFT BEI FRAGEN UND UNKLARHEITEN

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

13 ANHANG 1 – BROMIDQUELLEN

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

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

14 ANHANG 2 – ZUSAMMENFASSUNG ZU DEN EINZELNEN MODULEN

1 Betrachtungen zum Einzugsgebiet

Vertiefte Einzugsgebietsbetrachtung

2 Messungen Zulauf Ozonung

Konzentrationen an problematischen Vorläufersubstanzen im Zulauf zur Ozonung
Bromid: 5-Tagesmischproben (verschiedene Start-Wochentage) über 3–6 Monate (4 Proben/Monat), auch einzelne Tagesmischproben
 Bromat: einzelne Messungen, Hinweis auf gewerbliche und industrielle Aktivitäten
 Nitrosamine: eine Analyse pro Monat über 3 bis 6 Monate
 Chrom: einzelne Messungen, **nur bei Hinweisen im Modul 1**

Kommunales Abwasser, ohne problematische Einleiter:
 –Bromid < 100 µg/L
 –Nitrosamine (total) < 50 ng/L

Kommunales Abwasser mit geringen Einleitern
 –Bromid: 100-400 µg/L
 –Nitrosamine (total) > 50 ng/L

Kommunales Abwasser mit relevanten Grosseinleitern:
 –Bromid > 400 µg/L

3 Chemische Abklärungen (zusätzlich bei 0.2 gO3/gDOC)

- (A) Matrixeffekte auf die O3-Stabilität
- (B) Matrixeffekte auf OH'-Radikal-Stabilität
- (C) Abbaueffizienz von Spurenstoffen (z.B. Atrazin)
- (D) Oxidationsnebenprodukte: Bromat-Bildung
- (E) Oxidationsnebenprodukte: NDMA-Bildung

–O3- oder OH'-Exposition in oder oberhalb der Referenzbereiche
 –Spurenstoffe werden sehr gut abgebaut
 –Bromat-Bildung < 5 µg/L bei 0.5 gO3/gDOC
 –Gebildete Nitrosamin-Konz. (total) < 50 ng/L

–O3- oder OH'-Exposition in oder oberhalb der Referenzbereiche
 –Spurenstoffe werden sehr gut abgebaut
 –Bromat-Bildung > 5 µg/L bei 0.5 gO3/gDOC
 –Gebildete Nitrosamin-Konz. (total) > 50 ng/L

–O3 oder OH'-Exposition unterhalb der Referenzbereiche
 –Spurenstoffe werden nicht gut abgebaut
 –Gebildete Nitrosamin-Konz. (total) > 100 ng/L

4 Biotests (bei 0.5 gO3/gDOC)

- Ames-Fluktuationstest
- Reproduktion von Daphnien mit Ceriodaphnia dubia
- Kombiniertes Grünalgen-Test

Es findet eine Verbesserung durch die Behandlung mit Ozon statt.

Es findet teils eine Verbesserung, teils Verschlechterung durch die Behandlung mit Ozon statt.

Es findet eine Verschlechterung durch die Behandlung mit Ozon statt.

