ABKLÄRUNGEN VERFAHRENSEIGNUNG OZONUNG

ENTSCHEIDUNGSGRUNDLAGE VERBESSERT

Die 2017 veröffentlichte VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» hat sich in der Praxis bewährt und identifiziert ungeeignete Abwässer zuverlässig. In den vergangenen Jahren haben wir das Wissen gezielt erweitert und die Entscheidungsgrundlage für zukünftige Abklärungen nochmals verbessert.

Pascal Wunderlin, VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen
Alessandro Piazzoli, Envilab AG
Simon Bitterwolf, VSA-Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen

RÉSUMÉ

VÉRIFICATIONS RELATIVES À L'ADEQUATION DU PROCESSUS D'OZONATION – AMÉLIORATION DE LA BASE DE DÉCISION

Depuis 2017, l'évaluation pour savoir si les eaux usées conviennent à un traitement à l'ozone est faite conformément à la recommandation VSA «Vérifications relatives à l'adéquation du processus d'ozonation». Un bilan intermédiaire établi en 2020 a confirmé que les vérifications ont fait leurs preuves dans la pratique et permettent d'identifier de manière fiable les eaux usées inadéquates. Depuis, nous avons élargi nos connaissances de manière ciblée: premièrement, nous avons vérifié dans quelle mesure les vérifications en laboratoire reflètent une ozonation à grande échelle. Il s'est avéré que les tests en laboratoire ont tendance à mieux éliminer substances de référence et à former davantage de bromate par rapport à l'ozonation à grande échelle. Deuxièmement, une méthode a été évaluée afin de pouvoir simuler en laboratoire la nitrification d'une STEP. Cela est nécessaire afin de pouvoir évaluer aujourd'hui déjà si les eaux usées conviennent à une ozonation, même si aucune eau usée représentative n'est encore disponible, par exemple parce que la STEP n'introduira un traitement par nitrification qu'à l'avenir ou fusionnera avec une autre STEP. Les études ont montré que la nitrification évaluée en laboratoire reflète bien la STEP à grande échelle et ne modifie pas de manière significative la composition des eaux usées en termes d'adéquation à l'ozonation. Un essai pilote supplémentaire pour la nitrification n'est donc pas nécessaire.

> S. 80

EINFÜHRUNG

Die Ozonung hat sich nebst Verfahren mit Aktivkohle als effektives und wirtschaftliches Verfahren etabliert, um Mikroverunreinigungen (MV) in kommunalem Abwasser abzubauen. Per Ende 2025 sind in der Schweiz auf kommunalen Abwasserreinigungsanlagen (ARA) 13 Ozonungen in Betrieb, weitere rund 18 sind in Planung oder im Bau. Mit der anstehenden Umsetzung der Motion 20.4262 «Massnahmen für die Elimination von Mikroverunreinigungen für alle ARA» und den numerischen Anforderungen für die drei Arzneimittel Azithromycin, Clarithromycin und Diclofenac in den Gewässern (Anhang 2 Ziff. 11 GSchV) werden Ozonungen oder Verfahrenskombinationen mit Ozon weiter an Bedeutung gewinnen (siehe *Box 1*).

Ob ein Abwasser für eine Behandlung mit Ozon geeignet ist, wird mit einem mehrstufigen Eignungstest beurteilt – den Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung *(Fig. 1)* [3–5]. Insbesondere bedeutende Industrie- oder Gewerbeabwassereinleitungen im Einzugsgebiet der ARA können die Abwasserzusammensetzung so prägen, dass eine Ozonung unerwünschte Oxidationsnebenprodukte im Übermass bildet (u. a. Bromat, welches als potenziell karzinogen und mutagen gilt). Dies ist zu vermeiden. Es empfiehlt sich, frühzeitig abzuklären, ob sich ein bestimmtes Abwasser für eine Ozonbehandlung eignet oder nicht, denn

Kontakt: alessandro.piazzoli@envilab.ch

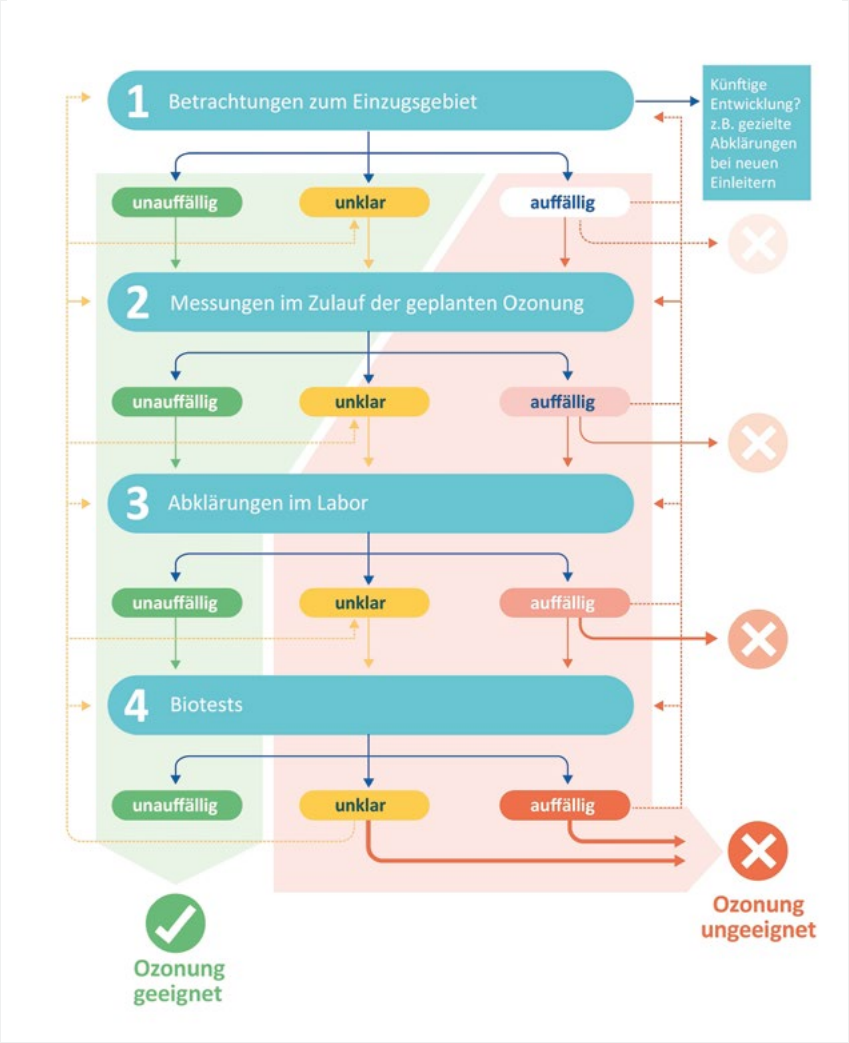

Fig. 1 Schematische Darstellung des Vorgehens bei den Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung. Die gestrichelten Linien deuten an, dass bei unklaren oder auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten. Quelle: [4].

dessen Eignung ist eine Voraussetzung für die Gewährung der Abgeltungen. Das Vorgehen und die Interpretation dieses Eignungstests ist in der VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» beschrieben [4]. Eine separate Arbeitsanweisung (SOP) beschreibt, wie die Laborversuche durchzuführen sind [6].

Während des Betriebs der Ozonanlagen empfiehlt der VSA, die Abwasserzusammensetzung und deren Eignung für die Ozonung gezielt zu überwachen [7]. Denn auch nach dem Verfahrensentscheid kann sich die Abwasserzusammensetzung im Einzugsgebiet der ARA verändern.

