

## Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon

ARA REAL

Labormessungen im Zulauf der geplanten  
Ozonung, Ozonabbau, Spurenstoffabbau und  
Oxidationsnebenprodukte und Biotests



Zofingen, im November 2018

Im Auftrag der REAL Abwasser

**ENVILAB AG**

Mühlethalstrasse 25, CH-4800 Zofingen

Telefon +41 (0)62 745 70 50

[www.envilab.ch](http://www.envilab.ch), [info@envilab.ch](mailto:info@envilab.ch)

Version	Datum	Dateiname	Sachbearbeitung	Freigabe
1.0	07.11.2018	Z3049 ARA REAL-Bericht Ozonung M1-4 v1.0 2018	Livia Jost Johanna Otto	Alessandro Piazzoli

# INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	4
	Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser – Strategie der Schweiz	4
2	METHODEN	6
2.1	Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung (Stufe 2)	6
2.2	Konzept und Ablauf der Abklärungen im Labor (Stufe 3)	6
2.3	Biotests (Stufe 4)	9
3	RESULTATE	11
3.1	Messungen im Zulauf zum geplanten Ozonung (Stufe 2)	11
3.2	Abklärungen im Labor (Stufe 3)	13
3.3	Biotests (Stufe 4)	22
4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	24
4.1	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	24
4.2	Einschränkung der Interpretationsgültigkeit	25
5	LITERATURVERZEICHNIS	26

## ANHANG

Anhang 1 Probenahmeprotokolle

Anhang 2 Analysenberichte Z2890 – L09/15 und Z3049 – L01/18, L04/18, L05/18, L09/18, L11/18

Anhang 3 Ergebnisse Algentest (Ökotoxzentrum)

Anhang 4 Ergebnisse AMES-Test (Xenometrix)

Anhang 5 Ergebnisse Daphnien-Test (Soluval Santiago)

## Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser – Strategie der Schweiz

Die allgemeine Strategie des Bundes zur Reduktion von Mikroverunreinigungen in den Gewässern beinhaltet den zielgerichteten Ausbau von Abwasserreinigungsanlagen (ARA) mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe für Mikroverunreinigungen (MV) als zentrales Element.

Als eine geeignete Methode zur Entfernung von MV hat sich neben der Adsorption an Pulveraktivkohle die Ozonung von biologisch gereinigtem Abwasser herausgestellt (Lee, et al., 2013; Abegglen, et al., 2009; Abegglen, et al., 2012; Margot J., 2013).

Um die Eignung der Ozonung für ein spezifisches Abwasser zu untersuchen, hat der VSA in einer Empfehlung eine stufenweise Abklärung vorgeschlagen (Wunderlin, 2017). Dieses Vorgehen ist in Abbildung 1 zusammengefasst.

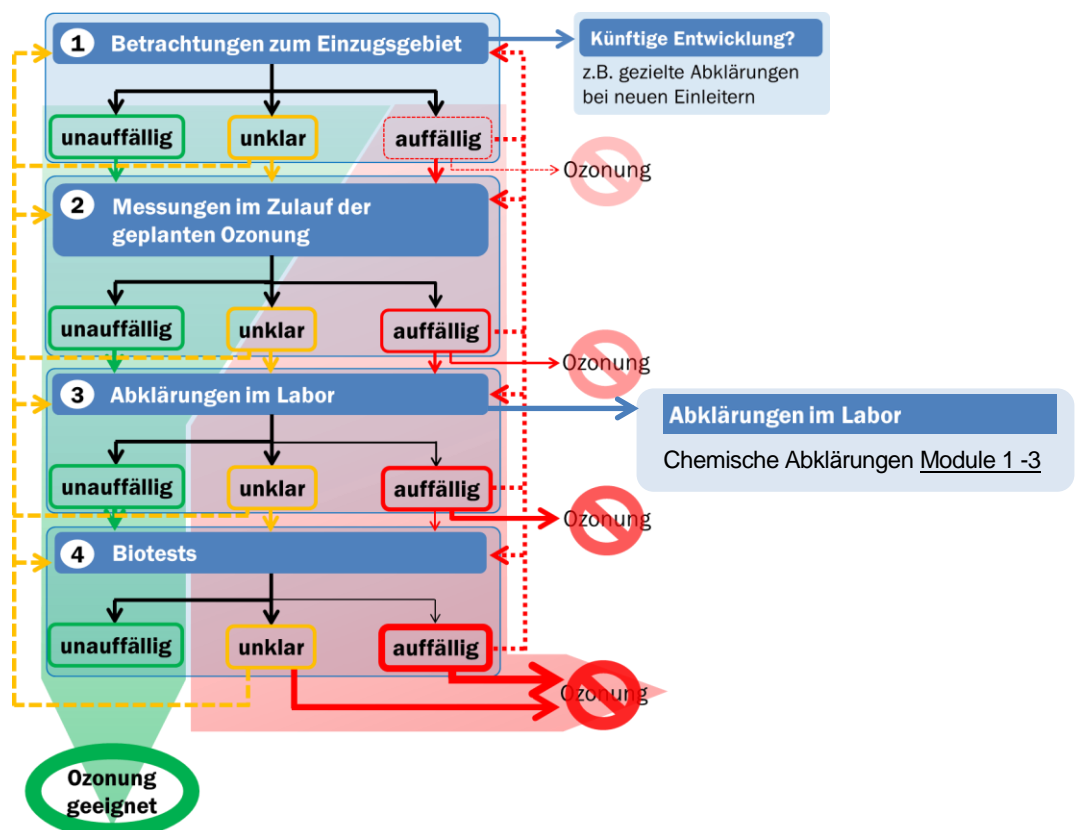


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Ablaufs der Abklärungen. Die gestrichelten Linien deuten an, dass bei unklaren/auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten.

Diese Abklärungen sind ein relevanter Bestandteil des Eignungsnachweises für das vorgesehene technische Verfahren einer Ozonung und für die Bewilligung und die finanzielle Abgeltung durch den Bund obligatorisch. Falls eine Ozonung in Betracht gezogen wird, empfiehlt der VSA deshalb, diese Abklärungen frühzeitig und vollständig durchzuführen.

Der vorliegende Bericht deckt die Stufen 2) bis 4) dieser stufenweisen Abklärung ab.

Zusätzlich zu diesen empfohlenen Untersuchungen wurden für die ARA REAL bereits 2015 Bromid-Messungen in Tagesmischproben analysiert und die Bromatbildungsrate nach der Ozonung mittels einer im Labor rekonstituierten 4-Tage Mischprobe bestimmt. Diese Ergebnisse wurden auch in diesem Bericht implementiert.

## **2 METHODEN**

### **2.1 Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung (Stufe 2)**

Für die Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung kommen die üblichen etablierten Analysemethoden zum Einsatz (IC für Bromid und GC-MS/MS für Nitrosamine). Es werden dabei während drei Monaten (Januar bis April 2018) Wochenmischproben vom Ablauf der Nachklärung untersucht. Der VSA empfiehlt mindestens eine Zeitdauer von 3 Monaten zu untersuchen. Falls grössere Schwankungen der Konzentrationen auftreten, soll der Untersuchungszeitraum auf 6 Monate ausgedehnt werden (Wunderlin, 2017). Bromid wird für jede Wochenmischprobe analysiert, Nitrosamine nur für jeweils eine Wochenmischprobe jedes Monats. Für die ARA REAL wurden bereits 2015 Bromid Messungen in Tagesmischproben durchgeführt.

### **2.2 Konzept und Ablauf der Abklärungen im Labor (Stufe 3)**

Organische Spurenstoffe werden bei der Ozonung von Abwasser über das Ozon direkt und über sekundär gebildete Hydroxyl-Radikale ( $\bullet$ OH-Radikale) oxidiert. Um eine zuverlässige Elimination der Spurenstoffe aus dem Abwasser zu gewährleisten, ist es wichtig, dass

- (1) das Verhalten von Ozon im vorgereinigtem Abwasser und die  $\bullet$ OH-Radikal-Ausbeute voraussagbar sind,
- (2) die Spurenstoffe effizient abgebaut werden (Eliminationsrate gemessen anhand von 12 Leitsubstanzen  $\geq 80\%$ ) und
- (3) keine toxischen Nebenprodukte entstehen.

Um diese Punkte abzuklären, wird das von der Eawag entwickelte modulare Ozon-Testverfahren angewendet (Wunderlin, et al., 2015).

Im vorliegenden Projekt wurde im Labor eine durchflussproportionale Wochenmischprobe der ARA REAL erstellt und untersucht. Für die verschiedenen Untersuchungen kommt eine Ozonungsanlage im Labormassstab zum Einsatz (Abbildung 2). Die Oxidationsprozesse werden im Labor im Gegensatz zur Pilotanlage oder einer grosstechnischen Anlage im Batchverfahren durchgeführt. Unter den vorliegenden Bedingungen kann die Ozondosierung genauer vorgenommen werden als im Pilotmassstab und direkt photometrisch überprüft werden.

In der Regel steigt der pH des Abwassers durch die Lagerung und Filtration um 0.5 – 1 Einheit(en) an. Um die Verhältnisse auf der ARA abzubilden, wurde daher der pH bei der Probenahme festgehalten (Anhang 1) und vor der Ozonung im Labor mittels Säure-Zugabe entsprechend angepasst.

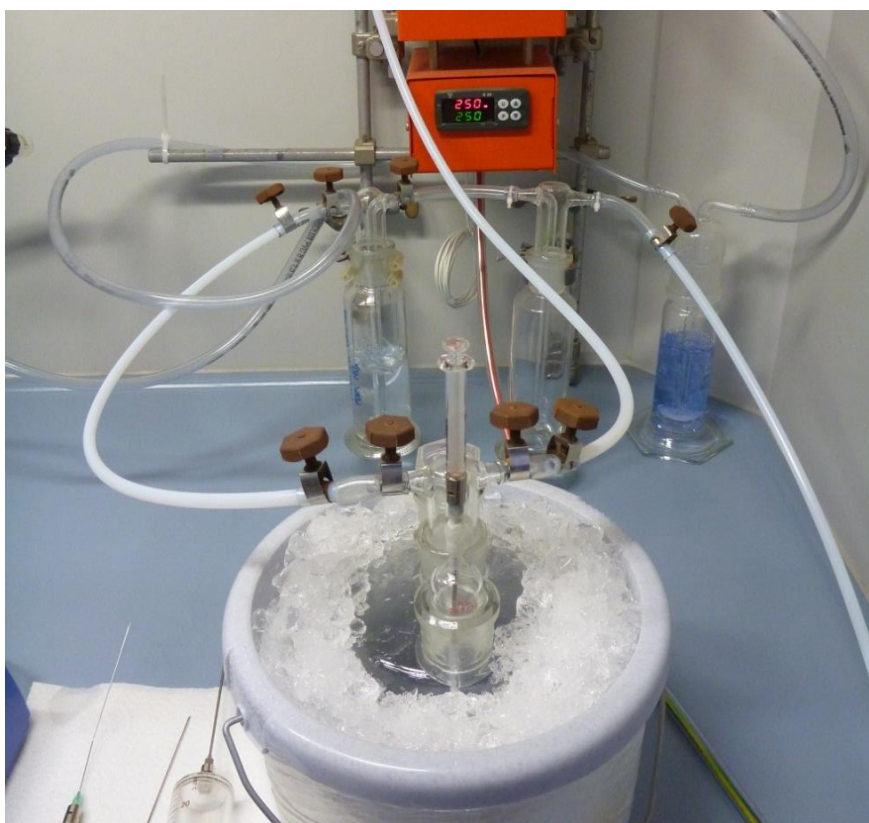


Abbildung 2: Apparatur zur Herstellung der Ozonlösung (Starkwasser) im Kleinmassstab.

### 2.2.1 Ozonzehrung und •OH-Radikalbildung (Modul 1)

Im Modul 1 wurde die untersuchte Abwasserprobe, nach Filtration mittels 0.7 µm Glasfaserfilter, bezüglich verschiedener Parameter charakterisiert (u.a. pH-Wert, DOC, Stickstoffkomponenten). Dann wurde die Ozonzehrung und die •OH-Radikal-Ausbeute bei drei Ozon-Dosierungen (0.5, 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub>/g DOC) bestimmt.

### 2.2.2 Spurenstoffabbau (Modul 2)

Der Spurenstoffabbau für die Ozonung wurde mit zwei verschiedenen Ansätzen überprüft. Einerseits wurde dieser durch eine Stoffpalette von 12 Spurenstoffen (Leit-substanzen nach UVEK), die in der schweizerischen Gewässerschutzgesetzgebung für die Überprüfung des Reinigungseffekts der vierten Reinigungsstufe festgelegt wurden, bestimmt. Andererseits wurde Atrazin der Probe zu gegeben und dessen Abbau bestimmt. In beiden Fällen wird die Abbauleistung als Differenz zwischen der Anfangskonzentration (C<sub>i</sub>) und der Konzentration nach der Ozonung (C<sub>f</sub>) berechnet:

$$\text{Abbauleistung, } \alpha, \text{ in \%} = 100 \times (C_i - C_f) / C_i$$

#### Abbau der bereits enthaltenen MV

Die Stoffauswahl basiert auf der departementalen Verordnung des UVEK vom 03.11.2016 („Überprüfung des Reinigungseffekts von Massnahmen zur Elimination von organischen Spurenstoffen bei Abwasserreinigungsanlagen“) in Anlehnung an die

Gewässerschutzverordnung (GSchV, Stand 01.01.2016). Die Stoffe sind in zwei Kategorien aufgeteilt: Kategorie 1, sehr gut abbaubare Substanzen; Kategorie 2, gut abbaubare Substanzen. Für die Beurteilung der Abbauleistung werden von insgesamt 12 Stoffen mindestens 6 Stoffe für die Beurteilung herangezogen. Das Verhältnis der sehr gut abbaubaren zu den gut abbaubaren Stoffen muss dabei 2:1 betragen. Der Reinigungseffekt von mindestens 80%, welcher in der schweizerischen GSchV gefordert wird, soll gegenüber Rohabwasser, also über die gesamte Kläranlage, bestimmt werden. Die mittlere Abbauleistung dieser Stoffe wurde für die Ozondosen 0.5 g O<sub>3</sub>/g DOC und 1.0 g O<sub>3</sub>/g DOC bestimmt.

### **Atrazinabbau**

Die Probe wurde mit Atrazin aufgestockt und dessen Abbau bei drei verschiedenen Ozondosierungen bestimmt. Atrazin reagiert nur langsam mit Ozon ( $K_{O_3} = 6 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  Clemens von Sonntag, 2012) und wird hauptsächlich durch •OH-Radikale abgebaut ( $K_{\bullet OH} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Clemens von Sonntag, 2012). Die experimentell bestimmte Abbaurate wird dann mit der aus den  $K_{O_3}$  und  $K_{\bullet OH}$  berechneten Abbaurate verglichen. Dieser Vergleich erlaubt es, die Reproduzierbarkeit und die Qualität des Moduls 1 zu überprüfen.

### **2.2.3 Oxidationsnebenprodukte (Modul 3)**

Die toxischen Oxidationsnebenprodukte Bromat und Nitrosamine sind aus vorangegangenen Untersuchungen und diversen Literaturdaten bekannt. In diesem Modul wird die Bildung dieser Produkte bei unterschiedlichen Ozondosen untersucht. Die Bildung der Oxidationsnebenprodukte Bromat und Nitrosamine wird bei drei unterschiedlichen Ozondosierungen (0.5, 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub> / g DOC) gemessen. In der unbehandelten Probe wird neben Bromat und Nitrosaminen auch Bromid gemessen, um die Bromatbildungsrate zu bestimmen. Bromate entstehen aus der Ozonung von Bromid, die Nitrosamine werden aus verschiedene Vorlaufsubstanzen (z.B. tertiäre Amine) mittels Ozonung erzeugt.

