

Beurteilung der Behandelbarkeit von Abwasser der ARA Frauenfeld mit Ozon

Labormessungen im Zulauf der geplanten
Ozonung, Ozon- und Spurenstoffabbau, Oxi-
dationsnebenprodukte und Biotests

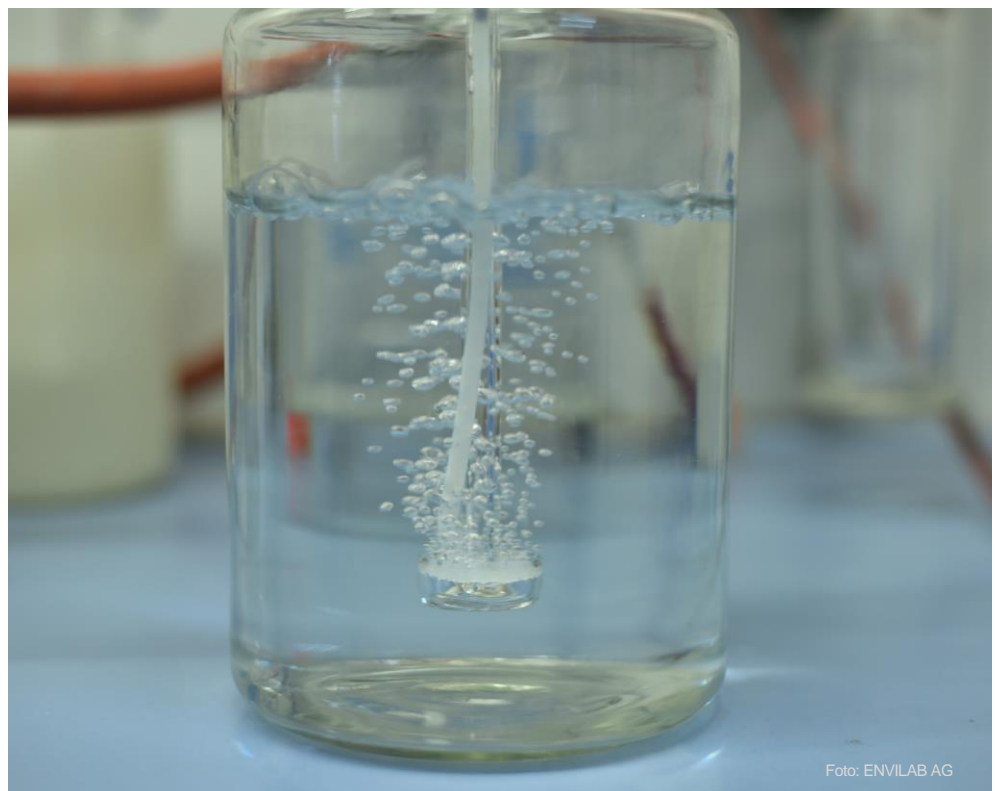


Foto: ENVILAB AG

Zofingen, im Dezember 2019

Im Auftrag des Ingenieurbüros Kuster + Hager

ENVILAB AG

Mühlethalstrasse 25, CH-4800 Zofingen

Telefon +41 (0)62 745 70 50

www.envilab.ch, info@envilab.ch

Version	Datum	Dateiname	Sachbearbeitung	Freigabe
1.0	05.12.2019	Z3563 ARA Frauenfeld – Bericht Ozonung M1-4 v1.0 2019	Livia Jost Johanna Otto Alessandro Piazzoli	Alessandro Piazzoli