ABKLÄRUNGEN HABEN SICH IN DER PRAXIS BEWÄHRT

Seit 2015 haben rund 100 ARA (Stand: September 2025) den Eignungstest durchlaufen. Bei rund 62% der untersuchten ARA wurde das Abwasser als geeignet für eine Ozonung beurteilt, bei ca. 33% der ARA als ungeeignet, und bei ca. 5% lagen die Ergebnisse im unklaren Bereich. In letzteren Fällen sind zusätzliche Abklärungen notwendig, wie beispielsweise die Wiederholung einzelner Module.

Figur 2 zeigt, wie häufig die einzelnen Module durchgeführt wurden – relativ zueinander dargestellt (d. h. 100% steht für das Modul mit den meisten Untersuchungen, in diesem Falle Modul 2 «Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung»). Auch ersichtlich ist in *Figur 2* die daraus resultierende Einstufung in «grün/geeignet», «gelb/unklar» oder «rot/ungeeignet». Das Bild bestätigt, was aufgrund des modularen Aufbaus zu erwarten ist: Am häufigsten wird Modul 2 durchgeführt, gefolgt von Modul 3 und Modul 4. Mit jedem weiteren, durchgeführten Modul nimmt der Anteil an ungeeigneten oder unklaren Abwässern ab. Eindeutig ungeeignete Abwässer fallen in der Regel bereits in den Modulen 2 und 3 auf.

Deutlich weniger Informationen liegen zur Durchführung des Moduls 1 «Betrachtungen zum Einzugsgebiet» vor. Es ist davon auszugehen, dass die ARA dies jeweils selbst oder in Zusammenarbeit mit dem beauftragten Planungsbüro und/oder mit der Vollzugsbehörde durchführt. Insgesamt lässt sich folgern, dass sich die Abklärungen bewähren und zuverlässig

EIGNUNG EINER OZONUNG UND DICLOFENAC-ELIMINATION: EINE ZUKÜNFTIGE INTERESSENSABWÄGUNG?

Diclofenac überschreitet in Fliessgewässern mit gereinigtem Abwasser häufig den ökotoxikologisch begründeten Gewässergrenzwert und gefährdet damit Wasserlebewesen [1]. Besonders in Gewässern mit hohem Abwasseranteil sind auf ARA entsprechend Verfahren notwendig, die Diclofenac möglichst vollständig entfernen.

Bei den üblichen Ozondosierungen, die für den gesetzlich geforderten Reinigungseffekt von 80% bezüglich MV ausgelegt sind, lässt sich Diclofenac zu rund 99% eliminieren. Aktivkohle erreicht im Vergleich etwa 85% [2].

Es kann folglich vorkommen, dass eine Interessensabwägung erforderlich wird: Eine Ozonung ist oft notwendig, um die Anforderungen an die Gewässerqualität einzuhalten. Ihre Anwendung kann jedoch problematisch sein – zum Beispiel bei erhöhten Bromidkonzentrationen im Abwasser. In solchen Fällen sollte die Wahl des Verfahrens in enger Abstimmung mit der zuständigen Vollzugsbehörde erfolgen.

Mit der Umsetzung der Motion 20.4262 werden künftig viele kleinere ARA – das heisst ARA mit weniger als 8000 angeschlossenen Personen – eine Reinigungsstufe für MV bauen müssen, um die gesetzlichen Vorgaben im Gewässer einzuhalten [1]. Bei dieser ARA-Grösse ist das Risiko problematischer Reaktionsprodukte aus der Ozonung meist gering, weil kleine ARA erfahrungsgemäss weniger von industriellen Einflüssen betroffen sind und mögliche Ursachen, wie etwa erhöhte Bromidwerte, sich in ihren überschaubaren Einzugsgebieten leichter identifizieren lassen.

In jedem Fall muss nachgewiesen werden, dass sich bei allen Betriebszuständen der ARA keine problematischen Reaktionsprodukte bilden. Dazu können angepasste Betriebsweisen oder Kombinationen verschiedener Verfahren eingesetzt werden.

Box 1

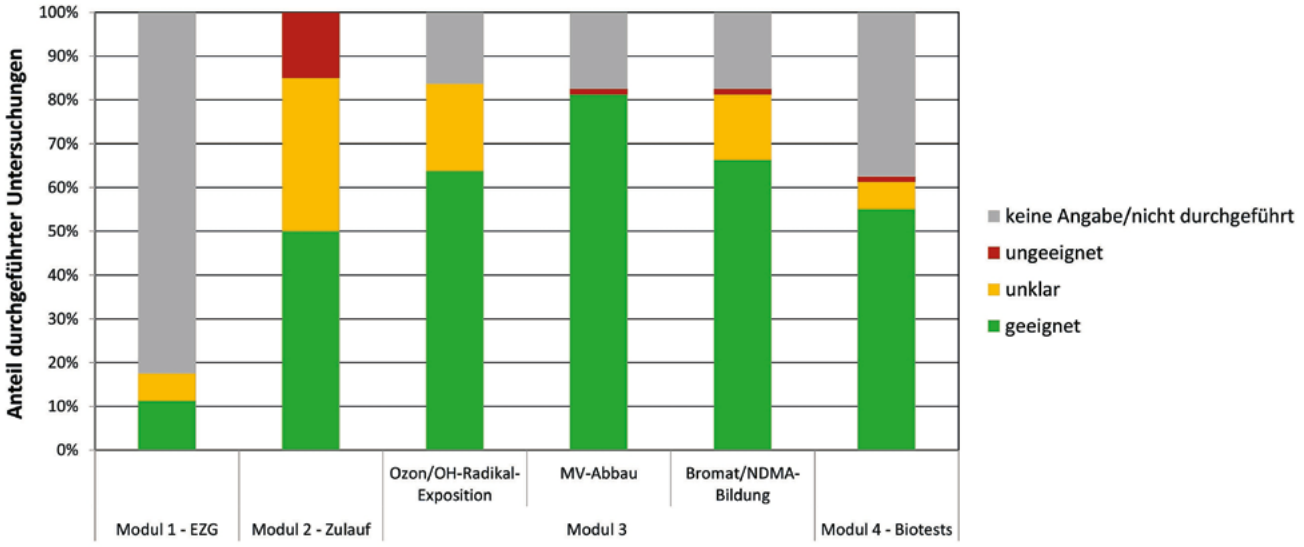

Fig. 2 Übersicht über die relative Häufigkeit der durchgeführten Module mit rund 100 Abwässern (Angaben: Envilab AG). Am häufigsten wurde Modul 2 durchgeführt (entspricht 100%). Die Farben kennzeichnen die Einteilung in «grün/geeignet», «rot/ungeeignet», «gelb/unklar». Zu Modul 1: Diese Abklärungen werden in der Regel nicht durch die beauftragten privaten Labore durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass die ARA dies selbst oder in Zusammenarbeit mit dem beauftragten Planungsbüro und/oder mit der Vollzugsbehörde durchführt. Ob das Modul 1 jeweils durchgeführt wird, wurde nicht erhoben.

ungeeignete Abwässer identifizieren [8]. In den vergangenen Jahren wurde das Wissen gezielt erweitert und die Entscheidungsgrundlage für zukünftige Abklärungen nochmals verbessert. Dabei wurden die nachfolgenden Fragestellungen adressiert:

1. Wie repräsentativ sind die Laborabklärungen bezüglich der chemischen Aspekte im Vergleich zu einer grosstechnischen Ozonung?
2. Wie soll das Abwasser einer ARA beurteilt werden, die künftig ihre biologische Behandlung erweitert – beispielsweise von einer kohlenstoffeliminierenden biologischen Reinigung zu einer Nitrifikation – oder sich mit einer oder mehreren anderen ARA zusammenschliesst?
3. Weisen ARA mit einer Ozonbehandlung und erhöhten Nitritablaufwerten Mutagenität im Ablauf auf?