Da Nitrosamine biologisch abbaubar sind, wird zusätzlich zu diesen Messungen eine biologische Nachbehandlung des Abwassers nach der Ozonung simuliert. Dies ermöglicht die Abbaubarkeit der entstandenen Nitrosamine zu berücksichtigen. Im Labor wird die biologische Nachbehandlung angelehnt an die DIN Methode zur Bestimmung des BSB<sub>5</sub> (Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) durchgeführt. Dabei wird pro Liter des ozonierten Abwassers jeweils 1 ml des unfiltrierten Nachklärungsabwassers zugegeben, um eine biologische Aktivität im Abwasser zu erhalten. Dieses Abwasser wird bei 24°C für 5 Tage im Dunkeln inkubiert. Nach der Inkubation werden die Proben nochmals mit einem 0.7 µm Glasfaserfilter filtriert.

Bereits 2015 wurde die Bromatbildungsrate bei der ARA REAL genau berechnet. Dafür wurde eine 4-Tagemischprobe mit Ozondosen zwischen 0.2 und 1.2 g O<sub>3</sub> / g DOC, mit jeweils 0.2 g O<sub>3</sub> / g DOC Schritten, behandelt und Bromat sowohl vor als auch nach der Ozonung und Bromid vor der Ozonung bestimmt.



## 2.3 Biotests (Stufe 4)

Mit Biotests können spezifische toxische Wirkungen von unbekannten Substanzen im Abwasser ermittelt werden. Das Ziel dieser Untersuchungen ist zu kontrollieren, ob unbekannte toxische Oxidationsnebenprodukte durch die Ozonung entstehen.

Die folgenden Biotests wurden jeweils von unterschiedlichen Biotest-Labors durchgeführt:

- AMES-Test: Der AMES-Test misst das mutagene Potenzial verschiedener Chemikalien resp. einer Mischung an Chemikalien. Hier werden die häufig verwendeten *Salmonella typhimurium* Stämme TA98 (frameshift mutation) und TA100 (base-pair substitution) angewandt.
- Kombinierter Algentest: In diesem Test werden durch Herbizide verursachte spezifische Auswirkungen auf die Photosynthese der Algen nach 2 und 24 h Expositionszeit erfasst und unspezifische Wirkungen auf das Wachstum der Algen nach 24 h Exposition gemessen. Der Test stellt eine Kombination des Nachweises von Photosynthese- und Wachstumshemmung dar. Die Wachstumshemmung steht für eine unspezifische Toxizität. Die Hemmung der Photosynthese basiert auf der Inhibition des Photosystems II (PSII) und zeigt eine für Herbizide spezifische Toxizität an (Referenz: <http://www.oekotoxzentrum.ch/>).
- Daphnien-Test: Der Daphnientest ist ein Biotest, der hier mit der Wasserflohart *Ceriodaphnia dubia*, durchgeführt wird. Als Resultat wird der Anteil des Abwassers angegeben, bei welchem 20% resp. 50% der Tiere in ihrem Populationswachstum gehemmt werden ( $EC_{20}$ ,  $EC_{50}$ ), verglichen mit einer Kontrollpopulation. Dies bedeutet, dass ein höherer  $EC_{20}$ - oder  $EC_{50}$ -Wert einer besseren Wasserqualität entspricht (da anteilmässig mehr Abwasser benötigt wird, um einen negativen Effekt zu erzeugen).

### 2.3.1 Ozonung der Abwasserprobe

Die untersuchte Abwasserprobe wurde für die Biotests mit einer Ozondosis von 1.0 g  $O_3$  / g DOC behandelt. Eine Ozonstammlösung, welche eine genau definierte Ozonkonzentration enthält, wird dem Abwasser zu dosiert. Die Ozonung wird im Batchverfahren durchgeführt.

### 2.3.2 Simulation der biologischen Nachbehandlung

Für die Ozonung von Abwasser gilt, dass nach einer biologischen Nachbehandlung (z.B. Sandfilter) des ozonierten Wassers keine Erhöhung der Toxizität im Vergleich zur unbehandelten Probe auftreten soll (Abegglen, et al., 2009; Gälli, et al., 2009). Falls die Toxizität nach der weitergehenden Behandlung erhöht wäre, ist dies ein starker Hinweis auf die Bildung von stabilen toxischen Oxidationsnebenprodukten.

Im Labor wird die biologische Nachbehandlung angelehnt an die DIN Methode zur Bestimmung des BSB<sub>5</sub> (Biochemischer Sauerstoffbedarf nach 5 Tagen) durchgeführt. Dabei wird pro Liter des ozonierten Abwassers jeweils 1 ml des unfiltrierten Abwassers zugegeben, um eine biologische Aktivität im Abwasser zu erhalten. Dieses Abwasser wird bei 25°C für 5 Tage im Dunkeln inkubiert. Nach der Inkubation werden die Proben nochmals mit einem 0.7 µm Glasfaserfilter filtriert.

### **2.3.3 Festphasenextraktion für Biotests**

Für zwei Biotests (AMES- und kombinierter Algentest) werden die Proben durch die ENVILAB AG mittels Festphasenextraktion (SPE) aufkonzentriert. Dazu wird pro Probe und Biotest 500 ml des Abwassers mittels SPE mit Waters Oasis® HLB Kartuschen auf 1 ml (kombinierter Algentest) und 0.5 ml (AMES-Test) Extrakt aufkonzentriert. Diese Anreicherung entspricht einem Faktor von 500 resp. 1000.

## 3 RESULTATE

### 3.1 Messungen im Zulauf zum geplanten Ozonung (Stufe 2)

#### 3.1.1 Bromid Messungen

Insgesamt wurden 12 Wochenmischproben untersucht, was einem Zeitraum von etwa 3 Monaten entspricht. In der Abbildung 3 sind die Bromidkonzentrationen von Januar bis April 2018 abgebildet. Im untersuchten Zeitraum lagen die Bromidkonzentrationen im Mittel bei ca. 42  $\mu\text{g Br}^-/\text{L}$ , also im unauffälligen Bereich von unter 100  $\mu\text{g/L}$ . Auf der ARA REAL sind die Bromid Konzentrationen während der untersuchten Periode relativ konstant geblieben, was auf einen geringen Bromidrelevanten industriellen Einfluss zurückzuführen ist.

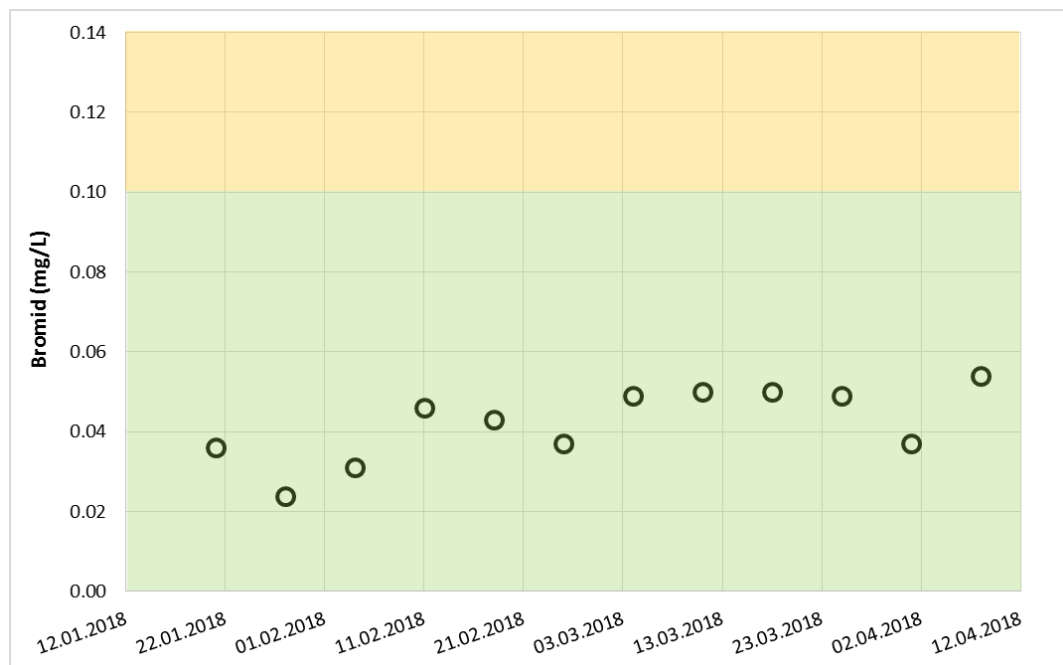


Abbildung 3: Bromidmessungen in Wochenmischproben von Januar bis April 2018. Der Bereich <100  $\mu\text{g/L}$  (unauffällig) ist in grün und über 100 (bis 400  $\mu\text{g/L}$ , unklar) gelb markiert.

Bereits im Jahr 2015 wurden Bromiduntersuchungen im Abwasser der ARA REAL durchgeführt. Auch dort waren alle Bromidmessungen im unauffälligen Bereich unter 100  $\mu\text{g/L}$ . Der Mittelwert lag bei 44  $\mu\text{g/L}$  (Abbildung 4).

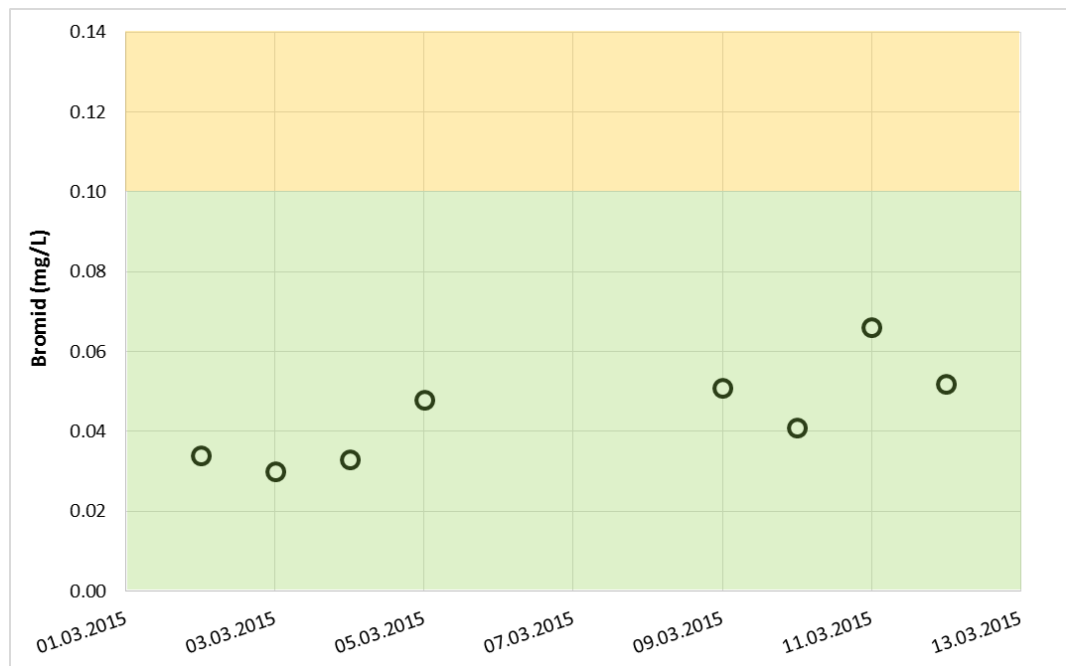


Abbildung 4 Bromidmessungen in Tagesmischproben von März 2015. Der Bereich <100 µg/L (unauffällig) ist in grün und über 100 (bis 400 µg/L, unklar) gelb markiert.

### 3.1.2 Nitrosamine Messungen

Die Nitrosamine wurden jeweils einmal im Monat in einer Wochenmischprobe quantifiziert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 1 dargestellt. Bereits ohne Ozonung sind Nitrosamine im Abwasser nachweisbar. In einer Studie der Eawag wurden Nitrosamine auf schweizerischen ARA vor und nach der biologischen Behandlung gemessen. In dieser Studie konnten Konzentrationen für NDMA von 1 bis 89 ng/L und zwischen 4 und 31 ng/L für NMOR im Vorklärbecken (VKB) nachgewiesen werden. Im Nachklärbecken (NKB) waren diese Nitrosamine bis zu 70% (NDMA) und 40% (NMOR) abgebaut (Krauss, 2009). Bei der ARA REAL wurde zweimal NMOR mit einer Konzentration von ca. 30 ng/L detektiert. Dies deutet auf die Präsenz von Industrien im ARA Einzugsgebiet hin, welche NMOR emittieren. Im Fall einer Ozonung könnten weitere Nitrosamine erzeugt werden.

**Tabelle 1: Konzentrationen der verschiedenen Nitrosamine im Ablauf des Nachklärbeckens der ARA REAL.**

Parameter	Proben		
	Nr. 0718 Januar 2018	Nr. 1338 Februar 2018	Nr. 1894 März 2018
NDBA (n-Nitroso-dibutylamin)	<	<	<
NDEA (n-Nitroso-diethylamin)	<	<	<
NDIBA (n-Nitroso-di-isobutylamin)	<	<	<
NDMA (n-Nitroso-dimethylamin)	0.009 µg/L	0.006 µg/L	<
NDPA (n-Nitroso-dipropylamin)	<	<	<
NMEA (n-Nitroso-methylethylamin)	<	<	<
NMOR (n-Nitroso-morpholin)	0.008 µg/L	0.027 µg/L	0.029 µg/L
NPIP (n-Nitroso-piperidin)	<	<	<
NPYR (n-Nitroso-pyrrolidin)	<	<	<

## 3.2 Abklärungen im Labor (Stufe 3)

### 3.2.1 Untersuchte Proben und Abwasserparameter

Für die Untersuchung wurde eine 6-Tagesmischprobe vom Ablauf des Nachklärbeckens der ARA REAL verwendet. Im Beprobungszeitraum bewegte sich die Zulaufmenge der ARA REAL um 66'740 m<sup>3</sup>/Tag. Die gemessenen pH-Werte bei der Probenahme im Ablauf NKB lagen im Durchschnitt bei 7.3 (Anhang 1). Die im Weiteren verwendeten Probennummern und Probenbezeichnungen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

**Tabelle 2: Bezeichnungen und Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Proben.**

Probennummer	Abwasser aus	Probenahmedatum	Ozonung	Nachbehandlung
4175	Ablauf NKB ARA REAL	Mischprobe vom 02.-10.07.2018	-	-
4175-0.5	"	-	0.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	-
4175-1.0	"	-	1.0 g O <sub>3</sub> / g DOC	
4175-1.5	"	-	1.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	
4175-0.5-B	"	-	0.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	Simulation einer biologischen Nachbehandlung nach Ozonung
4175-1.0-B	"	-	1.0 g O <sub>3</sub> / g DOC	
4175-1.5-B	"	-	1.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	

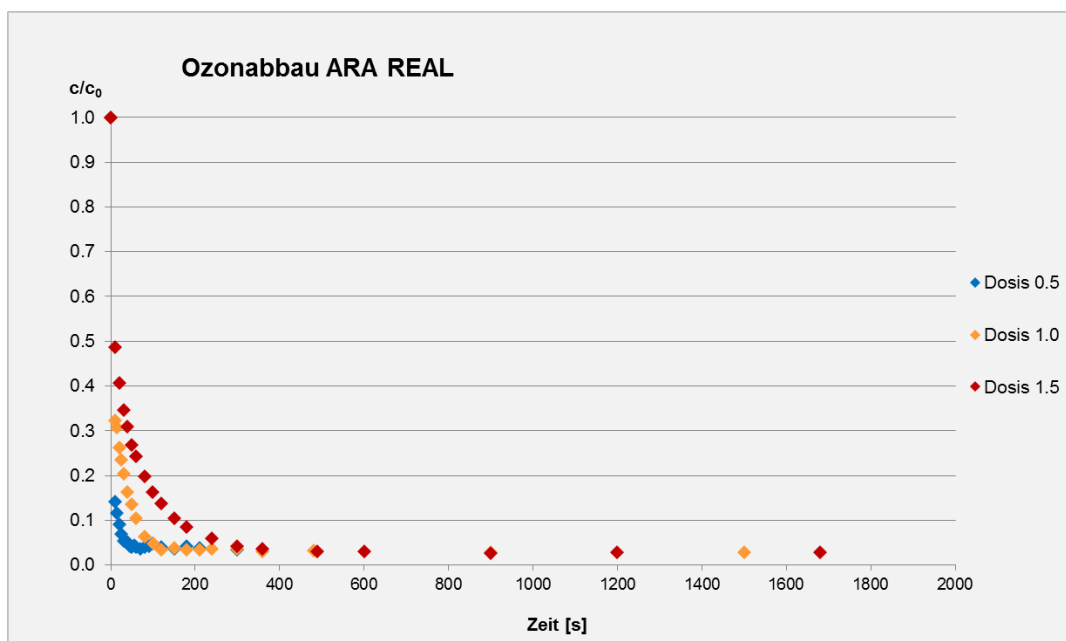
Die allgemeinen und organischen Parameter sowie die Stickstoffspezies und Ionen der untersuchten Proben sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Das für die Untersuchungen verwendete Abwasser (Probe Nr. 4175) wies einen DOC von 5.8 mg C/L auf.