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG	4
2	METHODEN	5
2.1	Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung (Stufe 2)	5
2.2	Konzept und Ablauf der Abklärungen im Labor (Stufe 3)	5
2.2.1	Ozonzehrung und •OH-Radikalbildung (Modul 1)	6
2.2.2	Spurenstoffabbau (Modul 2)	6
2.2.3	Oxidationsnebenprodukte (Modul 3)	7
2.3	Biotests (Stufe 4)	8
2.3.1	Ozonung der Abwasserprobe	8
2.3.2	Simulation der biologischen Nachbehandlung	9
2.3.3	Festphasenextraktion für Biotests	9
3	RESULTATE	10
3.1	Messungen im Zulauf zur geplanten Ozonung (Stufe 2)	10
3.1.1	Bromid Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung	10
3.1.2	Chrom _{gesamt} und Chromat	10
3.1.3	Nitrosamine-Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung	11
3.2	Abklärungen im Labor (Stufe 3)	11
3.2.1	Untersuchte Proben und Abwasserparameter	11
3.2.2	Ozonzehrung	13
3.2.3	•OH-Radikalbildung	14
3.2.4	Abbau von Spurenstoffen	15
3.2.5	Oxidationsnebenprodukte	19
3.3	Biotests (Stufe 4)	22
3.3.1	Charakterisierung des Abwassers für die Biotests	22
3.3.2	Ergebnisse der Biotests	23
4	SCHLUSSFOLGERUNGEN	25
4.1	Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse	25
4.2	Empfehlung	26
4.3	Anmerkung zur Datenerhebung	26
5	LITERATURVERZEICHNIS	27
ANHANG		
Anhang 1 Probenahmeprotokolle		
Anhang 2 Analysenberichte Z3536 – L01/17, L01/18 bis L03/18 und L01/19 bis L05/19		
Anhang 3 Ergebnisse Algentest (Ökotoxzentrum)		
Anhang 4 Ergebnisse AMES-Test (Xenometrix)		
Anhang 5 Ergebnisse Daphnien-Test (Soluval Santiago)		

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.

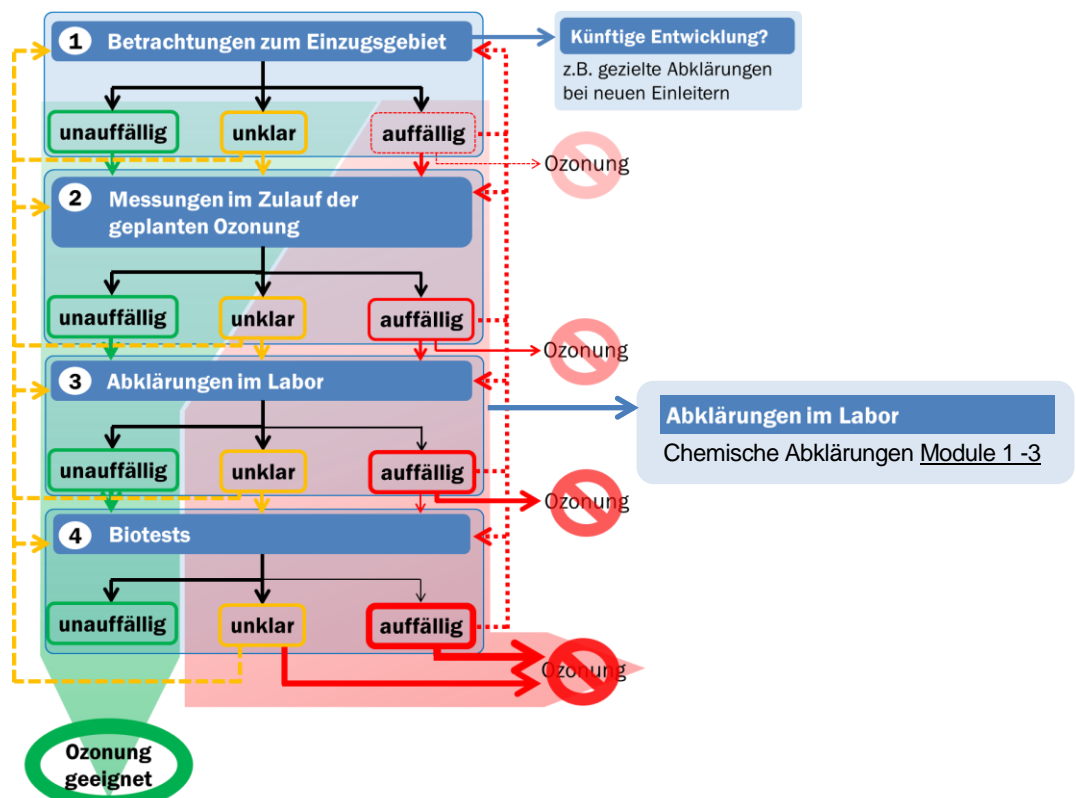


Abbildung 1: Schematische Darstellung des Ablaufs der Abklärungen. Die gestrichelten Linien deuten an, dass bei unklaren/auffälligen Resultaten gewisse Abklärungen wiederholt werden sollten.