Abwasser geeignet

Abwasser unklar

Abwasser ungeeignet

15 LITERATURVERZEICHNIS

- Abegglen, C. und Siegrist, H. (2012). Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranalgen. Bundesamte für Umwelt, Bern, Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210 S.
- CDPH (2009): NDMA and Other Nitrosamines – Drinking Water Issues. Department of Public Health. www.cdph.ca.gov
- Dominguez, D., Diggelmann, V., Binggeli, S. (2016). Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasseranlagen. Finanzierung von Massnahmen. Bundesamt für Umwelt, Bern. Umwelt-Vollzug Nr. 1618: 34 S.
- Envilab (2020). Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung: Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen. Version 2. Zofingen, Schweiz.
- EDI (2017): Eidgenössisches Departement des Innern. Verordnung des EDI über Trinkwasser sowie Wasser in öffentlich zugänglichen Bädern und Duschanlagen. Vom 1. Mai 2017 (Stand 1. Juli 2020). Bern, Schweiz.
- GSchG: Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer (Gewässerschutzgesetz), 814.20, vom 24. Januar 1991 (Stand am 1. Januar 2016).
- GSchV: Gewässerschutzverordnung, 814.201, vom 28. Oktober 1998 (Stand am 1. Januar 2016).
- Fux, C., Kienle, C., Joss, A., Wittmer, A., Frei, R. (2015). Ausbau der ARA Basel mit 4. Reinigungsstufe – Pilotstudie: Elimination Mikroverunreinigungen und Ökotoxikologische Wirkungen. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 10-17.
- Grelot, J., Wunderlin, P., Bleny, H. (2020). Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung - Erkenntnisse aus mehrjährigen Erfahrungen. Aqua & Gas, Nr. 10, S. 48-57.
- Katsoyiannis, I.A., Gachet, C., von Gunten, U. (2018). Fate of Cr(III) during ozonation of secondary municipal wastewater effluent. Ozone: Science & Engineering, 40:6, 441-447, DOI: 10.1080/01919512.2018.1481362
- Kienle, C., Kase, R., Schärer, M., Werner, I. (2015). Ökotoxikologische Biotests – Anwendung von Biotests zur Evaluation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 18-26.
- Kienle, C. und Langer, M. (2016). Effektmessung: Ökotoxikologische Biotests zur Beurteilung der Abwasserbehandlung. 79./80. VSA-Fortbildungskurs: Mikroverunreinigungen, Emmetten.
- Krauss, M., Longrée, P., Dorusch, F., Ort, C., Hollender, J. (2009). Occurrence and removal of *N*-nitrosamines in wastewater treatment plants. Water Research, 43: 4381-4391.
- Lee, Y. et al. (2013): Prediction of micropollutant elimination during ozonation of municipal waste-water effluents: Use of kinetic and water specific information. Environmental Science & Technology 47: 5872-5881.
- Lee, Y., von Gunten U. (2016). Advances in predicting organic contaminant abatement during ozonation of municipal wastewater effluent: reaction kinetics, transformation products, and changes of biological effects. Environmental Science: Water Research and Technology, 2, 421-442.
- Oekotoxzentrum (2015). Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat. http://www.oekotoxzentrum.ch/media/90565/bromat_dossier_final.pdf
- Schindler Wildhaber, Y., Mestankova, H., Schärer, M., Schirmer, K., Salhi, E., von Gunten, U. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. Water Research 75, 324-335.
- Sgroi, M., Roccaro, P., Oelker, G.L., Snyder, S.A. (2014). *N*-nitrosodimethylamine formation upon ozonation and identification of precursors source in a municipal wastewater treatment plant. Environmental Science and Technology, 48: 10308-10315.
- Soltermann, F., Abegglen, Ch., Götz, Ch., von Gunten U. (2016a). Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. Environmental Science and Technology, 50: 9825-9834.
- Soltermann, F., Abegglen, Ch., Götz, Ch., Zimmermann-Steffens, S., von Gunten, U. (2016b). Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation. Aqua & Gas, Nr. 10, S. 64-71.
- Soltermann, F., C. Abegglen, M. Tschui, S. Stahel and U. von Gunten (2017). Options and limitations for bromate control during ozonation of wastewater. Water Research 116: 76-85.
- VSA (2021). Empfehlung «Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet». www.micropoll.ch

Verordnung des UVEK zur Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen, 814.201.231, vom 3. November 2016 (Stand am 1. Dezember 2016).

WHO (2008): Guidelines for Drinking-Water Quality, 3rd edition including 1st and 2nd addenda.

Wunderlin, P., Mestankova, H., Salhi, E., Schindler-Wildhaber, Y., Schärer, M., Schriener, K., von Gunten, U. (2015). Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Testverfahren zur Beurteilung. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 25-38.

Zappatini, A. und Götz, C. (2015). Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Anleitung zur Durchführung der Laborversuche. Envilab, im Auftrag des VSA. Zofingen, September