**Tabelle 3: Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung der Probe Nr. 4175 (Abwasser Ablauf NKB ARA REAL).**

Parameter	4175	Bestimmungsgrenze	Einheit
pH-Wert	8.15	1 bzw. 14	-
pH-Wert (nach HCl zugabe)	7.23		
Leitfähigkeit (25°C)	673	1	µS/cm
DOC	5.8	0.1	mg C/L
Ammonium-N	0.03	0.03	mg N/L
Nitrit-N	0.03	0.03	mg N/L
Nitrat-N	5.2	0.01	mg N/L
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	7.7	5	mg N/L
Bromid	0.064	0.01	mg Br/L
Chlorid	61	0.1	mg Cl/L
Fluorid	<0.1	0.1	mg F/L
Bromat	<0.001	0.001	mg BrO <sub>3</sub> /L

### 3.2.2 Ozonzehrung

Die Ozonexposition wurde in der Probe 4175 für die Dosen 0.5, 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub> / g DOC bestimmt. Die Ozonabbaukurven sind in Abbildung 5 dargestellt. Dieses Kinetik-Experiment wurde zweimal durchgeführt, um die Ergebnisse des erstens Experiments zu überprüfen. Bei dem zweiten Versuch wurde ein DOC von 5.6 mg/L gemessen (Tabelle 4).



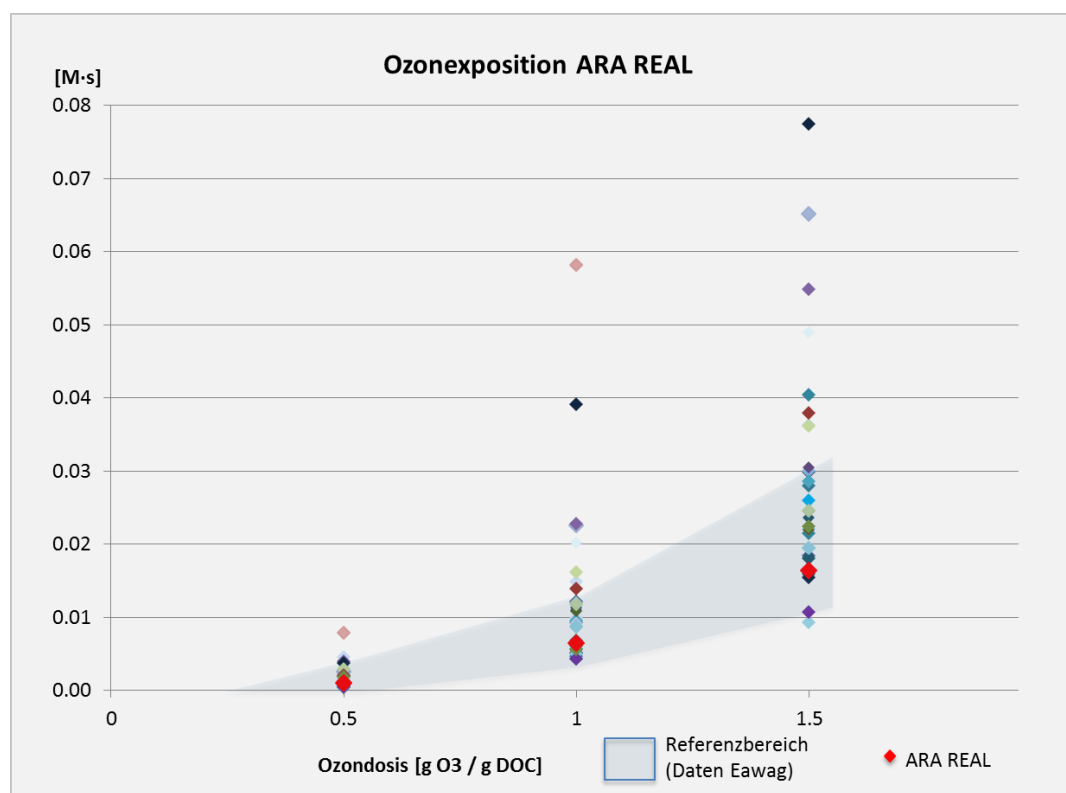
**Abbildung 5: Ozonabbaukurven für die drei Ozondosen 0.5, 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub> / g DOC.**

Die Ozonexposition wurde per Integration der Abbaukurven ermittelt. Die Werte für die Ozonexposition sind in der untenstehenden Tabelle 4 zusammengefasst. Im Weiteren sind die Ozonkonzentrationen im Batchreaktor und die Ozondosierungen pro m<sup>3</sup> Abwasser angegeben.

**Tabelle 4: Ozonexposition in Mol-Sekunden und Ozondosierung pro m<sup>3</sup> Abwasser bei den verwendeten auf den DOC bezogenen Ozondosen (Probe 4175, DOC von 5.6 mg/L).**

Parameter	Ozonkonzentration im Batch (Experiment) (g/m <sup>3</sup> )	Verdünnungsfaktor	Ozondosis (gesamt) in Bezug auf Abwasser (g/m <sup>3</sup> )	Ozondosis zur Elimination von Nitrit (g/m <sup>3</sup> )	Ozondosis bezogen auf den DOC (g/m <sup>3</sup> )	Ozonexposition (mol·s)
Ozondosis 0.5	2.70	1.07	<b>2.89</b>	0.09	<b>2.80</b>	0.0011
Ozondosis 1.0	4.99	1.14	<b>5.69</b>	0.09	<b>5.60</b>	0.0065
Ozondosis 1.5	7.02	1.21	<b>8.49</b>	0.09	<b>8.40</b>	0.0165

Bei der untersuchten Probe liegt die Ozonexposition der ARA REAL bei allen Ozondosen im unteren Referenzbereich der Eawag-Daten (Abbildung 6). Das bedeutet, dass das Ozon im Abwasser im Vergleich zu anderen ARAs eher weniger stabil ist und dass das Abwasser dementsprechend eher weniger lang dem Ozon ausgesetzt ist. Da die Daten trotz allem im Referenzbereich liegen, wird die Ozonexposition als unauffällig beurteilt.



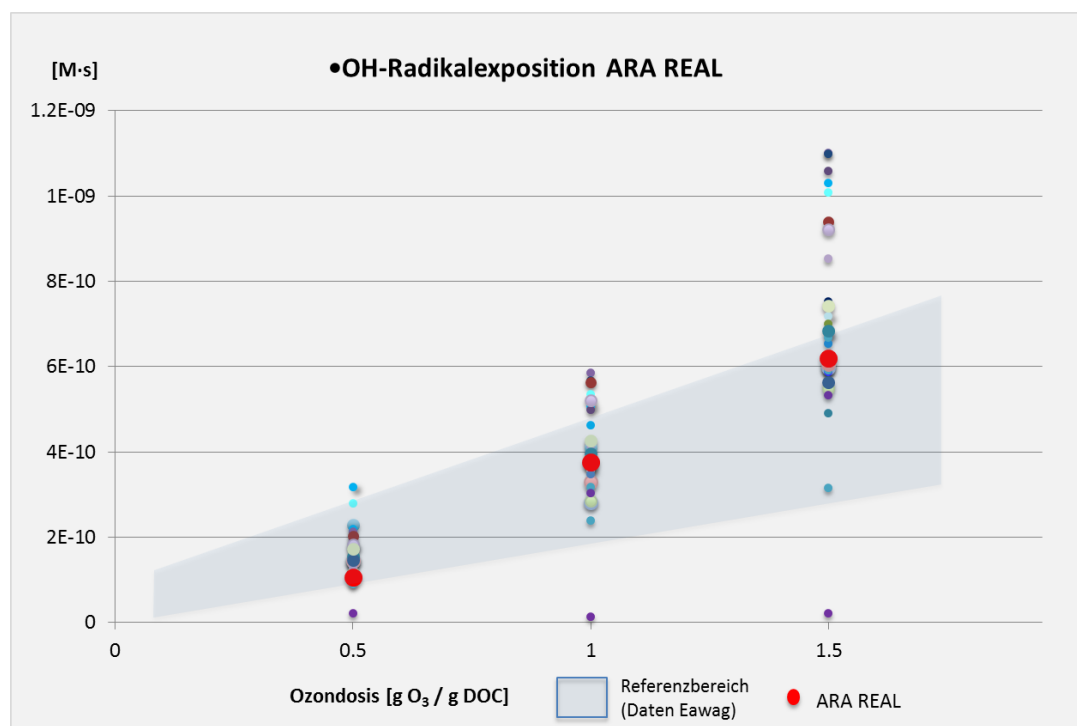
**Abbildung 6: Ozonexposition der ARA REAL im Vergleich mit Abwässern aus anderen Schweizer ARA.**

### 3.2.3 •OH-Radikalbildung

Die •OH -Radikalbildung wurde indirekt über den Abbau von para-Chlorbenzoesäure (pCBA) bestimmt. pCBA wird nicht von Ozon direkt abgebaut, wohl aber von den bei der Ozonung entstehenden •OH-Radikalen ( $K_{O_3} = <1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $K_{OH} = 5.0 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ , Clemens von Sonntag, 2012). In der untenstehenden Tabelle 5 ist die prozentuale Abnahme von pCBA, sowie die daraus berechnete •OH-Radikalexposition in Mol-Sekunde aufgeführt. Die •OH-Radikalexpositionen liegen für alle Ozondosen im Referenzbereich der Eawag, für die Ozondosis 0.5 g O<sub>3</sub> / g DOC im unteren Referenzbereich und für 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub> / g DOC im oberen Referenzbereich (Abbildung 7). Da sich alle Messwerte im Referenzbereich befinden, wird die •OH - Radikalbildung ebenfalls als unauffällig beurteilt werden.

**Tabelle 5: Abbau von pCBA in % und •OH-Radikalexposition in Mol-Sekunden bei drei Ozondosen für die Probe 4175.**

Parameter	Probe 4175	
	Abbau von pCBA [%]	•OH-Radikalexposition [mol·s]
Ozondosis 0.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	41.6	$1.07 \cdot 10^{-10}$
Ozondosis 1.0 g O <sub>3</sub> / g DOC	84.8	$3.76 \cdot 10^{-10}$
Ozondosis 1.5 g O <sub>3</sub> / g DOC	95.5	$6.20 \cdot 10^{-9}$



**Abbildung 7: •OH-Radikalexposition im Vergleich zu anderen Abwässern.**



### 3.2.4 Abbau von Spurenstoffen

#### Atrazinabbau

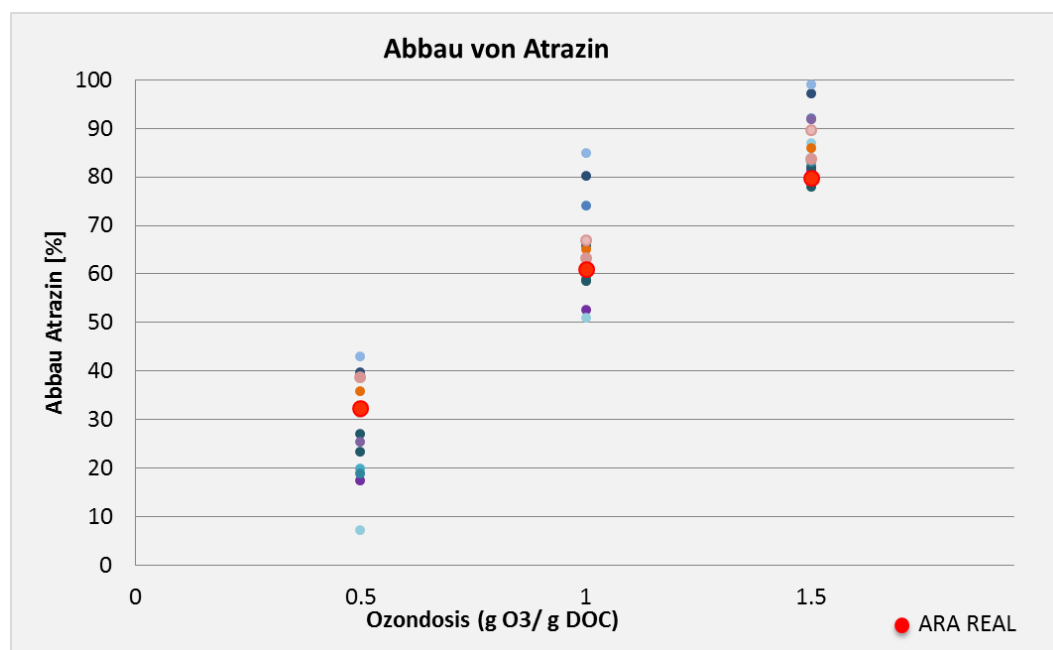
Atrazin wird ebenso wie pCBA vorwiegend über den  $\bullet\text{OH}$ -Radikalweg abgebaut. Der berechnete und der experimentell bestimmte Abbau von Atrazin bei verschiedenen Ozondosen sind in der Tabelle 6 wiedergegeben. Die theoretisch aus dem Abbau von pCBA berechnete Atrazinabbaurate stimmt für die Ozondosen 1.0 und 1.5 g  $\text{O}_3$  / g DOC sehr gut mit der experimentell bestimmten Rate überein. Bei der Ozondosis von 0.5 g  $\text{O}_3$  / g DOC ist der experimentelle Abbau hingegen leicht schneller als der theoretisch berechnete (Tabelle 6).

**Tabelle 6: Theoretisch und experimentell bestimmte Abbauraten von Atrazin.**

Parameter	Atrazinabbau experimentell [%]	Atrazinabbau theoretisch [%]	Abweichung Atrazinabbau theoretisch vs. experimentell [%]
Ozondosis 0.5 g $\text{O}_3$ / g DOC	30.1	24.0	+6.1
Ozondosis 1.0 g $\text{O}_3$ / g DOC	59.5	62.4	-2.9
Ozondosis 1.5 g $\text{O}_3$ / g DOC	78.9	80.8	-1.9

Im Vergleich mit dem Atrazinabbau in anderen ARA zeigt sich, dass der Atrazinabbau in der ARA REAL für eine Ozondosis von 0.5 g  $\text{O}_3$  / g DOC im mittleren bis oberen Bereich der bisher untersuchten ARA liegt und für die Ozondosen 1.0 und 1.5 g  $\text{O}_3$  / g DOC im mittleren bis unteren Bereich (Abbildung 8). Dies deckt sich mit dem Befund, dass das Ozon im Abwasser der ARA REAL im Vergleich mit anderen ARA etwas weniger lang stabil ist (siehe Kap. 3.2.2).