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 sowie die zusätzliche Untersuchung der Bromatbildung.

2 METHODEN

2.1 Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung (Stufe 2)

Für die Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung kommen die üblichen etablierten Analysemethoden zum Einsatz (IC für Bromid, ICP-MS für Chrom, Fotometrie für Chrom VI und GC-MS/MS für Nitrosamine). Es wurden dabei während knapp sechs Monaten (Dezember 2017, April bis Juli 2018, März bis Mai 2019) Wochenmischproben vom Ablauf der Nachklärung untersucht. Bromid wurde für jede Wochenmischprobe analysiert, die Nitrosamine wurden drei Mal in einer Wochenmischprobe der Monate Mai, Juni und Juli 2018 untersucht. Chrom_{gesamt} und Chrom VI wurden in einer Monatsmischprobe gemessen und darauffolgend nur noch Chrom_{gesamt} in zwei weiteren Monatsmischproben (April bis Juli 2018).

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 Wochenmischprobe der ARA Frauenfeld erstellt und untersucht. Für die verschiedenen Untersuchungen kommt eine Ozonungsanlage im Labormassstab zum Einsatz (Abbildung 2). Die Oxidationsprozesse werden im Labor im Gegensatz zum Pilotmassstab 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-Wert 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-Wert 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 Labormassstab.

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 O₃/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 (Leitsubstanzen), die in der schweizerischen Gewässerschutzgesetzgebung für die Überprüfung des Reinigungseffekts der vierten Reinigungsstufe festgelegt wurden, bestimmt. Andererseits wurde der Probe Atrazin zugegeben und dessen Abbau bestimmt. In beiden Fällen wird die Abbauleistung über die Differenz zwischen der Anfangskonzentration (C_i) und der Konzentration nach der Ozonung (C_f) im Vergleich zur Anfangskonzentration 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 O₃/g DOC und 1.0 g O₃/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 ($K_{\text{OH}} = 3 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Clemens von Sonntag, 2012). Die experimentell bestimmte Abbaurate wird dann mit der aus den K_{O_3} und K_{OH} berechneten Abbaurate verglichen. Dieser Vergleich erlaubt es, die Reproduzierbarkeit und die Qualität des Moduls 1 zu überprüfen.

SAK₂₅₄-Abnahme (ΔUV)

Der spektrale Absorptionskoeffizient bei der Wellenlänge von 254 nm (SAK₂₅₄) wurde vor und nach der Ozonung gemessen. Damit wird das ΔUV berechnet, welches zukünftig für die Steuerung der Ozonung verwendet werden kann, da es mit der Spurenstoffelimination korreliert.

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 wurde bei drei unterschiedlichen Ozondosierungen (0.5, 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC) gemessen. In der unbehandelten Probe wird neben Bromat und Nitrosaminen auch Bromid gemessen, um die Bromatbildungsrate zu bestimmen.

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 BSB₅ (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 20°C für 5 Tage im Dunkeln inkubiert. Nach der Inkubation werden die Proben nochmals mit einem 0.7 µm Glasfaserfilter filtriert.

Zusätzlich zu diesen Untersuchungen des Moduls 3 wurde anhand der Wochenmischprobe, welche für die Biotests verwendet wurde, eine Bromatbildungsreihe mit Ozondosen von 0.2 – 1.2 g O₃ / g DOC durchgeführt. Damit kann besser abgeschätzt werden, wie viel Bromat bei verschiedenen, in der Praxis betriebsrelevanten, Ozondosen gebildet wird.

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 h 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 (Effekt-Konzentration EC₂₀, EC₅₀), verglichen mit einer Kontrollpopulation. Dies bedeutet, dass ein höherer EC₂₀- oder EC₅₀-Wert einer besseren Wasserqualität entspricht (da anteilmässig mehr Abwasser benötigt wird, um einen negativen Effekt zu erzeugen).
- Fischartest: Der Fischartest ist für die Untersuchung der Toxizität von Abwässern entwickelt worden und zeigt u.a. teratogene Wirkungen (Probleme bei Fortpflanzung / Missbildungen) an. In Deutschland ist der Fischartest nach DIN EN ISO 15088 ein Teil der "Deutschen Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung".

2.3.1 Ozonung der Abwasserprobe

Die untersuchte Abwasserprobe für die Biotests wurde mit einer Ozondosis von 1.0 g O₃ / 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.