Dieser Artikel fasst die Ergebnisse der drei Studien zu diesen Fragestellungen zusammen und zeigt auf, wie die Erkenntnisse daraus in die bestehenden Dokumente eingeflossen sind.

REPRÄSENTATIVITÄT CHEMISCHER UNTERSUCHUNGEN IM LABOR

Die erste Studie ging der Frage nach, wie gut die Laboruntersuchungen im Rahmen des Moduls 3 der Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (siehe *Fig. 1*) eine grosstechnische Ozonanlage abbilden [9]. Die Studie erfolgte mit Abwasserproben von drei ARA mit einer grosstechnischen Ozonanlage, und stützte sich auf die Aspekte Bromat- und Nitrosaminbildung, sowie MV-Elimination.

Laborreaktoren und grosstechnische Ozonanlagen unterscheiden sich in Bezug auf den Ozoneintrag und auf die lokale Ozonkonzentration. Zudem gibt es aus anderen Projekten Hinweise, dass die MV-Elimination und die Bromatbildung in Laborsystemen und grosstechnischen Anlagen voneinander abweichen können [10–12].

DETAILS ZUR STUDIENDURCHFÜHRUNG

Die Untersuchungen erfolgten mit Abwasserproben der ARA Werdhölzli (Kanton Zürich), Porrentruy (Kanton Jura) und Altenrhein (Kanton St. Gallen; *Tab. 1*). Die Probenahmen erfolgten mittels Stichproben an drei unterschiedlichen Tagen im Zu- und Ablauf zur Ozonung sowie im Ablauf des nachgeschalteten Filters nach der Ozonung. Stichproben bieten den Vorteil, dass die in dieser Zeit applizierte Ozondosis einfacher zu ermitteln ist und dass das gleiche Abwasserpaket, das in der Ozonanlage behandelt wurde, auch für die Laboruntersuchungen verwendet werden konnte. Die Probenahme erfolgte bei Trockenwetter.

MV-ELIMINATION IM LABOR TENDENZIELL ÜBERSCHÄTZT

Es zeigte sich, dass die Laborozonung die zwölf Leitsubstanzen, die zur Überprüfung des Reinigungseffekts der MV-Stufen dienen [2], tendenziell besser eliminiert als die grosstechnischen Anlagen *(Fig. 3)*. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei den Laboruntersuchungen im Vergleich zur grosstechnischen Ozonung eine höhere Anfangskonzentration an Ozon vorlag, was zu einer höheren O_3/•OH-Radikal-Exposition führte.

Erwartungsgemäss führte eine höhere Ozondosis zu einer besseren MV-Elimination: Gut sichtbar ist dies insbesondere bei der Verfahrenskombination der ARA Altenrhein, die im Vergleich zu den anderen untersuchten ARA mit deutlich geringeren spezifischen Ozondosen läuft *(Tab. 1)*.

ARA	Ausbaugrösse	Nachbehandlung	Ozonung in Betrieb seit	Ozondosis bei Probenahme ($gO_3/gDOC$)
Werdhölzli	650 000 EW	Bestehender Sandfilter	2018	0,6–0,8
Altenrhein	120 000 EW	GAK-Filter	2019	0,1-0,2
Porrentruy	25 000 EW	Neuer Sandfilter	2020	0,6–1,1

Tab. 1 Kennzahlen der ARA, die an der Studie teilgenommen haben.

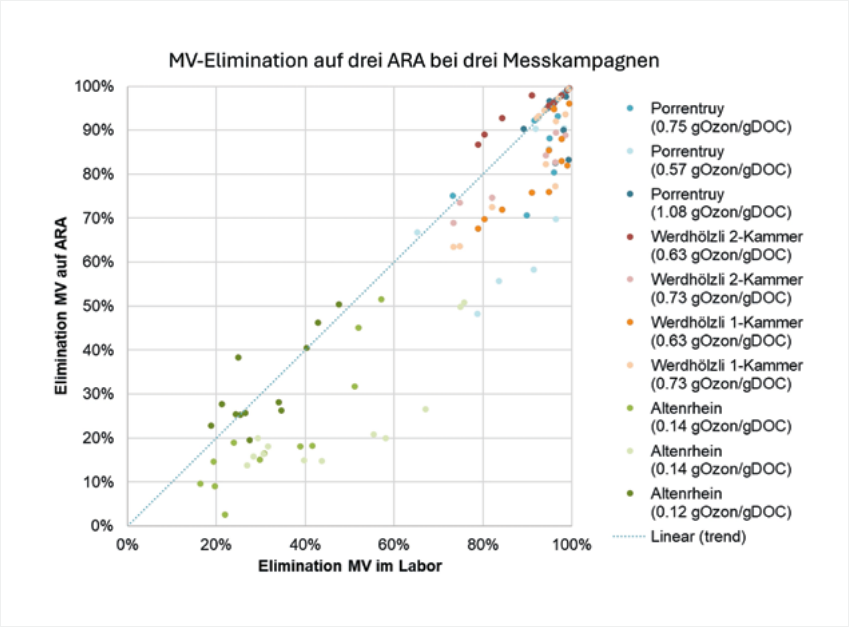

Fig. 3 MV-Elimination im Vergleich zwischen Labor und grosstechnischer Ozonung. Quelle: [9].

Die Ergebnisse variieren allerdings von ARA zu ARA sowie zwischen den drei Messkampagnen. Aus den Laboruntersuchungen lässt sich somit die MV-Elimination im grosstechnischen Massstab abschätzen, doch die Laborwerte liegen in der Regel höher als diejenigen der grosstechnischen Ozonung. Dies ist besonders ausgeprägt bei tiefen Abbauraten *(Fig. 3)*.

BROMATBILDUNG IM LABOR TENDENZIELL ÜBERSCHÄTZT

Bromat wird bei der Ozonung aus Bromid gebildet, hat eine potenziell karzinogene und mutagene Wirkung und wird in der Umwelt (d. h. unter aeroben Bedingungen) nicht mehr abgebaut (13). Die Bromatbildung in Ozonanlagen muss daher minimal sein.

Bei den drei untersuchten ARA schwankten die Bromidkonzentrationen im Zulauf zur Ozonung zwischen 20 und 250 µg/l *(Fig. 4)*. Erfahrungsgemäss bildet sich Bromat ab einer Ozondosis im Bereich von 0,3 bis 0,5 gO_3/gDOC [13]. Auf der ARA Altenrhein, wo die Ozonung mit einer spezifischen Ozondosis von rund 0,1-0,2 gO_3/gDOC betrieben wurde *(Tab. 1)*, war im gereinigten Abwasser nach der Ozonung kein Bromat nachweisbar *(Fig. 4)*. Die Bromatkonzentrationen lagen auch bei den anderen untersuchten ARA unterhalb des Beurteilungswerts von 5 µg/l (gemäss der Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung [4]), trotz der teils erhöhten Bromidkonzentrationen und einer spezifischen Ozondosis zwischen 0,6 und 1,1 gO_3/gDOC *(Fig. 4)*. Im Labor lag die Bromatbildung im Vergleich zu den untersuchten grosstechnischen Ozonanlagen tendenziell höher – teils bis doppelt so hoch. Zudem kam es vor, dass im Labor die Bromatkonzentration über dem Beurteilungswert von 5 µg/l lag (gemäss [4]), was aber bei der grosstechnischen Ozonanlage nicht der Fall war *(Fig. 4)*. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass bei den Laboruntersuchungen im Vergleich zur grosstechnischen Ozonanlage eine höhere Anfangskonzentration an Ozon vorlag, was zu einer höheren O_3/•OH-Radikal-Exposition führte.