Da der Abbau von Atrazin sich mit dem Abbau von pCBA deckt und ähnlich im Vergleich mit anderen ARA ist, wird das Abwasser auch bezüglich Atrazinabbau als unbedenklich eingestuft.



**Abbildung 8: Vergleich des Atrazinabbaus mit dem Abbau anderer ARAs.**

## Abbau der 12 gesetzlich vorgeschriebenen Substanzen

Der Abbau der 12 Spurenstoffe gem. Verordnung des UVEK (Leitsubstanzen) wurde bei zwei verschiedenen Ozondosen (0.5 und 1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC) bestimmt. In der Tabelle 7 sind die gemessenen Stoffe und die resultierenden Konzentrationen angegeben.

**Tabelle 7: Gemessene Konzentrationen von Spurenstoffen bei verschiedenen Ozondosen im Abwasser der ARA REAL (<: unter Bestimmungsgrenze).**

Parameter	4175	4175-0.5	4175-1.0	Best.-grenze <sup>A</sup>	Einheit
<b>Kategorie 1</b>					
Amisulprid	0.19	<	<	0.01	µg/L
Carbamazepin	0.32	<	<	0.01	µg/L
Citalopram	0.14	<	<	0.01	µg/L
Clarithromycin	0.16	<	<	0.01	µg/L
Diclofenac	2.12	<	<	0.01-0.05*	µg/L
Hydrochlorothiazid	1.35	<	<	0.01-0.1*	µg/L
Metoprolol	0.48	0.04	<	0.01-0.05*	µg/L
Venlafaxin	0.39	<	<	0.01	µg/L
<b>Kategorie 2</b>					
Benzotriazol	14.5	4.52	0.36	0.05-0.3*	µg/L
Candesartan	0.59	0.11	<	0.01-0.05*	µg/L
Irbesartan	0.82	0.23	0.03	0.01	µg/L
Methylbenzotriazol	3.60	0.59	<	0.06	µg/L

\* Bestimmungsgrenze ist abhängig von der Matrix

<sup>A</sup> Bestimmungsgrenze variiert abhängig vom Verdünnungsfaktor durch Zugabe von Ozon-Starkwasser

Aus den für die ARA REAL erhobenen Messdaten (Tabelle 7) konnten alle 12 Stoffe ausgewertet werden. Der für diese Stoffe gemessene Reinigungseffekt gegenüber dem Ablauf NKB mit den zwei untersuchten Ozondosen ist in Abbildung 9 dargestellt.

Im Laborversuch wurde für die hier untersuchte Abwasserprobe der ARA REAL (Ablauf NKB) bei einer Ozondosis von 0.5 g O<sub>3</sub> / g DOC ein durchschnittlicher Spurenstoffabbau (arithmetisches Mittel) von >88% erreicht, bei einer Ozondosis von 1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC sogar einer von >96%. Es ist zu beachten, dass diese Abbauraten nicht der über die gesamte Kläranlage entsprechen. Der Abbau der Spurenstoffe gegenüber Rohabwasser (d.h. über die gesamte Kläranlage) ist tendenziell höher als der gegenüber Abwasser des NKB, da der biologische Abbau der einzelnen Stoffe, welcher je nach Substanz bis zu ca. 40% betragen kann, hinzukommt. Die Abbauraten der Batchversuche liegen jedoch aufgrund der langen Ozonaufenthaltszeit und einer optimalen Eintragung des Ozons eher höher als die Abbauraten auf grosstechnischen Anlagen.

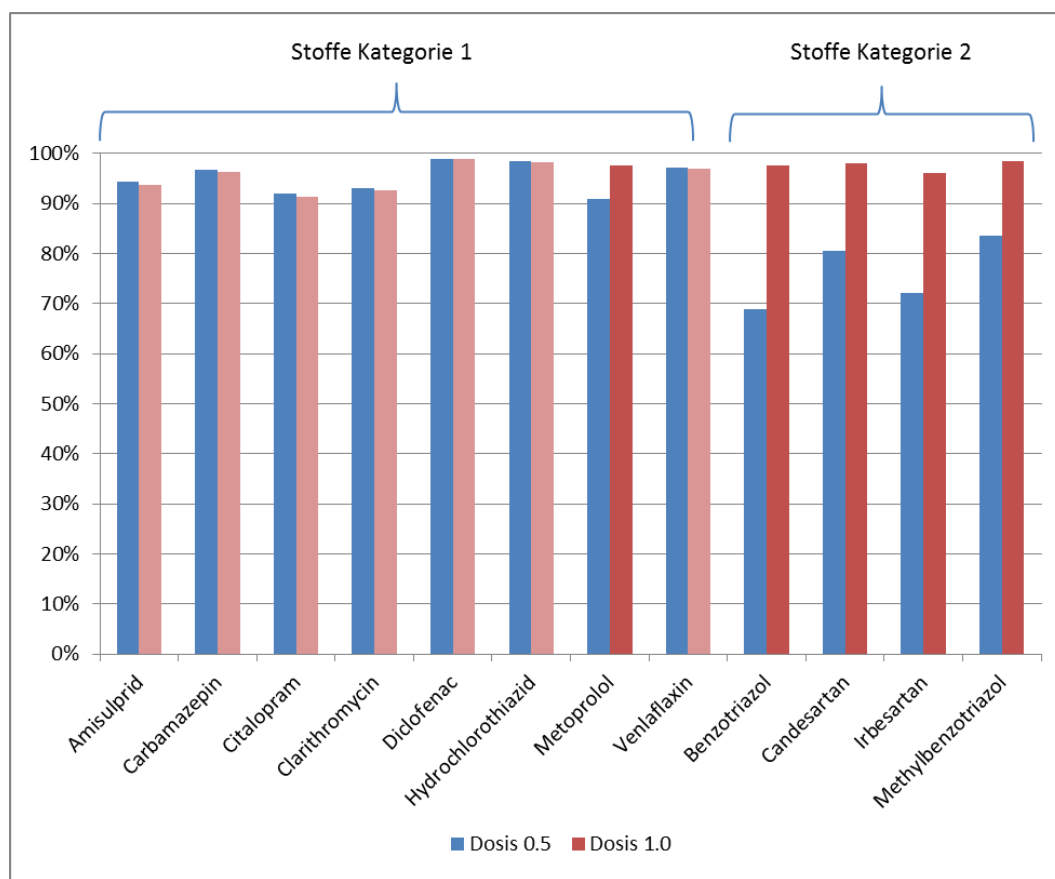


Abbildung 9: Abbauleistung der Ozonung bei den Dosen 0.5 und 1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC in Batch-Versuchen mit Abwasser der ARA REAL. Die Abbauraten bei der Dosis 1.0 sind hellrot eingefärbt, wenn aufgrund der Verdünnung der Probe mit Ozon-Starkwasser tiefere Eliminationsraten gemessen wurden als bei der Dosis 0.5.

### 3.2.5 Oxidationsnebenprodukte

#### Bromatbildung bei der Ozonung

In Tabelle 8 sind die Bromidkonzentration der unbehandelten Probe 4175, das Oxidationsnebenprodukt Bromat bei allen Proben, sowie die Bromatbildungsrate bei den unterschiedlichen Ozondosen angegeben.

Tabelle 8: Gemessene Bromid- und Bromatkonzentrationen.

Parameter	4175	4175-0.5	4175-1.0	4175-1.5
Bromid [mg Br/L]	0.064	-	-	-
Bromat [mg BrO <sub>3</sub> /L]	<0.001	<0.001	0.002	0.008
Bromatbildungsrate (in mol%)	-	-	1.7%	7.9%

Das unbehandelte Abwasser weist wie zu erwarten kein Bromat auf. Auch durch die tiefste Ozondosis von 0.5 g O<sub>3</sub> / g DOC konnte Bromat nicht über der Bestimmungsgrenze nachgewiesen werden. Erst mit steigender Ozondosis wird nachweislich Bromat gebildet. Die Bromat Messwerte liegen dann immer noch weit unter dem Indika-

torwert EQS-Wert (Environmental Quality Standard) von 50 µg/L für Oberflächengewässer, welcher vom Ökotoxzentrum vorgeschlagen wurde (Ökotoxzentrum, 2016). Die Bromatbildungsrate liegt im tiefen Bereich und steigt wie zu erwarten mit den applizierten Ozondosen. Im Vergleich mit anderen ARAs sind die Bromatbildungsrate tief und unbedenklich.

Bereits 2015 wurde die Bromatbildungsrate im Abwasser der ARA REAL bestimmt (Analysebericht Z2890 – L09/15). Dabei wurde eine 4-Tagesmischprobe mit 6 verschiedenen Ozondosen behandelt (0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0 und 1.2 g O<sub>3</sub> / g DOC). Die Tabelle 9 fasst die Resultate der damaligen Analyse zusammen. Es wurde erst ab einer Ozonkonzentration von 1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC nachweislich Bromat gebildet, was mit den aktuellsten Tests (2018) gut übereinstimmt. Die Bromatbildungsrate von 2015 sind höher als jene aus dem Jahr 2018. Selbst mit diesen Bromatbildungsrate liegt die Bromatkonzentration immer noch weit unterhalb des EQS und sogar unter dem Trinkwasser Toleranzwert von 10 µg/L. Die Bromatbildungsrate von 2015 liegen in einem Rahmen, welcher auch in anderen Schweizer ARA bestimmt wurde.

**Tabelle 9: Gemessene Bromid- und Bromatkonzentrationen bei feinstufiger Untersuchung im Jahr 2015. Die Probe Nr. 0947 (2015) wies einen Bromidgehalt von 44 µg/L und ein DOC von 5.1 mg/L auf und enthielt kein Bromat vor der Ozonung.**

Parameter	0947-0.2 (2015)	0947-0.4 (2015)	0947-0.6 (2015)	0947-0.8 (2015)	0947-1.0 (2015)	0947-1.2 (2015)
Bromid [mg Br/L]	nb	nb	nb	0.043	0.042	0.043
Bromat [mg BrO <sub>3</sub> /L]	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0059	0.0075
Bromatbildungsrate (in mol%)	-	-	-	-	8.35%	11.7%

nb.: nicht Bestimmt

## Nitrosamine

Die in den verschiedenen Proben gemessenen Nitrosaminkonzentrationen sind in Tabelle 10 angegeben. Im nicht ozonierten Abwasser sind bereits Nitrosamine (nur NMOR) nachweisbar. Durch die Ozonung mit 0.5, 1.0 und 1.5 g O<sub>3</sub> / g DOC wird zusätzlich NDMA gebildet, jedoch kein weiteres NMOR. Die NDMA Konzentrationen steigen tendenziell bei steigender Ozondosis, wobei die NMOR Konzentrationen mit steigender Ozondosis sinken. Durch die biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers kann die Konzentration von NDMA für alle Ozondosen wieder unter die Bestimmungsgrenze gesenkt werden. NMOR ist auch nach der biologischen Behandlung in ähnlichen Konzentrationen nachweisbar wie vor der biologischen Behandlung (Tabelle 10).

**Tabelle 10: Nitrosaminkonzentrationen für die verschiedenen Ozondosen sowohl vor als auch nach der biologischen Nachbehandlung des ozonierten Abwassers. Bestimmungsgrenze von 0.05 µg/L (NDMA, NMEA, NMOR, NPIP und NPYR) oder 0.005 µg/L (NDBA, NDEA, NDIBA, NDPA), < = unter Bestimmungsgrenze.**

Parameter	4175	4175-0.5	4175-0.5-B	4175-1.0	4175-1.0-B	4175-1.5	4175-1.5-B	Einheit
<b>NDBA</b> (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NDEA</b> (N-Nitroso-diethylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NDIBA</b> (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NDMA</b> (N-Nitroso-dimethylamin)	<	0.022	<	0.046	<	0.043	<	µg/L
<b>NDPA</b> (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NMEA</b> (N-Nitroso-methylethylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NMOR</b> (N-Nitroso-morpholin)	0.026	0.022	0.020	0.015	0.014	0.010	0.009	µg/L
<b>NPIP</b> (N-Nitroso-piperidin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
<b>NPYR</b> (N-Nitroso-pyrrolidin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L

Im Vergleich zu anderen kommunalen Kläranlagen, in welchen NDMA im Ablauf der Nachklärung im Konzentrationsbereich von 0.01 bis 0.04 µg/L vorkommt, liegt die hier nachgewiesene NDMA Konzentration im mittleren bis oberen Konzentrationsbereich (Wunderlin, et al., 2015). Durch die biologische Nachbehandlung des Abwassers kann die Konzentration von NDMA wieder stark gesenkt werden. Diese Ergebnisse decken sich teilweise mit einer Studie der Eawag auf schweizerischen ARA, in welcher bewiesen wurde, dass Nitrosamine im NKB biologisch abgebaut werden: bis zu 70% bei NDMA und 40% bei NMOR (Krauss, 2009). Die Konzentration von NMOR konnte im Abwasser der ARA REAL auch durch eine biologische Nachbehandlung nicht reduziert werden; jedoch wurde die NMOR Konzentration bereits durch die Ozonung des Abwassers gesenkt. Dies könnte durch einen Abbau anstatt einer Bildung von NMOR mittels Ozon erklärt werden. NMOR ist weniger gut biologisch abbaubar als NDMA (Krauss, 2009) und wird mit der Simulation der biologischen Nachbehandlung kaum abgebaut. Die durch Ozon gebildeten Nitrosamine liegen im tiefen ng/L Bereich und sind daher als unkritisch zu beurteilen.

### 3.3 Biotests (Stufe 4)

#### 3.3.1 Charakterisierung des Abwassers für die Biotests

Die Biotests wurden nach den Abklärungen im Labor vorgenommen. Daher wurden erneuert Abwasserproben der ARA REAL genommen. Die verwendeten Probennummern finden sich in Tabelle 11.

**Tabelle 11: Bezeichnung und Beschreibung der für die Biotests verwendeten Proben.**

Probennummer	Abwasser aus	Probenahmedatum	Ozonung
5655	5 Tagesmischprobe der ARA REAL	17.09-22.09.2018	-
5655-1.0B	Ozonierte Probe 5655 inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung	17.09-22.09.2018	1.0 g O <sub>3</sub> / g DOC

Die Probe 5655 wurde vor die Ozonung auf verschiedene Parameter untersucht, die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 12.

**Tabelle 12: Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung der Probe 5655**

Parameter	5655	Bestimmungsgrenze	Einheit
pH-Wert	7.8	1 bzw. 14	-
pH-Wert (nach Anpassung mit HCl)	7.51	1 bzw. 14	-
Leitfähigkeit (25°C)	642	1	µS/cm
DOC	5.4	0.1	mg C/L
CSB <sub>gelöst</sub> (0.7µm)	14	5	mg O <sub>2</sub> /L
Ammonium-N	0.05	0.03	mg N/L
Nitrit-N	<0.03	0.03	mg N/L
Nitrat-N	6.4	0.01	mg N/L
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	8	5	mg N/L
Bromid	0.054	0.01	mg Br/L
Chlorid	54	0.1	mg Cl/L
Fluorid	<0.1	0.1	mg F/L

#### 3.3.2 Ergebnisse der Biotests

Um die Bildung von unbekannten toxischen Oxidationsnebenprodukten zu prüfen, wurden verschiedene Biotests mit der Probe 5655 vor und nach der Ozonung (1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC) mit anschliessender Simulation einer biologischen Nachbehandlung durchgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 13 zusammengestellt.