Die biologische Nachbehandlung wurde analog zum Modul 3 durchgeführt (siehe Abschnitt 2.2.3).

2.3.3 Festphasenextraktion für Biotests

Für zwei Biotests (AMES- und kombinierter Algentest) werden die Proben durch die ENVILAB AG mittels Festphasenextraktion aufkonzentriert. Dazu wird pro Probe und Biotest 500 mL des Abwassers mittels Festphasenextraktion 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 zur geplanten Ozonung (Stufe 2)

3.1.1 Bromid Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung

Insgesamt wurden 24 Wochenmischproben untersucht, was einem Zeitraum von 6 Monaten entspricht. In der Abbildung 3 sind die Bromidkonzentrationen von April 2018 bis Juli 2018 und März 2019 bis Mai 2019 abgebildet; es fehlen die 4 Messungen von Dezember 2017 mit Konzentrationen von ca. 50 µg/L. Im untersuchten Zeitraum lagen die Bromidkonzentrationen im Mittel bei ca. 70 µg Bromid/L; meistens befanden sich die Bromidkonzentrationen im unauffälligen Bereich von unter 100 µg/L, was auf einen geringen Bromid relevanten industriellen Einfluss zurückzuführen ist. Allerdings lagen im Probenahmezeitraum vier Proben im unklaren Bereich mit Konzentrationen von knapp über 100 µg/L. Die erhöhten Bromidkonzentrationen wurden sowohl in 2018 wie auch in 2019 in April gemessen. Die Bromidkonzentrationen unterliegen einer gewissen Dynamik und befinden sich meistens im unauffälligen Bereich, weshalb sie als unklar eingestuft werden.

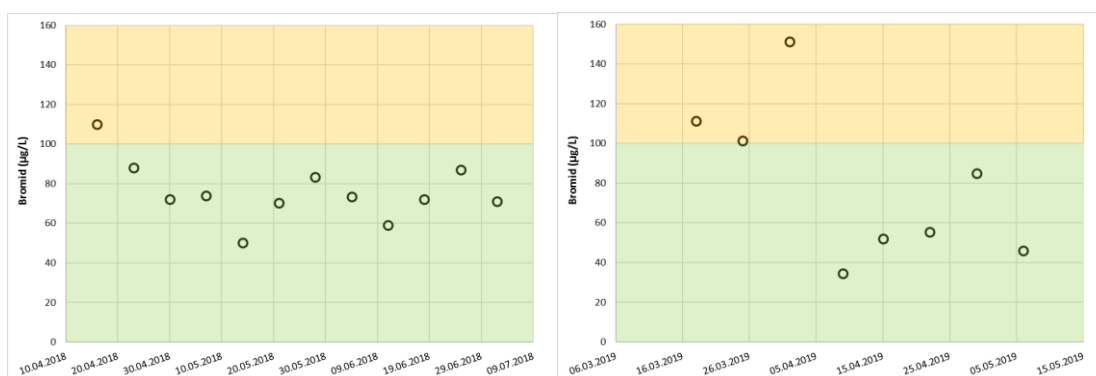


Abbildung 3: Bromidmessungen in Wochenmischproben von April 2018 bis Juli 2018 und März 2019 bis Mai 2019. Der Bereich <100 µg/L (unauffällig) ist grün und über 100 (bis 400 µg/L, unklar) gelb markiert.

3.1.2 Chrom_{gesamt} und Chromat

Für die erste Monatsmischprobe wurden beide Spezifizierungen des Chroms gemessen, in den darauffolgenden zwei Monatsmischproben nur noch Chrom_{gesamt}. Alle Messungen liegen in einem für Abwasser üblichen Rahmen und werden daher als unauffällig eingestuft.

Tabelle 1: Chrom_{gesamt} und Chromat Messungen in Monatsmischproben im Ablauf des Nachklärbeckens (NKB).

Parameter	16.04.-13.05.2018	14.05.-10.06.2018	11.06.-08.07.2018	Einheit
Chrom _{gesamt}	<0.001	0.001	<0.001	mg Cr/L
Chromat (Cr VI)	<0.001	nb	nb	mg Cr(VI)/L

nb: nicht bestimmt

3.1.3 Nitrosamine-Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung

Die Nitrosamine wurden während drei Monaten einmal im Monat in einer Wochenmischprobe quantifiziert (Tabelle 2). Im Zulauf der geplanten Ozonung wurde nur in einer Probe vom Mai 2018 ein Nitrosamin im Abwasser nachgewiesen. Die NMOR Konzentration ist jedoch sehr tief (Nahe der Bestimmungsgrenze) und unauffällig. 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. Diese werden bis zu 70% (NDMA) und 40% (NMOR) in der biologischen Stufe der ARA abgebaut (Krauss, 2009).