KEIN KLARES BILD FÜR NITROSAMINE

Die Nitrosamine bilden eine Stoffgruppe, deren wichtigster Vertreter N-Nitrosodimethylamin (NDMA) ist. Sie haben eine kanzerogene Wirkung und können in der Ozonung aus Vorläufersubstanzen entstehen. In der biologisch aktiven Nachbehandlung (z. B. Sandfiltration) werden Nitrosamine im Gegensatz zu Bromat teilweise oder ganz abgebaut. Im Sinne des Vorsorgeprinzips soll die Nitrosaminbildung in Ozonanlagen grundsätzlich minimal sein.

Die Resultate zu den Nitrosaminen waren nicht abschliessend interpretierbar. Konsistent war jedoch, dass sowohl die biologische Nachbehandlung im Labor als auch jene auf der ARA die in der Ozonung gebildeten Nitrosamine wieder deutlich reduzierten.

Es gab aber Fälle, wo Nitrosamine entweder nur in den im Labor untersuchten Abwasserproben oder nur durch die grosstechnische Ozonanlage erzeugt wurden, nicht aber in beiden Fällen gleichzeitig. In manchen Fällen wurden andere Nitrosamine im Labor gebildet als in der grosstechnischen Ozonanlage.

Es ist anzumerken, dass bei diesen Untersuchungen die gemessenen Nitrosamin-Konzentrationen in einem sehr tiefen Bereich lagen und daher mit einer entsprechenden Messunsicherheit verbunden waren. Die Analyse im Abwasser ist wegen der komplexen Matrix sehr anspruchsvoll. Kommt hinzu, dass die Nitrosamin-Bildungsmechanismen und die relevanten Vorläufersubstanzen noch nicht ausreichend verstanden und bekannt sind. Es ist aber davon auszugehen, dass Nitrosamine nicht aus der Abwassermatrix entstehen, sondern aus entsprechenden Vorläufersubstanzen.

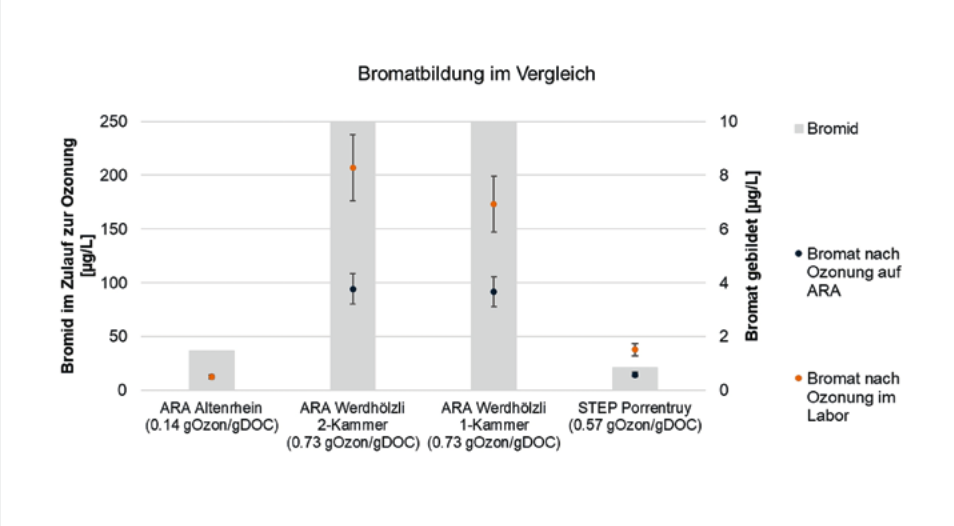

Fig. 4 Bromatbildung im Labor und im grosstechnischen Massstab auf den ARA Altenrhein, Werdhölzli und Porrentruy bei unterschiedlichen Bromidkonzentrationen und spezifischen Ozondosen. Quelle: [9].

OZONABKLÄRUNGEN REPRÄSENTATIV FÜR GROSSTECHNISCHE ANLAGEN

Insgesamt bestätigte diese Studie, dass die Labortests repräsentativ sind für grosstechnische Ozonanlagen. Die Labortests eliminieren die Leitsubstanzen tendenziell besser und bilden tendenziell mehr Bromat. Die Beurteilungswerte bezüglich Bromid und Bromat (gemäss den Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung [4]) enthalten somit einen gewissen Sicherheitsfaktor, was sinnvoll ist, weil die Bromidkonzentrationen im Zulauf der ARA schwanken können. Nitrosamine bleiben weiterhin wichtig, um Auffälligkeiten bei der Abwasserzusammensetzung zu erkennen, und bleiben nicht zuletzt auch aufgrund ihrer Relevanz (kanzerogenes Wirkpotential) in der Beurteilung enthalten.

Weitere Informationen zur Studie enthält der Projektbericht [9].

REPRÄSENTATIVITÄT DER LABORNITRIFIKATION

Die Ozoneignungstests erfolgen mit dem zu behandelnden Abwasser der jeweiligen ARA. Wenn eine ARA jedoch zu einem späteren Zeitpunkt ihre biologische Reinigungsstufe auf eine Nitrifikation ausbaut, ändert sich die Abwasserzusammensetzung. Das bedeutet, dass die heutige Abwasserzusammensetzung nicht repräsentativ ist für die zukünftige Situation. Dies betrifft auch ARA, die selbst nicht nitrifizieren, aber künftig an eine ARA mit Nitrifikation anschliessen. Um diese künftige Situation bereits im Voraus abzubilden und die Ozoneignung zu untersuchen, muss das Abwasser vorgängig im Labor nitrifiziert werden. Die hier präsentierte Studie verglich nun eine Methode, um die Nitrifikation einer ARA im Labor zu simulieren, mit einer grosstechnischen ARA. Der Vergleich zwischen Pilotanlage und Labornitrifikation erfolgte, um zu eruieren, ob für solche Abklärungen die Labornitrifikation ausreicht oder ob eine Pilotierung notwendig ist.

DETAILS ZUR STUDIENDURCHFÜHRUNG

Die Untersuchungen fanden auf der ARA Langmatt (Möriken-Wildegg, Kanton Aargau) statt. Diese ARA verfügt über eine räumlich getrennte Reinigungsstufe zur Kohlenstoffelimination – eine sogenannte Hochlastbiologie – und eine Nitrifikationsstufe – eine sogenannte Schwachlastbiologie. Parallel zur Nitrifikationsstufe behandelte auch eine Pilotanlage im SBR-Betrieb den Ablauf aus der Hochlastbiologie *(Fig. 5)*.

Die Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (Module 3 und 4; *Fig. 1*) erfolgten sowohl mit Abwasserproben des Ablaufs der Hochlastbiologie als auch mit dem Ablauf der Nitrifikationsstufe *(Fig. 5)*. Letztere stellte die Referenz dar im Vergleich zur Labornitrifikation und zur parallel betriebenen Pilotanlage. Die Labornitrifikation erfolgte in zweifacher Ausführung, das heisst mit Belebtschlamm von zwei verschiedenen ARA (ARA Langmatt, ARA Olten), jeweils mit einem Schlammgehalt von 2 gTS/l.