**Tabelle 13: Ökotoxikologische Beurteilung des unbehandelten (Ablauf NKB, Probenummer 5655) und des ozonierten und biologisch nachbehandelten Abwassers (Probenummer 5655-1.0B).**

Parameter	Einheit	5655	5655-1.0B 1.0 g O <sub>3</sub> / g DOC
Ames Test SPE TA98 - S9	Mutagene Datenpunkte und Dosisabhängigkeit (Zusammenfassende Beurteilung)*	kein Effekt*	kein Effekt*
Ames Test SPE TA98 + S9		kein Effekt*	kein Effekt*
Ames Test SPE TA100 - S9		kein Effekt*	kein Effekt*
Ames Test SPE TA100 + S9		kein Effekt*	kein Effekt*
Algen Photosynthese (mit SPE)	Diuron equivalent concentration (DEQ) (ng/L)**	169	Keine Hemmung
Algen Wachstum (mit SPE)	Toxic equivalent concentration (TEQ) (mg/L) » »	3.2	0.47
Daphnien Test	EC <sub>50</sub> resp. EC <sub>20</sub> ***	Keine Auswirkung auf die Mortalität und Reproduktion (NOEC = 90.0%)	Keine Auswirkung auf die Mortalität und Reproduktion (NOEC = 79.6%)

\* Mutagenität nicht signifikant. Wenn der Anstieg des Signals im Vergleich zur Basislinie bei der höchsten getesteten Konzentration <2 ist, ist das Testergebnis als negativ (kein Effekt) zu beurteilen.

\*\*Der ökotoxikologische Beurteilungswert für Diuron im Oberflächengewässer beträgt 70 ng/L und 2 mg/L für TEQ. Bei einer Überschreitung dieses Wertes können negative Effekte auf Wasserorganismen nicht mehr ausgeschlossen werden (<http://www.oekotoxzentrum.ch/>).

\*\*\*Beurteilung der EC<sub>50</sub> resp. EC<sub>20</sub> Werte gemäss dem Vorschlag im Bericht „Guide pour l'utilisation des tests ecotoxicologiques“ 2002 im Auftrag der CIPEL (Commission internationale pour la protection des eaux du Léman). Als Beurteilungswerte für „nicht toxisch“ gelten: EC<sub>50</sub> nicht messbar, EC<sub>20</sub> > 50%.

## AMES Test

Der AMES Test zeigt die Mutagenität der Abwasserproben; sowohl vor als auch nach der Ozonung zeigen die Proben keine mutagenen Wirkungen

## Kombinierter Algentest

Das unbehandelte Abwasser weist einen Diuron-Äquivalenten-Wert (DEQ) von über 70 ng/L auf (169 ng/L). Mit einer Ozondosis von 1.0 g O<sub>3</sub> / g DOC wird die Hemmung der Photosynthese, gemessen in DEQ, komplett gestoppt, es ist keine Hemmung mehr nachweisbar. Auch die Wachstumshemmung, welche in Toxic equivalent concentration (TEQ) angegeben wird, sinkt durch die Ozonung um einen Faktor 6 auf 0.47 mg/L. Eine Diuron-Konzentration von ca. 169 ng/L ist im Vergleich mit anderen Abwässern (NKB) vergleichsweise hoch. Insgesamt wurde eine deutliche Verbesserung der Toxizität gegenüber Algen nach der Ozonung festgestellt.

## Daphnien Test

Durch den Daphnien Test konnte gezeigt werden, dass sowohl vor als auch nach der Ozonung keine Wirkung des Abwassers auf die Mortalität der Daphnien oder auf ihre Reproduktion nachgewiesen werden konnte. Die Abnahme der No Observed Effect Concentration (NOEC) ist lediglich auf die Verdünnung der Probe mittels Ozonstarkwasser zurückzuführen.

## 4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

### 4.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Stufen 2 bis 4 der Untersuchungen „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung“ (Wunderlin, 2017) inklusive der Module 1 bis 3 der Ozonung im Labormassstab der ARA REAL sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

**Tabelle 14: Zusammenfassende Beurteilung der untersuchten Abwasserproben der ARA REAL.**

Stufe 2: Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung (Ablauf NKB) März 2015, Januar bis April 2018			
Bromidkonzentrationen <100 µg/L, Nitrosamine mit tiefen Konzentrationen			
Stufe 3: Abklärungen im Labor (chemische Untersuchungen) 02.-10.07.2018			
Untersuchte Proben	Modul 1 Verhalten von Ozon im Abwasser	Modul 2 Spurenstoffabbau	Modul 3 Oxidationsnebenprodukte
Ablauf NKB – Wochenmischprobe der ARA REAL (02.-10.07.2018, Probe Nr. 4175)	Ozonexpositionen und •OH-Radikalex- positionen liegen im Referenzbereich der Eawag.	Spurenstoffe wer- den gut abgebaut.	Die Bromatbildung ist minimal (sowohl in 2015 als auch in 2018); NMOR ist bereits vor der Ozonung im Abwasser enthalten. Die weitere Nitro- samine-Bildung durch Ozon ist minimal, und wird durch bi- ologische Nachbehandlung abgebaut.
Stufe 4: Biotests 17.-22.09.2018			
Untersuchte Probe	Modul 4		
Ablauf Nachklärbecken – Wochen- mischprobe der ARA REAL v. 17.09 – 22.09.2018 (Probe Nr. 5655) Ozonung mit 1.0 gO <sub>3</sub> /g DOC und anschliessend Simulation einer bi- ologische Nachbehandlung	Verminderung oder keine Erhöhung der Toxizität bezüglich der getesteten Wirkmechanismen.		

**Grün:** Ergebnisse des Testmoduls weisen auf ein übliches Verhalten hin und würden eine Ozonung zulassen, **Orange:** Gewisse Aspekte müssen genauer abgeklärt werden; **Rot:** Ergebnisse weisen darauf hin, dass eine Ozonung für diese Anlage nicht geeignet ist.

Die Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung zeigten Bromidkonzentrationen im unauffälligen Bereich (<100 µg Br/L). Bei der Messung der Nitrosamine wurde NMOR mit ungefähr 30 ng/L im Abwasser nachgewiesen. Diese Konzentration befindet sich im gewöhnlichen Bereich von Schweizer Abwasser. Die Messungen im Zulauf werden daher als unauffällig eingestuft.

Die Laboruntersuchungen der Module 1 (Charakterisierung des Verhaltens von Ozon im Abwasser) und 2 (Spurenstoffabbau) werden ebenfalls als unauffällig beurteilt. Zwar sind die Ozonexpositionen und •OH-Radikalexpositionen im Vergleich mit anderen ARAs teilweise tiefer, dennoch liegen die Daten im Referenzbereich



und sind somit unkritisch. Die Bromatbildungsraten sind tief, es wird nur wenig Bromat gebildet, dies sowohl bei den Tests von 2018 als auch bei den Vorversuchen von 2015. Bereits vor der Ozonung ist NMOR im Abwasser nachweisbar. Durch die Ozonung wird die NMOR Konzentration verringert. Gleichzeitig entsteht bei der Ozonung NDMA, welches durch die biologische Nachbehandlung wieder vollständig eliminiert werden kann.

Die Biotests zeigen eine Verminderung der Toxizität des Abwassers nach der Ozonung.

Die vorliegenden Resultate des Ozontestverfahrens für die ARA REAL sind daher positiv und schliessen eine Behandlung des Abwassers mit Ozon nicht aus.

## **4.2 Einschränkung der Interpretationsgültigkeit**

Die obigen Aussagen zu den Stufen 2 bis 4 beziehen sich auf die Untersuchungen der ARA REAL von Januar bis April 2018 und bei den Laboruntersuchungen (Module 1 bis 3) auf eine Mischprobe vom 02.-10. Juli 2018. Die Biotests wurden mit eine Mischprobe vom 17. - 22. September 2018 durchgeführt. Bei einer deutlich anderen Wasserzusammensetzung können die Resultate abweichen.

Die Resultate des Ozontestverfahrens wurden nach der aktuellen Empfehlung des VSA „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung, 2017“ interpretiert. Diese Empfehlung lässt einen gewissen Interpretationsspielraum. Wir empfehlen daher, die Resultate mit den zuständigen Behörden frühzeitig zu besprechen.

## 5 LITERATURVERZEICHNIS

- Abegglen, Christian und Siegrist, Hansruedi. 2012. *Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser - Verfahren zur weitergehenden Elimination auf Kläranlagen*. Bern : Bundesamt für Umwelt, 2012. Umwelt-Wissen Nr. 1214: 210S.
- Abegglen, Christian, et al. 2009. *Ozonung von gereinigtem Abwasser - Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf*. Dübendorf : Eawag, 2009.
- Gälli, René, Ort, Christoph und Schärer, Michael. 2009. *Mikroverunreinigungen in den Gewässern. Publikation Umwelt-Wissen*. Bern : Bundesamt für Umwelt (BAFU), 2009.
- Krauss, Longrée, Hollender. 2009. Nitrosamines - a water safety risk? *Eawag News*. 2009, 66e.
- Lee, Minju, et al. 2013. Analysis of N-nitrosamines and other nitro(so) compounds in water by high-performance liquid chromatography with post-column UV photolysis/Griess reaction. *Water Research*. 4893 - 4903. 47 2013.
- Margot J., Kienle C., Magnet A., Weil M., Rossi L., de Alencastro L.F., Abegglen C., Thonney D., Chèvre N., Schärer M., Barry D.A. 2013. Treatment of micropollutants in municipal wastewater: Ozone or powdered activated carbon? *Science of the Total Environment*. 2013, Bde. 461-462: 480-498.
- Oekotoxzentrum, Eawag-EPFL. 2016. *Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat*. 2016.
- Wunderlin, Pascal. 2017. *Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung*. [pdf] s.l. : VSA, 2017.
- Wunderlin, Pascal, et al. 2015. Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon - Testverfahren zur Beurteilung. *Aqua & Gas*. 7/8, 2015.

### ENVILAB AG

Bearbeitung:

Johanna Otto, [johanna.otto@envilab.ch](mailto:johanna.otto@envilab.ch), Telefon: 062 745 70 54

Alessandro Piazzoli, [alessandro.piazzoli@envilab.ch](mailto:alessandro.piazzoli@envilab.ch)



Alessandro Piazzoli  
Fachverantwortlicher organische  
Spurenanalytik



Johanna Otto  
Projektingenieurin

# **Anhang 1**

Probenahmeprotokolle



## Probenahmeprotokoll für die Ozonierung von Abwasser

ARA REAL Luzern

Z3049

Modul: 1-3

Mittlerer Trockenwetterzufluss des letzten Jahres ( $m^3/d$ ): 2017 (sofern Daten vorhanden)

Probenahme vom	Nr.	Volumen Abwasser NKB	pH während Probenahme	Zulauf ARA ( $m^3/d$ )	Bemerkungen
2.7.2018	1	1L	7,51	65'833	
3.7.2018	2	1L	7,34	67'867	
4.7.2018	3	1L	7,24	74'130	
8.7.2018	4	1L	7,19	62'149	
9.7.2018	5	1L	7,21	66'811	
20.7.2018	6	1L	7,12	63'638	



## Probenahmeprotokoll für die Ozonierung von Abwasser

ARA REAL  
Z3049  
Modul: 4

Mittlerer Trockenwetterzufluss des letzten Jahres ( $m^3/d$ ): \_\_\_\_\_

Probenahme vom	Nr.	Volumen	pH während Probenahme (Nachklärbecken oder Biologie)	Zulauf ARA ( $m^3/d$ )	Bemerkungen
17.9.2018	1	(2 x 1L)	7,2	75'217	
18.9.2018	2	(2 x 1L)	7,5	77'252	
19.9.2018	3	(2 x 1L)	7,6	72'297	
20.9.2018	4	(2 x 1L)	7,4	68'491	
21.9.2018	5	(2 x 1L)	7,7	88'581	
22.9.2018	6	(2 x 1L)	7,7	68'732	

## **Anhang 2**

Analysenberichte Z2890 – L09/15 und  
Z3049 – L01/18, L04/18, L05/18, L09/18, L11/18

# ANALYSENBERICHT NR. Z2890 - L09 / 15

## Abwasser-Untersuchung

Auftraggeber, Ort: HOLINGER AG, Luzern  
Projekt - Nr. I6386.100 - Ozonung für REAL  
Probeentnahme durch: REAL  
Eingang der Probe(n): 16.03.2015

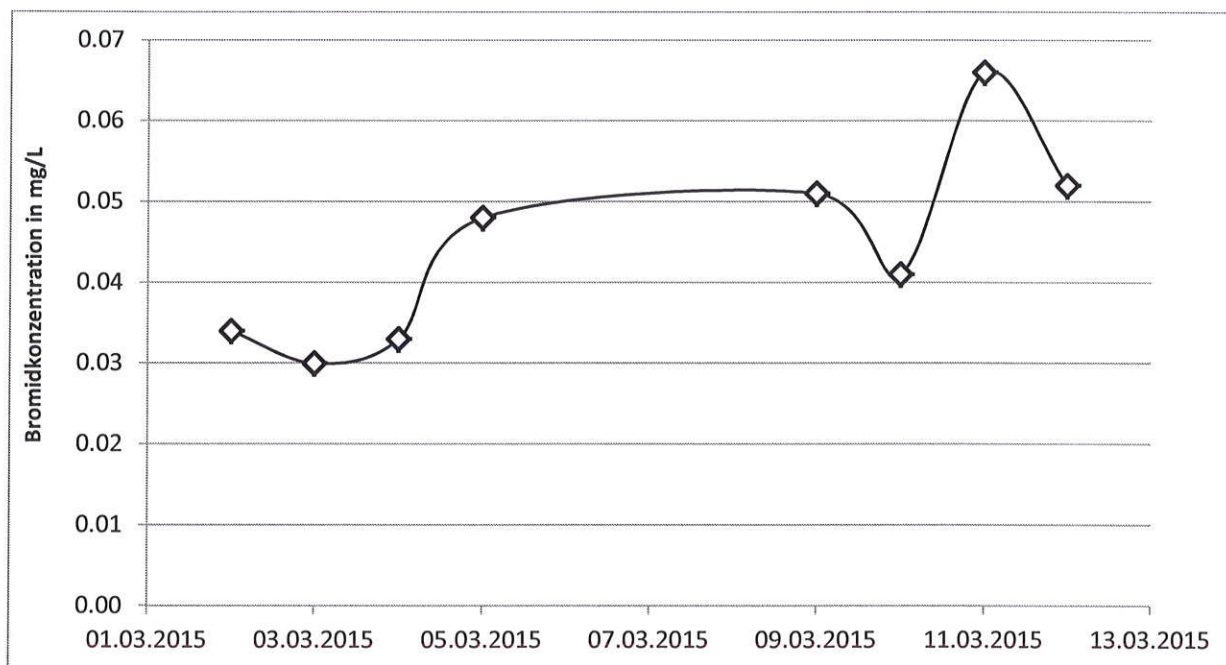
Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
0938	Ablauf NKB	02.03.2015
0939	Ablauf NKB	03.03.2015
0940	Ablauf NKB	04.03.2015
0941	Ablauf NKB	05.03.2015
0942	Ablauf NKB	09.03.2015
0943	Ablauf NKB	10.03.2015
0944	Ablauf NKB	11.03.2015
0945	Ablauf NKB	12.03.2015
0947	Ablauf NKB - Mischprobe 4 Tage	09.03.-12.03.2015

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

## Bromiduntersuchungen über 2 Wochen

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0938	0939	0940	0941			
Bromid	0.034	0.030	0.033	0.048	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0942	0943	0944	0945			
Bromid	0.051	0.041	0.066	0.052	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC



### Kommentar:

Die gemessenen Konzentrationen auf der der ARA Region Luzern bewegen sich zwischen 34 und 66 µg/L. Diese Bromidkonzentrationen liegen im Bereich von rein häuslichem Abwasser, der zwischen 30 und 60 µg/L liegt. Es ist kein Einfluss von industriellen Einleitern erkennbar.



## Wochenmischprobe vor der Behandlung mit Ozon

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0947						
Allgemeine Parameter							
pH-Wert	7.50				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
Leitfähigkeit (25°C)	772				1	µS/cm	Conductometrie
Organische Parameter							
DOC	5.1				0.1	mg C/L	therm. Oxid./IR
Stickstoff-Spezies							
Ammonium-N	0.17				0.03	mg N/L	Fotometrie
Nitrit-N	0.81				0.03	mg N/L	Fotometrie
Nitrat-N	4.4				0.01	mg N/L	Fotometrie
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	7.1				5	mg N/L	Titrimetrie
Ionen							
Bromid	0.04				0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Chlorid	81				0.1	mg Cl <sup>-</sup> /L	IC
Fluorid	<0.1				0.1	mg F <sup>-</sup> /L	IC
Bromat	<0.0005				0.0005	mg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	extern

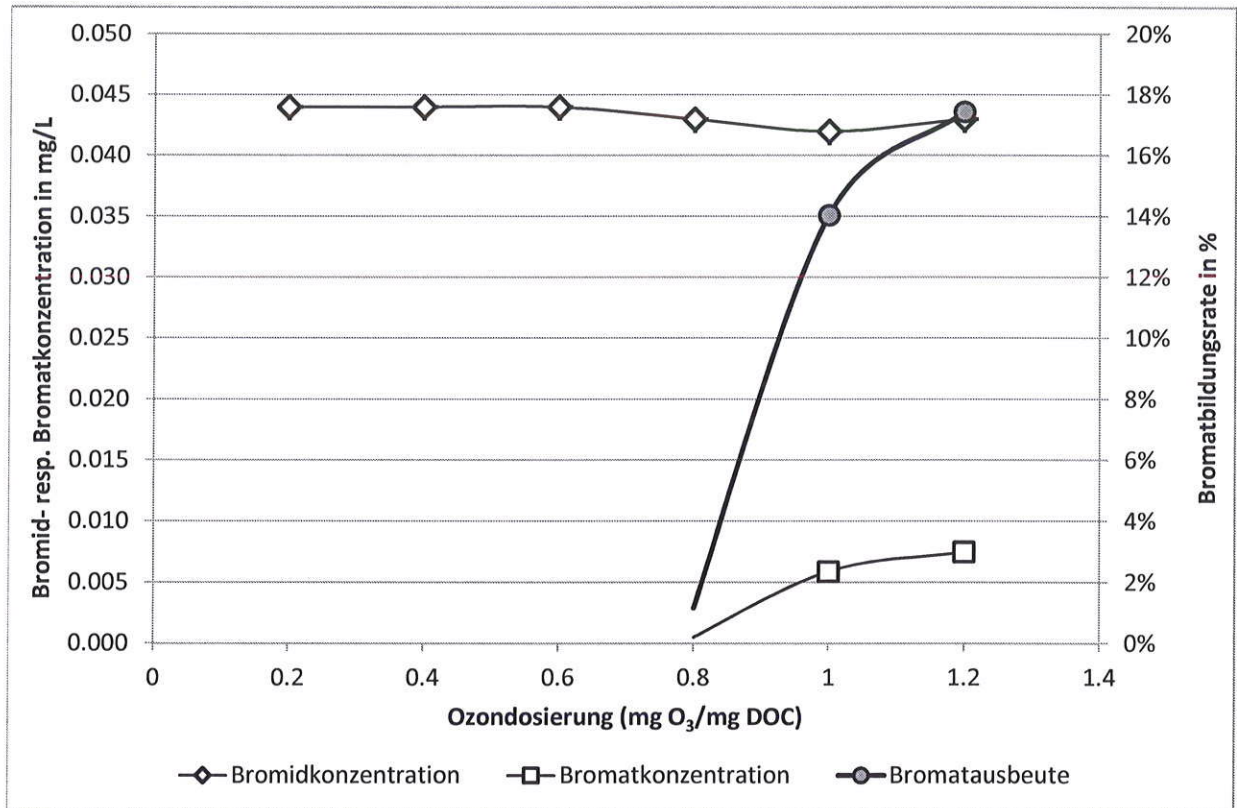
## Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen - Oxidationsnebenprodukte

Probennummer:	Ozondosis:	Nachbehandlung:
0947 - 0.2	0.2 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine
0947 - 0.4	0.4 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine
0947 - 0.6	0.6 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine
0947 - 0.8	0.8 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine
0947 - 1.0	1.0 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine
0947 - 1.2	1.2 mg O <sub>3</sub> / mg DOC	keine

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0947 - 0.2	0947 - 0.4	0947 - 0.6	0947 - 0.8			
Bromid / Bromat							
Bromid	nb	nb	nb	0.043	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Bromat	<0.0005	<0.0005	<0.0005	<0.0005	0.0005	mg BrO <sub>3</sub> /L	extern

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0947 - 1.0	0947 - 1.2					
Bromid / Bromat							
Bromid	0.042	0.043			0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Bromat	0.0059	0.0075			0.0005	mg BrO <sub>3</sub> /L	extern

## Ozonversuche - Zusammenfassung



### Kommentar:

- Die gemessenen Bromatkonzentrationen auf der der ARA Region Luzern bei einer Ozondosierung zwischen 0.2 und 1.2 g O<sub>3</sub> / g DOC übersteigen nie den Grenzwert der FIV von 10 µg/L für Trinkwasser.
- Die Bromatbildungsrate liegt bis zu einer Dosierung von 0.8 g O<sub>3</sub> / g DOC tiefer als 1%. Ab einer Dosierung von mehr als 0.8 g O<sub>3</sub> / g DOC steigt diese sehr schnell an, auf bis zu ca. 18% bei 1.2 g O<sub>3</sub> / g DOC.
- Die in den untersuchten Proben gemessenen Bromidkonzentrationen liegen im typischen Bereich für kommunales Abwasser bestehend aus hauptsächlich häuslichem Abwasser.
- Betreffend der Bromid-/Bromatproblematik scheint eine Ozonung grundsätzlich geeignet.

geprüft Laborleitung: Dr. Christian Götz

Zofingen, 10. April 2015

SachbearbeiterIn: Anna Zappatini

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden. Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.

## ANALYSENBERICHT NR. Z3049 - L01 / 18

### Abwasser-Untersuchung (Bromid und Nitrosamine)

Auftraggeber, Ort: REAL Betriebe Abwasser, 6020 Emmenbrücke  
Probeentnahme durch: Auftraggeber  
Eingang der Probe(n): 13.02.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
0715	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 03	15.-21.01.2018
0716	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 04	22.-28.01.2018
0717	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 05	29.01.-04.02.2018
0718	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 06	05.-11.02.2018

### Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/Verfahren
	0715	0716	0717	0718			
Bromid	0.036	0.024	0.031	0.046	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	0718						
Nitrosamine							
NDBA (n-Nitroso-dibutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (n-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDIBA (n-Nitroso-di-isobutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDMA (n-Nitroso-dimethylamin)	0.009				0.005	µg/L	extern
NDPA (n-Nitroso-dipropylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NMEA (n-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NMOR (n-Nitroso-morpholin)	0.008				0.005	µg/L	extern
NPIP (n-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NPYR (n-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 20. Februar 2018

SachbearbeiterIn: Evelyn Kaiser

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.  
Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.



## ANALYSENBERICHT NR. Z3049 - L04 / 18

### Abwasser-Untersuchung (Bromid und Nitrosamine)

Auftraggeber, Ort: REAL Betriebe Abwasser, 6020 Emmenbrücke  
Probeentnahme durch: Auftraggeber  
Eingang der Probe(n): 13.03.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
1335	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 07	12.-18.02.2018
1336	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 08	19.-25.02.2018
1337	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 09	26.02.-04.03.2018
1338	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 10	05.-11.03.2018

### Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	1335	1336	1337	1338			
Bromid	0.043	0.037	0.049	0.050	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	1338						
Nitrosamine							
NDBA (n-Nitroso-dibutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (n-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDIBA (n-Nitroso-di-isobutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDMA (n-Nitroso-dimethylamin)	0.006				0.005	µg/L	extern
NDPA (n-Nitroso-dipropylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NMEA (n-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NMOR (n-Nitroso-morpholin)	0.027				0.005	µg/L	extern
NPIP (n-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NPYR (n-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern

  
geprüft: Alessandro Piazzoli  
Zofingen, 23. März 2018

SachbearbeiterIn: Evelyn Kaiser

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.  
Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.

## ANALYSENBERICHT NR. Z3049 - L05 / 18

### Abwasser-Untersuchung (Bromid und Nitrosamine)

Auftraggeber, Ort: REAL Betriebe Abwasser, 6032 Emmen  
Probeentnahme durch: Auftraggeber  
Eingang der Probe(n): 10.04.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
1891	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 07	12.-18.03.2018
1892	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 08	19.-25.03.2018
1893	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 09	26.03.-01.04.2018
1894	Wochenmischprobe Ablauf NKB, KW 10	02.-08.04.2018

### Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	1891	1892	1893	1894			
Bromid	0.050	0.049	0.037	0.054	0.01	mg Br/L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	1894						
Nitrosamine							
NDBA (n-Nitroso-dibutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (n-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDIBA (n-Nitroso-di-isobutylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDMA (n-Nitroso-dimethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NDPA (n-Nitroso-dipropylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NMEA (n-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NMOR (n-Nitroso-morpholin)	0.029				0.005	µg/L	extern
NPIP (n-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern
NPYR (n-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	extern



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 23. April 2018

SachbearbeiterIn: Evelyn Kaiser

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.  
Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.

# **ANALYSENBERICHT NR. Z3049 - L09 / 18**

## **Abwasser-Untersuchung (Ozontestverfahren Modul 1-3)**

Auftraggeber, Ort: REAL Betriebe Abwasser, 6020 Emmenbrücke

Probeentnahme durch: Auftraggeber

Eingang der Probe(n): 12.07.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
4169	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	02.07.2018
4170	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	03.07.2018
4171	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	04.07.2018
4172	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	08.07.2018
4173	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	09.07.2018
4174	Ablauf NKB, 24h Sammelmischprobe	10.07.2018

Mischprobe Probennummer:	Probenbezeichnung:
4175	Ablauf NKB - Mischprobe 6 Tage: Proben 4169-4174

Mischprobe nach Ozonung:	Probenbezeichnung:
4175-0.5	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.5 g O <sub>3</sub> /g DOC
4175-1.0	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O <sub>3</sub> /g DOC
4175-1.5	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.5 g O <sub>3</sub> /g DOC
4175-0.5-B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.5 g O <sub>3</sub> /g DOC und Simulation biologischer Nachbehandlung
4175-1.0-B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O <sub>3</sub> /g DOC und Simulation biologischer Nachbehandlung
4175-1.5-B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.5 g O <sub>3</sub> /g DOC und Simulation biologischer Nachbehandlung

**Analysenresultate siehe nächste Seite(n)**

## Proben vor der Behandlung mit Ozon

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4175						
Allgemeine Parameter							
pH-Wert	8.15				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
pH-Wert (nach HCl zugabe)	7.23				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
Leitfähigkeit (25°C)	673				1	µS/cm	Conductometrie
Organische Parameter							
DOC	5.8				0.1	mg C/L	therm. Oxid./IR
CSB <sub>gelöst</sub> (0.7µm)	15				5	mg O <sub>2</sub> /L	Fotometrie
Stickstoff-Spezies							
Ammonium-N	0.03				0.03	mg N/L	Fotometrie
Nitrat-N	5.2				0.03	mg N/L	IC
Nitrit-N	0.03				0.03	mg N/L	Fotometrie
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	7.7				5	mg N/L	Fotometrie
Ionen							
Bromid	0.064				0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Chlorid	61				0.1	mg Cl <sup>-</sup> /L	IC
Fluorid	<0.1				0.1	mg F <sup>-</sup> /L	IC
Bromat	<0.001				0.001	mg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	LC-MS/MS*

\* Nicht im akkreditierten Bereich



## Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen - Oxidationsnebenprodukte

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4175	4175-0.5	4175-1.0	4175-1.5			
Ozon Dosis [g O <sub>3</sub> /g DOC]	-	0.5 <sup>A</sup>	1.0 <sup>A</sup>	1.5 <sup>A</sup>			
<b>Bromid / Bromat</b>							
Bromid	0.064	nb	nb	nb	0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Bromat	<0.001	<0.001	0.002	0.008	0.001	mg BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /L	LC-MS/MS*
<b>Nitrosamine</b>							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05	<0.05	<0.06	<0.06	0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05	<0.05	<0.06	<0.06	0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05	<0.05	<0.06	<0.06	0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005	0.022	0.046	0.043	0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05	<0.05	<0.06	<0.06	0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	0.026	0.022	0.015	0.010	0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005	<0.005	<0.006	<0.006	0.005	µg/L	

\* Nicht im akkreditierten Bereich

## Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen und nach Simulation der biologischen Nachbehandlung - Nitrosamine

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4175-0.5-B	4175-1.0-B	4175-1.5-B				
Ozon Dosis [g O <sub>3</sub> /g DOC]	0.5 <sup>A</sup>	1.0 <sup>A</sup>	1.5 <sup>A</sup>				
<b>Nitrosamine</b>							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05	<0.05	<0.06		0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05	<0.05	<0.06		0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05	<0.05	<0.06		0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005	<0.005	<0.006		0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05	<0.05	<0.06		0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005	<0.005	<0.006		0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	0.022	0.015	0.010		0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005	<0.005	<0.006		0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005	<0.005	<0.006		0.005	µg/L	

\* Nicht im akkreditierten Bereich

## Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen - Mikroverunreinigungen

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4175	4175-0.5	4175-1.0				
Ozon Dosis [g O <sub>3</sub> /g DOC]	-	0.5 <sup>A</sup>	1.0 <sup>A</sup>				
Mikroverunreinigungen							
Gruppe 1							
Amisulprid	0.19	<0.01	<0.01		0.01	µg/L	LC-MS/MS
Carbamazepin	0.32	<0.01	<0.01		0.01	µg/L	
Citalopram	0.14	<0.01	<0.01		0.01	µg/L	
Clarithromycin	0.16	<0.01	<0.01		0.01	µg/L	
Diclofenac	2.12	<0.02	<0.02		0.01-0.05*	µg/L	
Hydrochlorothiazid	1.35	<0.02	<0.02		0.01-0.1*	µg/L	
Metoprolol	0.48	0.04	<0.01		0.01-0.05*	µg/L	
Venlafloxin	0.39	<0.01	<0.01		0.01	µg/L	
Gruppe 2							
Benzotriazol	14.50	4.52	0.36		0.05-0.1*	µg/L	LC-MS/MS
Candesartan	0.59	0.11	<0.01		0.01-0.05*	µg/L	
Irbesartan	0.82	0.23	0.03		0.01	µg/L	
Methylbenzotriazol	3.60	0.59	<0.06		0.05	µg/L	

\* Bestimmungsgrenze ist abhängig von der Matrix

<sup>A</sup>Bestimmungsgrenze variiert abhängig vom Verdünnungsfaktor durch Zugabe von Ozon Starkwasser

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4175	4175-0.5	4175-1.0	4175-1.5			
Ozon Dosis [g O <sub>3</sub> /g DOC]	-	0.5 <sup>A</sup>	1.0 <sup>A</sup>	1.5 <sup>A</sup>			
Atrazin	2.45	1.66	0.95	0.50	0.05	µg/L	LC-MS/MS

  
geprüft: Alessandro Piazzoli

SachbearbeiterIn: Johanna Otto

Zofingen, 21. August 2018

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.  
Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.