LABORNITRIFIKATION BILDET ARA GUT AB

Wie sich bestätigte, wies die ausgewählte ARA ein für die Ozonung geeignetes Abwasser auf. Die Ergebnisse zur O_3/•OH-Radikal-Exposition *(Fig. 6)*, zum MV-Abbau und zu den Oxidationsnebenprodukten waren im Ablauf der Labornitrifikation vergleichbar mit denjenigen im Ablauf der Pilotanlage wie auch der Nitrifikationsstufe der ARA. Das bedeutet, dass mit der Labornitrifikation behandelte Abwässer für Nitrifikationsstufen auf grosstechnischen ARA repräsentativ sind. Auffällige Resultate, beispielsweise in Bezug auf die O_3-Exposition (zirka einen Faktor 2 oberhalb des Referenzbereichs), lieferte die Abwasserprobe aus der Hochlaststufe der ARA *(Fig. 6)*. Dies könnte auf die erhöhten Konzentrationen an gelösten organischen Stoffen (DOC) von 29 mg/l zurückzuführen sein.

Die Studie ergab, dass die evaluierte Labornitrifikation die grosstechnische ARA gut abbildet und die Abwasserzusammensetzung in Bezug auf die Ozonchemie nicht signifikant verändert. Eine zusätzliche Pilotierung ist deshalb nicht notwendig.

Die Labornitrifikation wird vorgängig zur Ozonabklärung bei Abwässern mit mehr als 10 mgDOC/l, mehr als 0,3 mgNO_2^--N/l oder mit mehr als 2 mgNH_4^+-N/l empfohlen (Werte in Anlehnung an GSchV Anhang 3.1). Erreicht die ARA im Normalbetrieb tiefere Ablaufwerte kann alternativ eine neue Abwasserprobe – mit entsprechend tieferen Konzentrationen – für die Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung verwendet werden.

Weitere Informationen zur Studie enthält der Projektbericht [14].

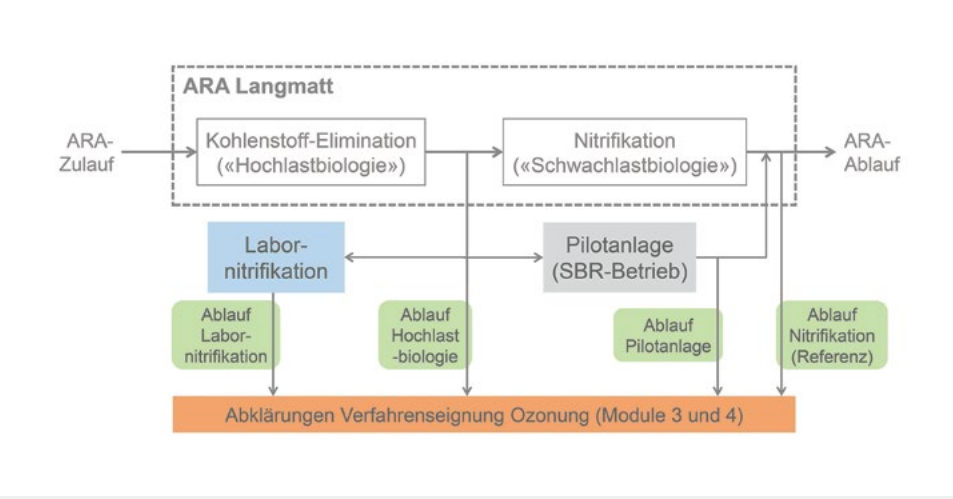

Fig. 5 Übersicht über Versuchsaufbau (grau), Probenahmestellen (grün) und über die durchgeführten Untersuchungen (blau und orange). Quelle: [14], angepasst.

ÜBERWACHUNG DER MUTAGENITÄT BEI OZONANLAGEN

Das Modul 4 der Ozonabklärungen *(Fig. 1)* erfasst mittels *Ames*-, Daphnien- und kombiniertem Grünalgen-Tests mögliche negative Effekte von unbekannten Oxidationsnebenprodukten auf Organismen. Dabei wird primär überprüft, wie sich die Toxizität durch die Behandlung mit Ozon und durch die anschliessende biologische Nachbehandlung verändert. Eine allfällige Zunahme der Toxizität nach der Ozonung muss nach der biologisch aktiven Nachbehandlung wieder eliminiert sein. Insgesamt ist eine Zunahme der Toxizität unerwünscht und zeigt eine Auffälligkeit an. Von einer Ozonung ist dann grundsätzlich abzusehen.

Neuere Erkenntnisse deuten darauf hin, dass Nitritkonzentrationen im Abwasser von zirka 0,3 mgNO_2^--N/l und höher die