# **ANALYSENBERICHT NR. Z3049 - L11 / 18**

## **Abwasser-Untersuchung (Ozontestverfahren Modul 4: Biotests)**

Auftraggeber, Ort:	REAL Betriebe Abwasser, 6020 Emmenbrücke
Probeentnahme durch:	Auftraggeber
Eingang der Probe(n):	25.09.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
5648	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	17.09.2018
5649	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	18.09.2018
5650	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	19.09.2018
5651	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	20.09.2018
5652	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	21.09.2018
5653	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	22.09.2018

Mischprobe Probennummer:	Probenbezeichnung:
5655	Ablauf NKB - Mischprobe 5 Tage: Proben 5648, 5649, 5650, 5651, 5653

Mischprobe nach Ozonung:	Probenbezeichnung:
5655-1.0B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O <sub>3</sub> /g DOC + simulation biologische Nachbehandlung

**Analysenresultate siehe nächste Seite(n)**

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5655						
Allgemeine Parameter							
pH-Wert	7.80				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
pH-Wert (nach HCl zugabe)	7.51				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
Leitfähigkeit (25°C)	642				1	µS/cm	Conductometrie
Organische Parameter							
DOC	5.4				0.1	mg C/L	therm. Oxid./IR
CSB <sub>gelöst</sub> (0.7µm)	14				5	mg O <sub>2</sub> /L	Fotometrie
Stickstoff-Spezies							
Ammonium-N	0.05				0.03	mg N/L	Fotometrie
Nitrat-N	6.4				0.03	mg N/L	IC
Nitrit-N	<0.03				0.03	mg N/L	Fotometrie
Stickstoff <sub>gesamt</sub>	8				5	mg N/L	Fotometrie
Ionen							
Bromid	0.054				0.01	mg Br <sup>-</sup> /L	IC
Chlorid	54				0.1	mg Cl <sup>-</sup> /L	IC
Fluorid	<0.1				0.1	mg F <sup>-</sup> /L	IC



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 09. Oktober 2018

SachbearbeiterIn: Livia Jost

Die Prüfergebnisse beziehen sich ausschliesslich auf die Prüfgegenstände. Ohne schriftliche Genehmigung der ENVILAB AG darf der Bericht nicht auszugsweise vervielfältigt werden.  
Detailinformationen zum Messverfahren sowie zu Messunsicherheiten und Prüfdaten sind auf Anfrage erhältlich.

## **Anhang 3**

Ergebnisse Algentest (Ökotoxzentrum)

## Tabellarische Zusammenfassung der Daten Ozonung

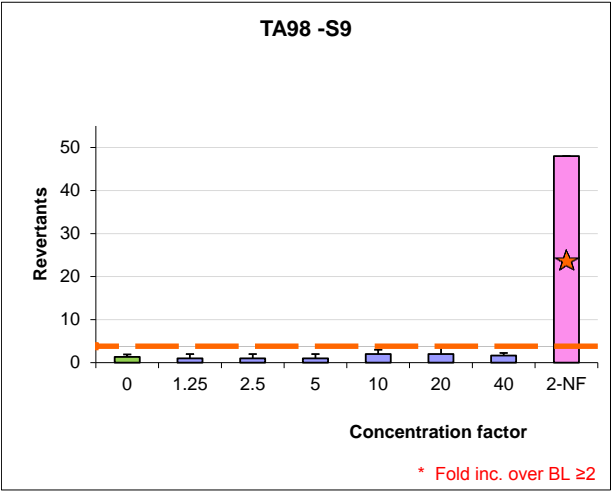
Auftrag Z3049						
Testdurchführung 08.10.2018						
Anforderung 6666.6 GSchV Anhang 3, FIV			Ablauf NKB		Nach O3 und biologischer Nachbehandlung	Blindprobe
Proben-Nr.			5655		5655-1.0B	Blindprobe
Algen Photosynthese SPE	Diuron equivalent concentration (DEQ) (ng/L)	70	168.9 (95% CI: 161.5 - 176.7)		Keine Hemmung	Keine Hemmung
Algen Wachstum SPE	Toxic equivalent concentration (TEQ) (mg/L)	2	3.18 (95% CI: 0.1 - 102.3)		0.47	Keine Hemmung

95% Konfidenzintervall (95% CI): angegeben wenn verfügbar

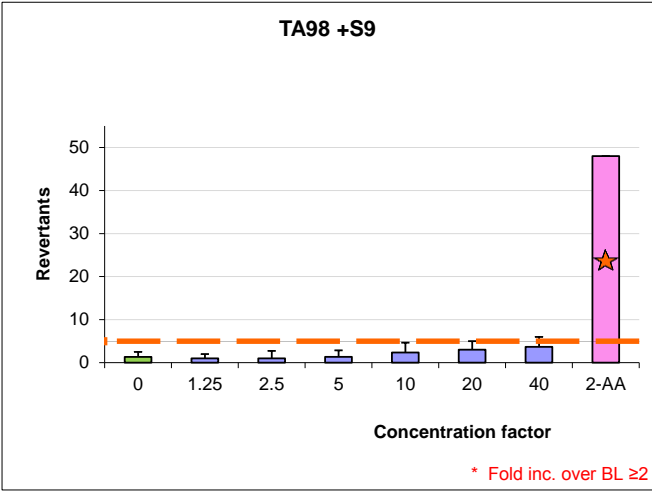
## **Anhang 4**

Ergebnisse AMES-Test (Xenometrix)

08.10.2018  
25.06.1915



08.10.2018  
25.06.1915



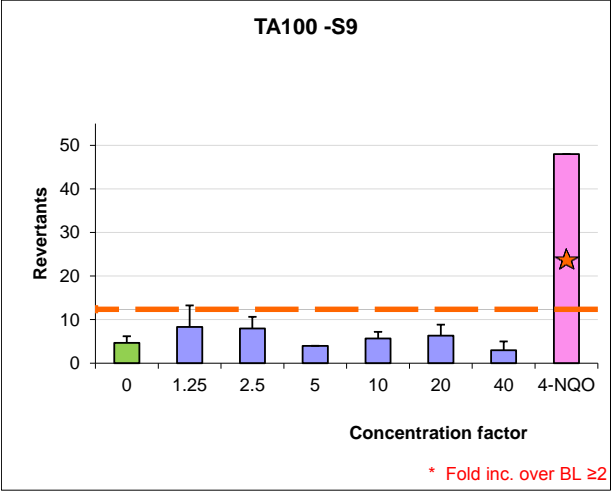
Choose star labelling option for graphs

★ **Fold inc. over BL  $\geq 2$**

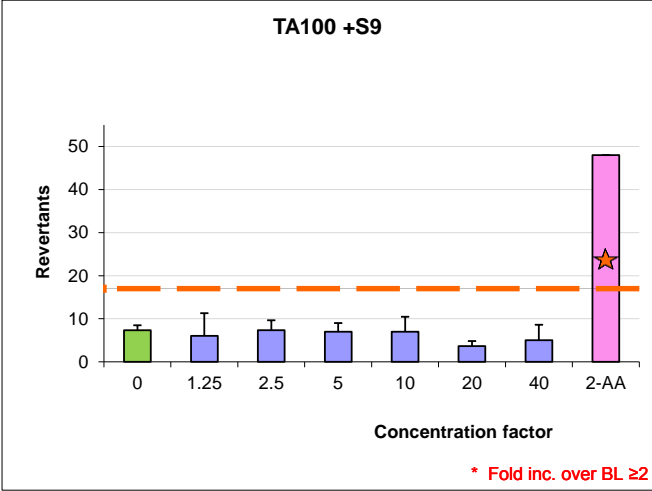
---  $\approx 2$ -fold increase over baseline

⬇ **P** = Precipitation

08.10.2018  
25.06.1915



08.10.2018  
25.06.1915





**Definitions and Explanations**

- n = number of replicates.
- Baseline = Mean + 1 SD. Baseline values <1 will be set to 1
- Fold increase over baseline values  $\geq 2.0$  will appear in **bold red**
- The Binomial B-value indicates the probability that spontaneous mutation events alone produce at most n = total number of yellow wells at a given concentration of the test sample (3x48 wells).
- A binomial B-value  $\geq 0.99$  indicates that chances are  $\leq 1\%$  that this result is due to spontaneous mutation and will appear in **bold red**
- Data points with Fold increase  $\geq 2$  and Binomial B-value  $\geq 0.99$  are labelled "**Mutagenic Conc.**"
- Data points that are significantly smaller ( $B \leq 0.01$ ) than the Mean number of Spontaneous Revertants are labelled "Cytotoxic effect?"

**The combined criteria 'Fold increase over baseline  $\geq 2$ ' and 'Binomial B-value  $\geq 0.99$ ' is used to score individual doses as positive. Only values that are larger than the historical solvent controls (if set) may be positive!**

TA98 -S9

5655

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base-line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	1.33	0.58	1.91				none set
1.25	None	3	1.00	1.00		0.52	0.4307		
2.5	None	3	1.00	1.00		0.52	0.4307		
5	None	3	1.00	1.00		0.52	0.4307		
10	None	3	2.00	1.00		1.05	0.8923		
20	None	3	2.00	2.00		1.05	0.8923		
40	None	3	1.67	0.58		0.87	0.7874		
2-NF		3	48.00	0.00		<b>25.12</b>	<b>1.0000</b>	<b>Mutagenic Conc.</b>	
Limit for "Pass":						3.00	0.99		40

Historical solvent controls:

Acceptability criteria: please refer to the 'Instructions for Use'

Solvent control: **PASS**  
Positive control: **PASS**

\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below. This value will have precedence over the standard value!

TA98 +S9

5655

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base-line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	1.33	1.15	2.49				none set
1.25	None	3	1.00	1.00		0.40	0.4307		
2.5	None	3	1.00	1.73		0.40	0.4307		
5	None	3	1.33	1.53		0.54	0.6288		
10	None	3	2.33	2.31		0.94	0.9514		
20	None	3	3.00	2.00		1.21	<b>0.9928</b>		
40	None	3	3.67	2.31		1.47	<b>0.9993</b>		
2-AA		3	48.00	0.00		<b>19.29</b>	<b>1.0000</b>	<b>Mutagenic Conc.</b>	
Limit for "Pass":						3.00	0.99		40

Historical solvent controls:

Acceptability criteria: please refer to the 'Instructions for Use'

Solvent control: **PASS**  
Positive control: **PASS**

\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below. This value will have precedence over the standard value!

## TA100 -S9

5655

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base- line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	4.67	1.53	6.19				none set
1.25	None	3	8.33	4.93		1.35	0.9985		
2.5	None	3	8.00	2.65		1.29	0.9969		
5	None	3	4.00	0.00		0.65	0.3483		
10	None	3	5.67	1.53		0.91	0.8383		
20	None	3	6.33	2.52		1.02	0.9338		
40	None	3	3.00	2.00		0.48	0.0976		
4-NQO		3	48.00	0.00		7.75	1.0000	Mutagenic Conc.	
Limit for "Pass":						2.00	0.99		40

Historical  
solvent  
controls:Acceptability criteria: please  
refer to the 'Instructions for Use'Solvent control: PASS  
Positive control: PASS\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box b  
This value will have precedence over the standard value!

## TA100 +S9

5655

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base- line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	7.33	1.15	8.49				none set
1.25	None	3	6.00	5.29		0.71	0.2114		
2.5	None	3	7.33	2.31		0.86	0.5566		
5	None	3	7.00	2.00		0.82	0.4645		
10	None	3	7.00	3.46		0.82	0.4645		
20	None	3	3.67	1.15		0.43	0.0046	Cytotoxic effect?	
40	None	3	5.00	3.61		0.59	0.0610		
2-AA		3	48.00	0.00		5.66	1.0000	Mutagenic Conc.	
Limit for "Pass":						2.00	0.99		33

Historical  
solvent  
controls:Acceptability criteria: please  
refer to the 'Instructions for Use'Solvent control: PASS  
Positive control: PASS\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box b  
This value will have precedence over the standard value!

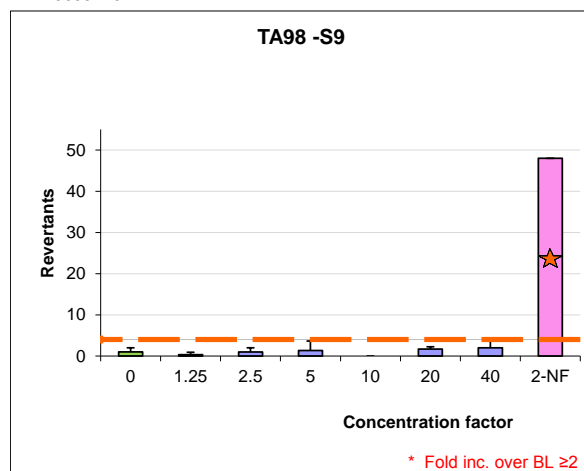
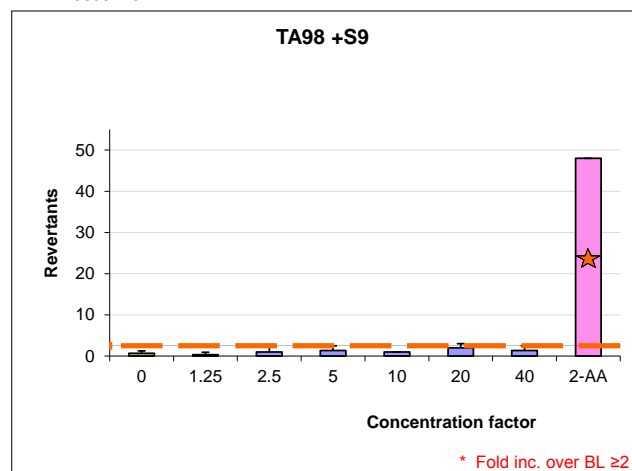
**IMPORTANT NOTE:**

The following results are calculated automatically and should be used as a supporting tool only.  
They are not intended as a final decision about mutagenicity of a compound!  
Automatically generated conclusions are prone to errors, especially with unusual data sets.  
It is the researcher's final responsibility to draw conclusions based on the data and graphs!