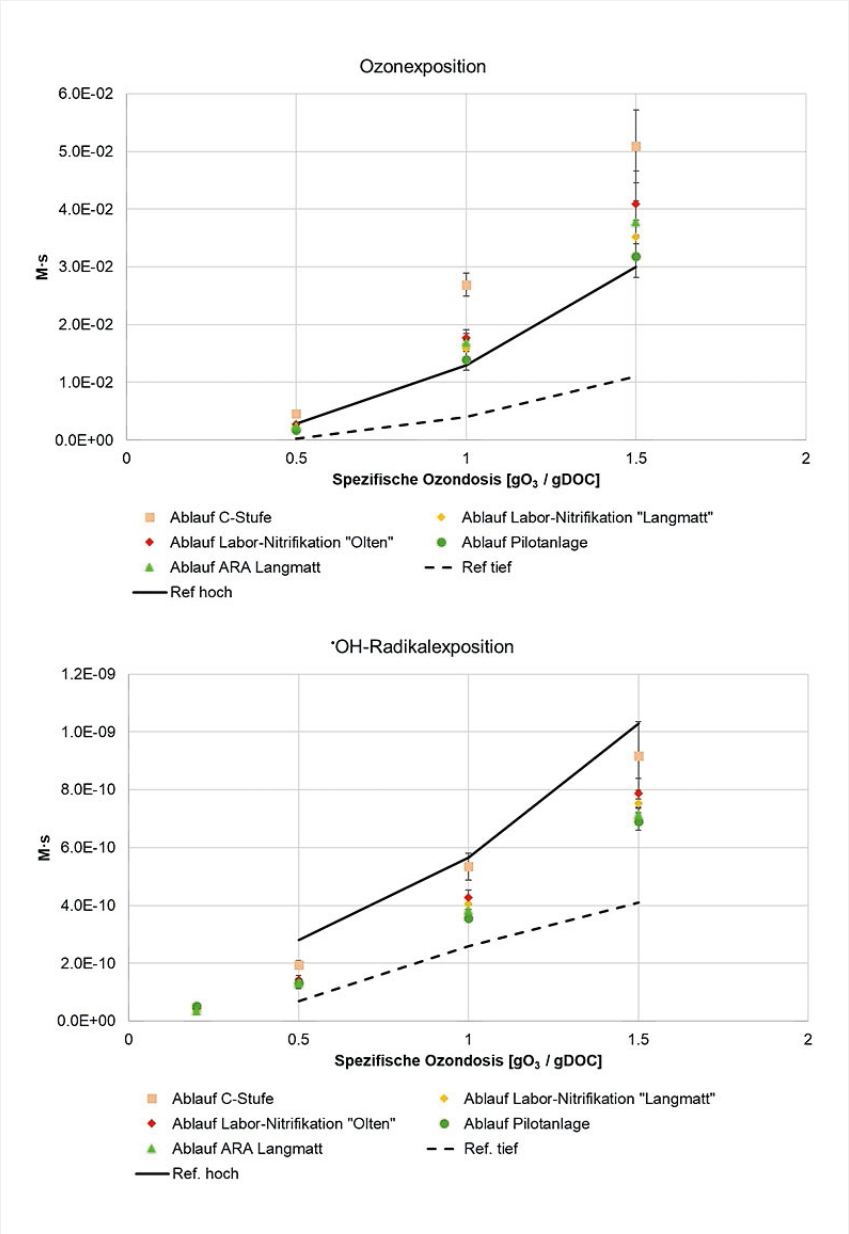

Fig 6 Ozonexposition (oben) und •OH-Radikalexposition (unten) der fünf untersuchten Abwasserproben. Der Ablauf der Hochlaststufe ist bezüglich der Ozonexposition auffällig, weil sie sich deutlich von den anderen Proben unterscheidet und deutlich ausserhalb des Referenzbereichs liegt (zirka einen Faktor 2 oberhalb des Referenzbereichs). Quelle: [14].

Bildung einer Mutagenität in der Ozonung erhöhen können [15] (siehe *Box 2*). Aktuell halten weniger als die Hälfte der Schweizer ARA den Nitrit-Richtwert von 0,3 mgNO_2^--N/l ein [16, 17]. Gemäss dem Überwachungskonzept des VSA [7] sind ökotoxikologische Untersuchungen bei einem konkreten Verdacht durchzuführen, was aber in der Praxis noch zu wenig erfolgt. Die Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen» liess deshalb eine Studie [18] durchführen, um zu erheben, ob Mutagenität im Ablauf von ARA mit einer Ozonbehandlung und erhöhten Nitritkonzentrationen auftritt.

DETAILS ZUR STUDIENDURCHFÜHRUNG

Die vorliegende Studie untersuchte das Abwasser von neun Schweizer ARA mit einer grosstechnischen Ozonanlage. Für jede ARA erfolgten die Analysen mit Abwasser des Zu- und Ablaufs der Ozonung sowie mit Abwasser nach der darauffolgenden biologischen Nachbehandlung. Die Mutagenität wurde mittels *Ames*-Test bestimmt unter Verwendung der etablierten Bakterienstämme TA98 und TA100. Diese kommen bereits heute im Rahmen der Ozonabklärungen zum Einsatz. Zusätzlich erfolgten auch Analysen mit den neueren Stämmen YG1041, YG1042 und YG7108. Diese drei Stämme sind deutlich sensitiver als die beiden TA-Stämme und bilden ein breiteres Substanzspektrum ab [19]. Es wurden sowohl Abwasserproben mit geringen als auch mit erhöhten Nitritkonzentrationen (> 0,3 mgNO_2^--N/l) untersucht.

OZONABKLÄRUNGEN SIND AUSSAGEKRÄFTIG BEZÜGLICH MUTAGENITÄT

Mit einer Ausnahme zeigten alle untersuchten ARA im Zulauf zur Ozonung eine Mutagenität, welche durch die Ozonung reduziert wurde und nach der biologischen Nachbehandlung nicht mehr nachweisbar war (*Fig. 7*). Der TA98-Stamm zeigte in sechs Proben im Zulauf zur Ozonung und vereinzelt auch nach der Ozonung eine Mutagenität an, welche die biologische Nachbehandlung wieder eliminierte. Der TA100-Stamm deutete in keinem der untersuchten Zuläufe von Ozonungen auf eine Mutagenität hin.

Die etablierten TA-Stämme (TA98 und TA100) zeigten in den Abläufen der untersuchten ARA keine Mutagenität. Die Resultate auf den grosstechnischen Anlagen stimmen somit mit den Resultaten der Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (hier nicht gezeigt) überein. Die Untersuchungen bestätigten, dass die Stämme

NITRITWERTE IM AUGE BEHALTEN

Nitritkonzentrationen im gereinigten Abwasser können ab zirka 0,3 mgNO_2^--N/l die Bildung von Mutagenität in der Ozonung erhöhen [15]. Nitrit sollte im Zulauf zur Ozonung deshalb unter dieser Konzentration liegen.

Daher wird empfohlen, künftig die Nitrit-Konzentrationsverläufe im Rahmen der Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung (Modul 2) zu analysieren. In Fällen mit (wiederkehrenden) erhöhten Ablaufkonzentrationen von Nitrit (> 0,3 mgNO_2^--N/l) empfiehlt sich, diese in die Beurteilung miteinzubeziehen. Das heisst, für Modul 3 und 4 ist eine Abwasserprobe mit entsprechend erhöhten Nitritkonzentrationen zu verwenden. Alternativ kann die Abwasserprobe auch mit Nitrit angereichert werden.

Bei der Ozonüberwachung [7] sind zusätzliche Abklärungen bezüglich Mutagenität zu empfehlen, wenn Nitritkonzentrationen von mehr als 0,3 mgNO_2^--N/l wiederholt im Zulauf zur Ozonung auftreten. In einer solchen Situation sollten mittels ARA-Betriebsoptimierungen die Nitritkonzentrationen gesenkt werden.

Box 2

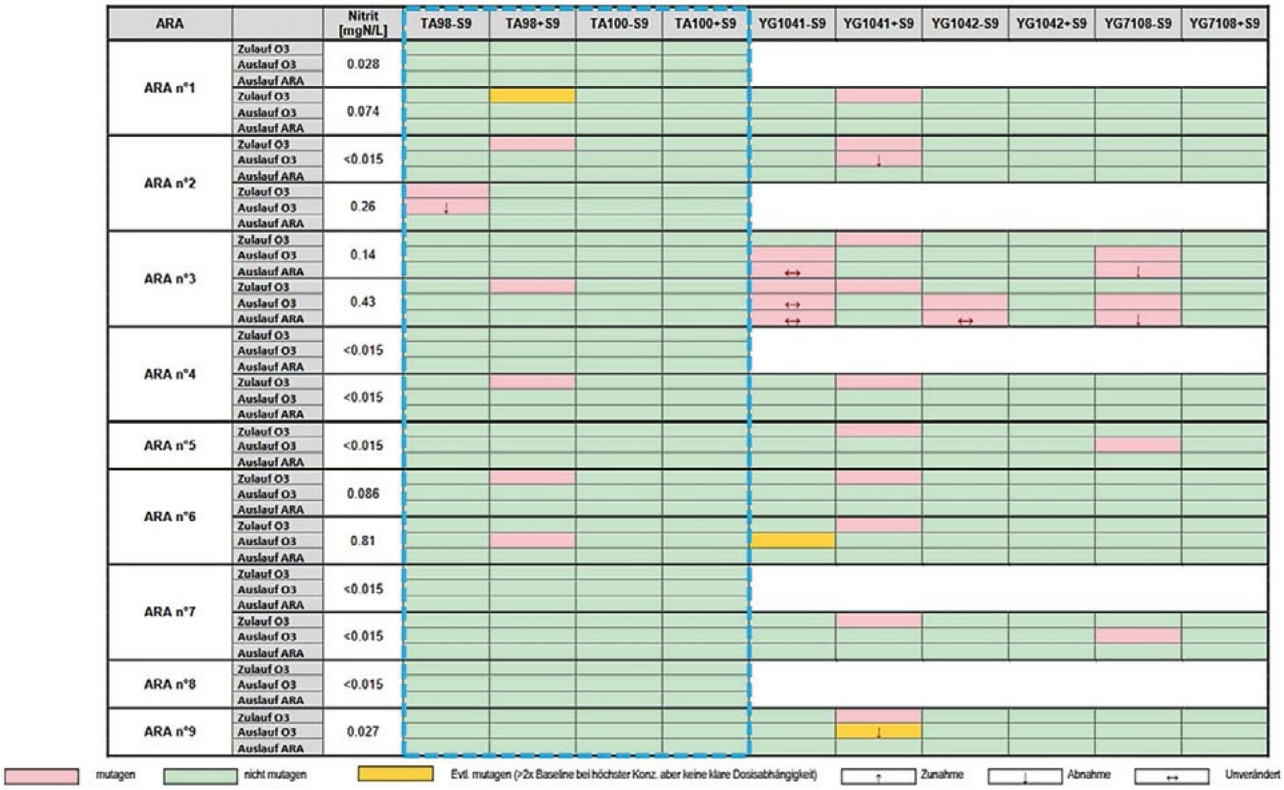

Fig. 7 Übersicht über die Resultate der Ames-Untersuchungen. Ames-Stämme, die bisher in den Abklärungen zur Ozoneignung verwendet wurden, sind blau umrandet. Quelle: [18].

YG1041 und YG1042 sensitiver sind und/oder ein breiteres Substanzspektrum abdecken als die bisher verwendeten Stämme TA98 und TA100: Zeigte der TA98-Stamm eine Mutagenität an, war dies auch beim Stamm YG1041 der Fall. Die Stämme YG1041 und YG1042 wiesen aber in einzelnen weiteren Abwasserproben eine Mutagenität nach, die TA-Stämme jedoch nicht. Auch zeigte der YG7108-Stamm, im Gegensatz zu den TA-Stämmen, im ozonierten Abwasser von drei ARA eine Mutagenität. Die biologische Nachbehandlung baute diese jedoch wieder ab.

Es empfiehlt sich, bei künftigen Ozonabklärungen die drei YG-Stämme (YG1041, YG1042, YG7108) mitzumessen. Sie stellen aber gegenwärtig kein Entscheidungskriterium im Rahmen der Abklärungen zur Ozoneignung dar, weil die Datengrundlage dazu fehlt und sie in der Praxis noch zu wenig etabliert sind. Das Ziel ist daher, die Datengrundlage in den nächsten Jahren zu erweitern. Dazu trägt die Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen» die erhobenen Daten zusammen und wertet sie aus.

Weitere Informationen zur Studie enthält der Projektbericht [18].

BEDEUTUNG FÜR KÜNFTIGE ABKLÄRUNGEN

Die Erkenntnisse aus den oben beschriebenen Studien flossen in die nachfolgenden Dokumente ein:

- SOP: Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon (2017, angepasst 2026; [6]) – Ergänzungen im Dokument gemäss *Tabelle 2*.
- VSA-Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» (2017, angepasst 2026; [4]) – Ergänzungen im Dokument gemäss *Tabelle 3*.
- VSA-Empfehlung «Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet» (2021, angepasst 2026; [7]) – Ergänzungen im Dokument gemäss *Tabelle 4*.

Die entsprechend ergänzten Dokumente sind auf der Webseite der Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen» (*www.micropoll.ch*) verfügbar.

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Aus dem vorliegenden Artikel leiten sich folgende Erkenntnisse ab:

- Es ist essenziell, die Verfahrenseignung einer Ozonung sowohl im Rahmen der Verfahrenswahl als auch im Rahmen der Überwachung zu prüfen, um einen sachgemässen Gewässerschutz sicherzustellen. Das modulartige Vorgehen hat sich bewährt.

Modul	Ergänzungen im Dokument
3	• Methodik zur Durchführung der Labornitrifikation integriert.
3 und 4	• Nitritkompensation für die Ozondosierung bleibt unabhängig von der Labornitrifikation bestehen.
4	• TA100-Stamm ist künftig nicht mehr empfohlen, da er zu wenig sensitiv ist. • Bei den künftigen Abklärungen zur Ozoneignung sollen die drei YG-Stämme (YG1041, YG1042, YG7108) mitgemessen werden. Sie stellen aber gegenwärtig kein Entscheidungskriterium dar.

Tab. 2 Übersicht über die vorgenommenen Ergänzungen in der Arbeitsanweisung (SOP).

Modul	Ergänzungen im Dokument
2	• Nitritkonzentrationen im Zulauf zur geplanten Ozonung analysieren. Der Beurteilungswert beträgt 0,3 mgNO_2^-–N/l.
2 und 3	• Die Beurteilungswerte bezüglich Bromid und Bromat bleiben bestehen. Sie enthalten einen gewissen Sicherheitsfaktor (Laborabklärungen überschätzen die Bromatbildung tendenziell), was sinnvoll ist, weil die Bromidkonzentrationen im Zulauf der ARA schwanken können. • Nitrosamine bleiben in der Beurteilung enthalten, weil sie kanzerogen sind und sowohl die Bildungsmechanismen als auch die Vorläufersubstanzen nicht ausreichend verstanden sind.
3 und 4	• Nitritkompensation für die Ozondosierung bleibt unabhängig von der Labornitrifikation bestehen. Nitrit ist in Fällen mit (wiederkehrenden) erhöhten Ablaufkonzentrationen (>0,3 mgNO_2^-–N/l) in die Beurteilung miteinzubeziehen (gemäss Analysen aus Modul 2). In solchen Fällen ist für Modul 3 und 4 eine Abwasserprobe mit entsprechend erhöhten Nitritkonzentrationen zu verwenden. Alternativ kann die Abwasserprobe auch mit Nitrit angereichert werden.
3 und 4	• Durchführung einer Labornitrifikation bei ARA, welche aktuell noch nicht nitrifizieren, dies aber zukünftig werden, wenn DOC > 10 mg/l oder Nitrit > 0,3 mgN/l oder Ammonium > 2 mgN/l und die ARA künftig stabil tiefere Werte erreicht.
4	• TA100-Stamm ist künftig nicht mehr empfohlen, da er zu wenig sensitiv ist. • Bei den künftigen Abklärungen zur Ozoneignung sollen die drei YG-Stämme (YG1041, YG1042, YG7108) mitgemessen werden. Sie stellen aber gegenwärtig kein Entscheidungskriterium dar.
Interpretation bei Abwässern mit unklarer Eignung	• Bei Abwässern mit einer unklaren Eignung für eine Ozonung, aber der Notwendigkeit zur Ozonung aufgrund Anhang 2 GSchV, ist in jedem Fall nachzuweisen, dass sich bei allen Betriebszuständen der ARA keine problematischen Reaktionsprodukte bilden. Dazu können angepasste Betriebsweisen oder Kombinationen verschiedener Verfahren eingesetzt werden.

Tab. 3 Übersicht über die vorgenommenen Ergänzungen in der Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung».

Modul	Ergänzungen im Dokument
Untersuchungen im Zulauf der Ozonung	• Nitritkonzentrationen im Zulauf zur Ozonung analysieren. Der Beurteilungswert beträgt 0,3 mgNO_2^--N/l. Liegen Nitritkonzentrationen (wiederkehrend) darüber, sind zusätzliche Abklärungen bezüglich Mutagenität empfohlen. • Die Beurteilungswerte bezüglich Bromid und Bromat bleiben bestehen. Sie enthalten einen gewissen Sicherheitsfaktor, was sinnvoll ist, weil die Bromidkonzentrationen im Zulauf der ARA schwanken können. • Nitrosamine bleiben in der Beurteilung enthalten, weil sie kanzerogen sind und sowohl die Bildungsmechanismen als auch die Vorläufersubstanzen nicht ausreichend verstanden sind.
Unbekannte, toxische Nebenprodukte	• TA100-Stamm ist künftig nicht mehr empfohlen, da er zu wenig sensitiv ist. • Die drei YG-Stämme (YG1041, YG1042, YG7108) sollen künftig zur Überwachung der Mutagenität mitgemessen werden. Sie stellen aber gegenwärtig kein Entscheidungskriterium dar.