***Xenometrix declines any responsibility on conclusions based only  
on the results in the table below!***

Date: 08.10.2018  
Sample 5655

Strain	Mutagenic data points		Dose dependency		Overall Result for sample 5655 (at the tested doses)	Solvent control		Positive control	
	w/o S9	with S9	w/o S9	with S9		w/o S9	with S9	w/o S9	with S9
TA98	No	No	-	-	Probably not mutagenic	PASS	PASS	PASS	PASS
TA100	No	No	-	-	Probably not mutagenic	PASS	PASS	PASS	PASS
TA1535			-	-					
TA1537			-	-					
E.coli Combo			-	-					

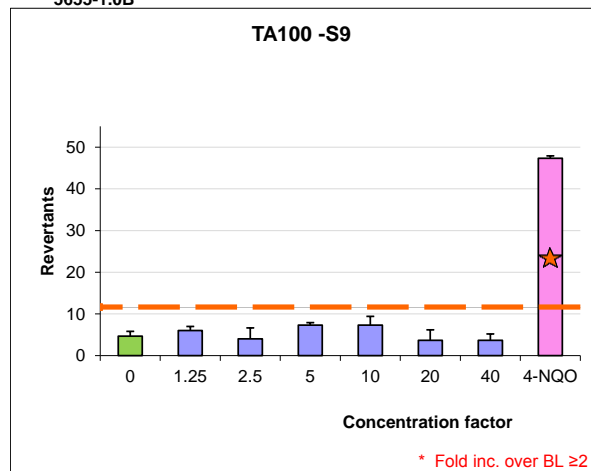
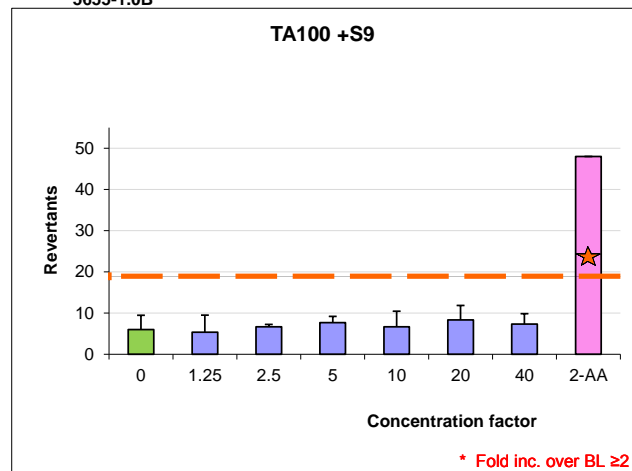
08.10.2018  
5655-1.0B08.10.2018  
5655-1.0B

Choose star labelling option for graphs

★ **Fold inc. over BL  $\geq 2$**

---  $\geq 2$ -fold increase over baseline

↓ P = Precipitation

08.10.2018  
5655-1.0B08.10.2018  
5655-1.0B

**Definitions and Explanations**

- n = number of replicates.
- Baseline = Mean + 1 SD. Baseline values <1 will be set to 1
- Fold increase over baseline values  $\geq 2.0$  will appear in **bold red**
- The Binomial B-value indicates the probability that spontaneous mutation events alone produce at most n = total number of yellow wells at a given concentration of the test sample (3x48 wells).
- A binomial B-value  $\geq 0.99$  indicates that chances are  $\leq 1\%$  that this result is due to spontaneous mutation and will appear in **bold red**
- Data points with Fold increase  $\geq 2$  and Binomial B-value  $\geq 0.99$  are labelled "**Mutagenic Conc.**"
- Data points that are significantly smaller ( $B \leq 0.01$ ) than the Mean number of Spontaneous Revertants are labelled "Cytotoxic effect?"

**The combined criteria 'Fold increase over baseline  $\geq 2$ ' and 'Binomial B-value  $\geq 0.99$ ' is used to score individual doses as positive. Only values that are larger than the historical solvent controls (if set) may be positive!**

TA98 -S9

5655-1.0B

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base-line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	1.00	1.00	2.00				none set
1.25	None	3	0.33	0.58		0.17	0.1960		
2.5	None	3	1.00	1.00		0.50	0.6472		
5	None	3	1.33	2.31		0.67	0.8170		
10	None	3	0.00	0.00		0.00	0.0482		
20	None	3	1.67	0.58		0.83	0.9182		
40	None	3	2.00	1.73		1.00	0.9681		
2-NF		3	48.00	0.00		<b>24.00</b>	<b>1.0000</b>	<b>Mutagenic Conc.</b>	
Limit for "Pass":						3.00	0.99		40

Historical solvent controls:

Acceptability criteria: please refer to the 'Instructions for Use'

Solvent control: PASS  
Positive control: PASS

\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below  
This value will have precedence over the standard value!

TA98 +S9

5655-1.0B

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base-line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	0.67	0.58	1.24				none set
1.25	None	3	0.33	0.58		0.27	0.4041		
2.5	None	3	1.00	1.73		0.80	0.8584		
5	None	3	1.33	1.15		1.07	0.9486		
10	None	3	1.00	0.00		0.80	0.8584		
20	None	3	2.00	1.00		1.61	<b>0.9958</b>		
40	None	3	1.33	1.15		1.07	0.9486		
2-AA		3	48.00	0.00		<b>38.58</b>	<b>1.0000</b>	<b>Mutagenic Conc.</b>	
Limit for "Pass":						3.00	0.99		40

Historical solvent controls:

Acceptability criteria: please refer to the 'Instructions for Use'

Solvent control: PASS  
Positive control: PASS

\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below  
This value will have precedence over the standard value!

**TA100 -S9**

5655-1.0B

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base- line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	4.67	1.15	5.82				none set
1.25	None	3	6.00	1.00		1.03	0.8940		
2.5	None	3	4.00	2.65		0.69	0.3483		
5	None	3	7.33	0.58		1.26	0.9878		
10	None	3	7.33	2.08		1.26	0.9878		
20	None	3	3.67	2.52		0.63	0.2471		
40	None	3	3.67	1.53		0.63	0.2471		
4-NQO		3	47.33	0.58		8.13	1.0000	Mutagenic Conc.	
Limit for "Pass":						2.00	0.99		40

Historical  
solvent  
controls:Acceptability criteria: please  
refer to the 'Instructions for Use'Solvent control: PASS  
Positive control: PASS\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below  
This value will have precedence over the standard value!**TA100 +S9**

5655-1.0B

Assay Date: 08.10.2018

Conc. (Concentration factor)	Precipitation	n	Mean # positive wells	SD	Base- line	Fold increase over baseline	Binomial B-value	Mutagenic Conc. / Cytotoxic Effect	Numerical limit based on historical values*
0		3	6.00	3.46	9.46				none set
1.25	None	3	5.33	4.16		0.56	0.3631		
2.5	None	3	6.67	0.58		0.70	0.7418		
5	None	3	7.67	1.53		0.81	0.9134		
10	None	3	6.67	3.79		0.70	0.7418		
20	None	3	8.33	3.51		0.88	0.9659		
40	None	3	7.33	2.52		0.77	0.8702		
2-AA		3	48.00	0.00		5.07	1.0000	Mutagenic Conc.	
Limit for "Pass":						2.00	0.99		33

Historical  
solvent  
controls:Acceptability criteria: please  
refer to the 'Instructions for Use'Solvent control: PASS  
Positive control: PASS\* You may enter your own strain-specific limits based on your historical data into the box below  
This value will have precedence over the standard value!

**IMPORTANT NOTE:**

The following results are calculated automatically and should be used as a supporting tool only.  
They are not intended as a final decision about mutagenicity of a compound!  
Automatically generated conclusions are prone to errors, especially with unusual data sets.  
It is the researcher's final responsibility to draw conclusions based on the data and graphs!

***Xenometrix declines any responsibility on conclusions based only  
on the results in the table below!***

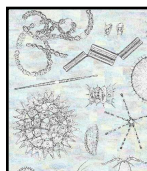
Date: 08.10.2018  
Sample 5655-1.0B

Strain	Mutagenic data points		Dose dependency		Overall Result for sample 5655-1.0B (at the tested doses)	Solvent control		Positive control	
	w/o S9	with S9	w/o S9	with S9		w/o S9	with S9	w/o S9	with S9
TA98	No	No	-	-	Probably not mutagenic	PASS	PASS	PASS	PASS
TA100	No	No	-	-	Probably not mutagenic	PASS	PASS	PASS	PASS
TA1535			-	-					
TA1537			-	-					
E.coli Combo			-	-					

## **Anhang 5**

Ergebnisse Daphnien-Test (Soluval Santiago)





## Assessment of ozonation treatment for WWTP effluent -

### Ecotoxicity of wastewater samples on *Ceriodaphnia dubia* reproduction

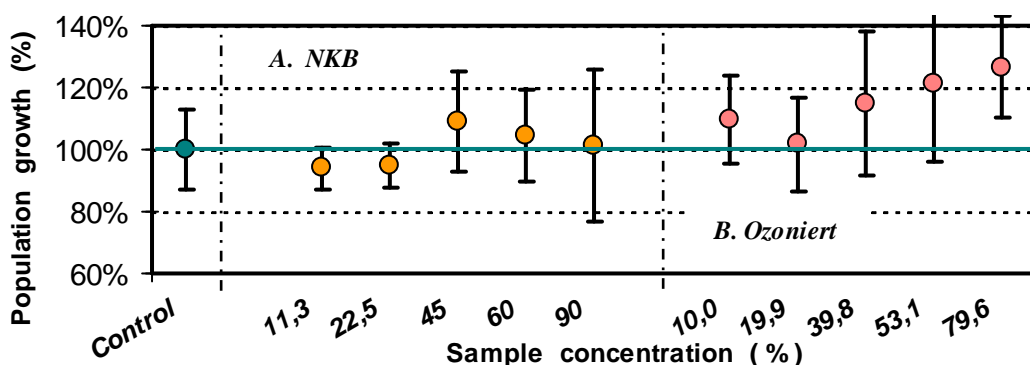
Ref : Z 3049

Results of bioassays  
in October 2018

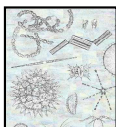
For : ENVILAB AG,  
ZOFINGEN

**envilab**  
ANALYTIK AUS LEIDENSCHAFT

ARA KLM	Bioassay	Population growth of <i>Ceriodaphnia dubia</i>			
Sample	Concentration	Mother mortality	Average number of offspring	Growth (%)	Inhibition (%)
<b>Control</b> (dilution medium)		0 / 24 = 0 %	16,0 ± 2,1	<b>100%</b>	0%
<b>A. NKB</b> <b>5655</b> <b>Oct. 2018</b>	90,0 %	0 / 12 = 0 %	16,3 ± 3,9	<b>101.3%</b>	( - 1.3% )
	60,0 %	0 / 12 = 0 %	16,8 ± 2,3	<b>104.4%</b>	( - 4.4% )
	45,0 %	0 / 12 = 0 %	17,5 ± 2,6	<b>109.1%</b>	( - 9.1% )
	22,5 %	0 / 12 = 0 %	15,3 ± 1,1	<b>95.1%</b>	4.9%
	11,3 %	0 / 12 = 0 %	15,1 ± 1,1	<b>94.0%</b>	6.0%
<p>☞ <b>Non toxic</b> ; None effect of mortality ; no significant inhibition on reproduction at 8 days ; Statistical assessment ( <b>NOEC</b> (No observed effect concentration) = 90,0 % ) ; <b>MSD</b> (Minimum significant difference) = 12,3 %</p>					
<b>B. Ozoniert</b> <b>5655 – B</b> <b>1,0 mg O<sub>3</sub></b> Dilution factor = 1,13	79,6 %	0 / 12 = 0 %	20,3 ± 2,6	<b>126.8%</b>	( - 26.8% )
	53,1 %	0 / 12 = 0 %	19,5 ± 4,1	<b>121.6%</b>	( - 21.6% )
	39,8 %	0 / 12 = 0 %	18,4 ± 3,8	<b>114.8%</b>	( - 14.8% )
	19,9 %	0 / 12 = 0 %	16,3 ± 2,4	<b>101.8%</b>	( - 1.8% )
	10,0 %	0 / 12 = 0 %	17,6 ± 2,3	<b>109.6%</b>	( - 9.6% )
<p>☞ <b>Non toxic</b> ; None effect of mortality ; none inhibition on reproduction at 8 days ; Statistical assessment ( <b>NOEC</b> (No observed effect concentration) = 79,6 % ) ; <b>MSD</b> (Minimum significant difference) = 15,0 %</p>					



Population growth of *Ceriodaphnia dubia* at 8 days with tested solutions from ARA KLM (expressed in % relative to control).

**Soluval Santiago**


Analyses environnementales

Rue Edouard-Dubied 2

Tél: 032 863 43 60

CH - 2108 COUVET e-mail: ssantiago@bluewin.ch

**Bioassays of toxicity****Summary of results**

<b>Identification</b> Origin : <i>ARA</i> [undefined] Sample type : <b>Wastewater; ozonation treatment</b> Sampling : <input type="checkbox"/> instantaneous <input checked="" type="checkbox"/> composite Date : (October 2018) Carried out by : Swiss Post Sample nr : <b>A. Ablauf NKB 5655</b> <b>B. Ozoniert 5655 - 1.0</b> [Dosis 1,0 mg O <sub>3</sub> /mg DOC] Remarks : Ref. Envilab Z3049										Recipient : <i>Mrs. J. Otto, Mr. A. Piazzoli</i> Society : <i>Envilab AG</i> Address : <i>CH - 4800 Zofingen</i> Analyse(s) plan : <i>Ceriodaphnia dubia</i>  Reception date : <b>04 - 10 - 2018</b> Registration nr : <b>8604</b> Responsible : <b>S. Santiago</b>									
<b>Ceriodaphnia dubia</b> (ISO 20665 ; AFNOR T90-376 ; Environment Canada SPE 1/RM/21)					Organism : <i>Ceriodaphnia dubia</i> (IFAF-Cemagref) PP beakers (25 ml); 25±1°C; 0,4±0,1 Klux (photoper. 16h:8h) Dilution : medium AFNOR T90-376 modified; food A, Y, xt.T					Date : 05-10-2018 Carried out by : SS Controlled by :									
<b>Chronic toxicity : inhibition of growth population at 8 days</b>																			
Sample nr		Concentration		Mortality at 7 days		Number of offspring ; ♀ = dead mother ; ♂ = + unhatched egg				Average		Std. dev.		Growth (%)		Inhibition (%)			
						Replicates				Σ offs.									
<b>Controls</b> (synthetic medium = dilution medium)		0 / 24 = 0 %				17 16 20 13 16 15 17 17 12 17 15 16 20 13 17 13 14 18 15 16 17 16 16 19				385		16.0		2.1 = 13.1%		100% 0%			
<b>A. Ablauf NKB 5655</b>		90.0%	0 / 12 = 0 %			17 17 23 17 14 10 14 18 22 14 18 11				195		16.3		3.9		101.3% -1.3%			
		60.0%	0 / 12 = 0 %			14 16 14 17 15 21 18 14 20 17 19 16				201		16.8		2.4		104.4% -4.4%			
		45.0%	0 / 12 = 0 %			22 14 17 19 16 20 15 20 20 16 16 15				210		17.5		2.6		109.1% -9.1%			
		22.5%	0 / 12 = 0 %			15 14 15 15 15 16 17 13 16 15 15 17				183		15.3		1.1		95.1% 4.9%			
		11.25%	0 / 12 = 0 %			16 14 15 14 14 16 14 15 17 14 16 16				181		15.1		1.1		94.0% 6.0%			
<b>B. Ozoniert (1,0 mg O<sub>3</sub>)</b> <i>Dilution factor = 1,13</i>		79.6%	0 / 12 = 0 %			22 21 24 18 19 23 18 19 20 15 22 23				244		20.3		2.6		126.8% -26.8%			
		53.1%	0 / 12 = 0 %			24 18 26 16 17 25 15 24 15 19 18 17				234		19.5		4.1		121.6% -21.6%			
		39.8%	0 / 12 = 0 %			18 19 16 25 20 16 21 22 12 21 13 18				221		18.4		3.8		114.8% -14.8%			
		19.9%	0 / 12 = 0 %			19 16 17 15 13 17 20 12 17 18 14 18				196		16.3		2.4		101.8% -1.8%			
		10.0%	0 / 12 = 0 %			21 19 18 16 15 18 19 22 16 16 15 16				211		17.6		2.3		109.6% -9.6%			
Remarks :																			
<b>Conclusions - Comments</b> <b>A. Ablauf NKB</b> ☞ <i>Non toxic</i> None effect of mortality ; no significant inhibition on reproduction at 8 days ( NOEC : 90,0 % ) MSD : 12,3 %  <b>B. Ozoniert (1,0 mg O<sub>3</sub>)</b> ☞ <i>Non toxic</i> None effect of mortality ; none inhibition on reproduction at 8 days ( NOEC : 79,6 % ) MSD : 15,0 %  NOEC = No observed effect concentration ; LOEC = Lowest observed effect concentration ; MSD = Minimum statistical difference (as % of inhibition).										Valid test <input checked="" type="checkbox"/> yes - <input type="checkbox"/> no Controls (at 7 days) : Mortality of the mothers ≤ 20% <input checked="" type="checkbox"/>  Proportion of males ≤ 20% <input checked="" type="checkbox"/> Min. 3 broods for ≥ 60% of alive mothers <input checked="" type="checkbox"/> Average nb. offspring born per live mother ≥ 15 <input checked="" type="checkbox"/>   Couvet, 06-11-2018  S. Santiago									