Tab. 4 Übersicht über die vorgenommenen Ergänzungen in der Empfehlung «Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet».

- Der Vergleich zwischen Labor und grosstechnischen Ozonanlagen ergab, dass die Labortests die Leitsubstanzen tendenziell besser eliminieren und mehr Bromat bilden, aber insgesamt die grosstechnische Ozonanlage gut abbilden. Die Beurteilungswerte bezüglich Bromid und Bromat enthalten somit einen gewissen Sicherheitsfaktor, was sinnvoll ist, weil die Bromidkonzentrationen im Zulauf der ARA schwanken können.
- Die evaluierte Labornitrifikation bildet die grosstechnische ARA gut ab und verändert die Abwasserzusammensetzung in Bezug auf die Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung nicht signifikant. Sie ist vorgängig zur Ozonabklärung bei Abwässern mit mehr als 10 mgDOC/l, mit mehr als 0,3 mgNO_2^--N/l oder mit mehr als 2 mgNH_4^+-N/l empfohlen.
- Im Weiteren bestätigten Untersuchungen bei grosstechnischen Ozonungen, dass in ihrem Ablauf keine Mutagenität auftritt, so wie es die vorgängigen Labortests ergeben hatten. Nitrit kann die Bildung von Mutagenität beeinflussen und sollte daher im Zulauf zur Ozonung unter 0,3 mgNO_2^--N/l liegen. Sind auch nach entsprechenden ARA-Betriebsoptimierungen die Nitritkonzentrationen erhöht, empfehlen sich zusätzliche Abklärungen bezüglich Mutagenität.
- Neuere, sensitivere *Ames*-Stämme sind verfügbar, sollten aber gegenwärtig nicht in die Entscheidungsfindung miteinfliessen, da die Datengrundlage fehlt und sie in der Praxis noch zu wenig etabliert sind. Es wird empfohlen, sie bei künftigen Abklärungen mitzuerfassen, um die Datengrundlage in den nächsten Jahren gezielt zu erweitern.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *Gulde, R. et al. (2024): Arzneimittel in Gewässern – Massnahmen an weiteren ARA notwendig. Aqua & Gas 3/2024: 36–42*

[2] *Wunderlin, P.; Gulde, R.; Bosshard, J. (2024): MV aus dem häuslichen Abwasser entfernen – Erkenntnisse aus sieben Jahren Überprüfung des Reinigungseffekts. Aqua & Gas 1/2024: 46–53*

[3] *Schindler Wildhaber, Y.; Mestankova, H.; von Gunten, U. (2014): Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. Eawag, Dübendorf*

[4] *VSA-Empfehlung (2017, angepasst 2026 – Version 3): Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung*

[5] *Schindler-Wildhaber, Y. et al. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. Water Research: 75: 324–335. DOI: 10.1016/j.watres.2015.02.030*

[6] *Envilab AG (2021, angepasst 2026 – Version 3): Testverfahren zur Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon – Anleitung*

[7] *VSA-Empfehlung (2021, angepasst 2026 – Version*

DANKSAGUNG

Wir danken dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) für die finanzielle Unterstützung und den ARA für ihre Beteiligung an den Untersuchungen. Die inhaltliche Erarbeitung dieses Artikels wurde im Rahmen einer fachlichen Begleitgruppe durchgeführt. Ein grosses Dankeschön gilt folgenden Personen: *Urs von Gunten* und *Adriano Joss* (Eawag), *Saskia Zimmermann-Steffens* (BAFU), *Christian Abegglen* (ERZ), *Michael Mattle* (Holinger AG), *Edith Durisch-Kaiser* und *Christian Götz* (AWEL), *Miriam Langer* (FHNW und Eawag), *Cornelia Kienle* (Oekotoxzentrum), *Sergio Santiago* (Soluval Santiago), *Jonas Margot* (RWB), *Jakob Helbing* (WVZ), *Sebastian Buchinger* (BfG) und *Fabienne Eugster* (VSA).

2): Betrieb von Ozonanlagen auf ARA: Erkennen von kritischen Entwicklungen im Einzugsgebiet

[8] *Grelot, J.; Wunderlin, P.; Bleny, H. (2020): Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung: Erkenntnisse aus mehrjährigen Erfahrungen. Aqua & Gas 10/2020: 48–57*

[9] *Piazzoli, A. et al. (2022): Beurteilung Repräsentativität Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung. Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU). Dübendorf und Zofingen*

[10] *Zietzschmann, F. et al. (2018): TestTools – Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs. Gefördert vom Bundesministerium für Bildung und Forschung*

[11] *Zimmermann, S. et al. (2011): Kinetic assessment and modeling of an ozonation step for full-scale municipal wastewater treatment: Micropollutant oxidation, by-product formation and disinfection. Water Research 45: 605–617*

[12] *Abegglen, C. et al. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser – Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf. Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU) und des Amts für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich (AWEL), in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG*

[13] *Soltermann, F. et al. (2016): Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation. Aqua & Gas 10/2016: 64–71*

[14] *Piazzoli, A.; Christe, S. (2024): Beurteilung der Nitrifikation im Labor bei den Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung. Studie im Auftrag des BAFU. Zofingen*

[15] *Manasfi, T. et al. (eingereicht): Nitrite oxidation during ozonation revisited: Mechanisms of nitration reactions. Environmental Science Technology*

[16] *Fachhochschule Nordwestschweiz (2024): Gesamtbetrachtung Weiterentwicklung Reinigungsleistung ARA – Grundlage zur Umsetzung der Motionen 20.4261 und 20.4262. Bern und Muttenz: FHNW, Institut für Ecopreneurship. Studie im Auftrag des Bundesamts für Umwelt (BAFU)*

[17] *Gulde, R.; Wunderlin, P. (2025): Kurzbericht zu Nitrit im gereinigten Abwasser – Schutz der Gewässer: Der Einleitwert für Nitrit unter der Lupe. VSA, Glattbrugg*

[18] *Piazzoli, A.; Christe, S. (2024): Bestimmung der Mutagenität mittels Ames-Test. Studie im Auftrag des VSA. Dübendorf und Zofingen*

[19] *Buchinger, S. (2022): Use of diagnostic strains in the Ames-test – Background and application. Workshop zu den Ökotoxikologischen Untersuchungen von ozonierten Abwässer: Bundesanstalt für Gewässerkunde*

> SUITE DU RÉSUMÉ

Troisièmement, il a été démontré que l'ozonation à grande échelle n'entraîne pas de mutagénicité, contrairement à ce qu'avaient révélé les tests de laboratoire précédents. Cependant, la teneur en nitrites en entrée d'ozonation doit être inférieure à environ 0,3 mgNO_2^--N/l, sinon la mutagénicité peut quand même augmenter. Si les concentrations de nitrites sont supérieures, elles doivent être réduites en optimisant l'exploitation de la STEP. Dans le cas contraire, il est recommandé de procéder à des analyses supplémentaires concernant la mutagénicité.