Tabelle 2: Nitrosaminkonzentrationen im Ablauf des Nachklärbeckens der ARA Frauenfeld. Bestimmungsgrenze von 0.005 µg/L (NDMA, NMEA, NMOR, NPIP und NPYR) oder 0.05 µg/L (NDBA, NDEA, NDIBA, NDPA), < = unter Bestimmungsgrenze.

Parameter	Proben		
	2814 (2018) 07.-13.05.2018	3478 (2018) 04.-10.06.2018	4144 (2018) 02.-08.07.2018
NDBA (n-Nitroso-dibutylamin)	<	<	<
NDEA (n-Nitroso-diethylamin)	<	<	<
NDIBA (n-Nitroso-di-isobutylamin)	<	<	<
NDMA (n-Nitroso-dimethylamin)	<	<	<
NDPA (n-Nitroso-dipropylamin)	<	<	<
NMEA (n-Nitroso-methylethylamin)	<	<	<
NMOR (n-Nitroso-morpholin)	0.006 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 5-Tagesmischprobe vom Ablauf des Nachklärbeckens (NKB) der ARA Frauenfeld verwendet. Im Beprobungszeitraum bewegten sich die Zulaufmengen der ARA Frauenfeld zwischen 10'800 und 11'500 m³/Tag. Die gemessenen pH-Werte bei der Probenahme im Ablauf NKB lagen im Durchschnitt bei 7.7 (Anhang 1). Die im Weiteren verwendeten Probennummern und Probenbezeichnungen sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Bezeichnungen und Beschreibung der in dieser Arbeit untersuchten Proben.

Probennummer	Abwasser aus	Probenahmedatum	Ozonung	Nachbehandlung
3878	Ablauf NKB ARA Frauenfeld	Mischprobe vom 19.06. + 24.-27.06.2019	-	-
3878-0.5	"	"	0.5 g O ₃ / g DOC	-
3878-1.0	"	"	1.0 g O ₃ / g DOC	
3878-1.5	"	"	1.5 g O ₃ / g DOC	
3878-0.5B	"	"	0.5 g O ₃ / g DOC	Simulation einer biologischen Behandlung nach der Ozonung
3878-1.0B	"	"	1.0 g O ₃ / g DOC	
3878-1.5B	"	"	1.5 g O ₃ / g DOC	

Die allgemeinen und organischen Parameter sowie die Stickstoff-Spezies und Ionen der untersuchten Proben sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Das für die Untersuchungen verwendete Abwasser (Probe 3878) wies einen DOC von 5.6 mg C/L auf. Der Bromidwert lag wieder im unauffälligen Bereich von 60 µg Bromid/L.

Tabelle 4: Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung der Probe 3878 (Abwasser Ablauf NKB ARA Frauenfeld).

Parameter	3878	Bestimmungsgrenze	Einheit
pH-Wert	7.81	1 bzw. 14	-
pH-Wert <small>(nach HCl Zugabe)</small>	7.72		
Leitfähigkeit (25°C)	1'020	1	µS/cm
SAK ₂₅₄	0.134	0.001	Ext.cm ⁻¹
DOC	5.6	0.1	mg C/L
Ammonium-N	0.10	0.03	mg N/L
Nitrit-N	0.09	0.03	mg N/L
Nitrat-N	14	0.01	mg N/L
Stickstoff <small>gesamt</small>	18	5	mg N/L
Bromid	0.060	0.01	mg Br/L
Chlorid	97	0.1	mg Cl ⁻ /L
Fluorid	<	0.1	mg F ⁻ /L
Bromat	<	0.001	mg BrO ₃ /L
Chromat (Chrom VI)	<	0.003	mg Cr(VI)/L

3.2.2 Ozonzehrung

Die Ozonexposition wurde in der Probe 3878 für die Dosen 0.5, 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC bestimmt. Die Ozonabbaukurven sind in Abbildung 4 dargestellt.

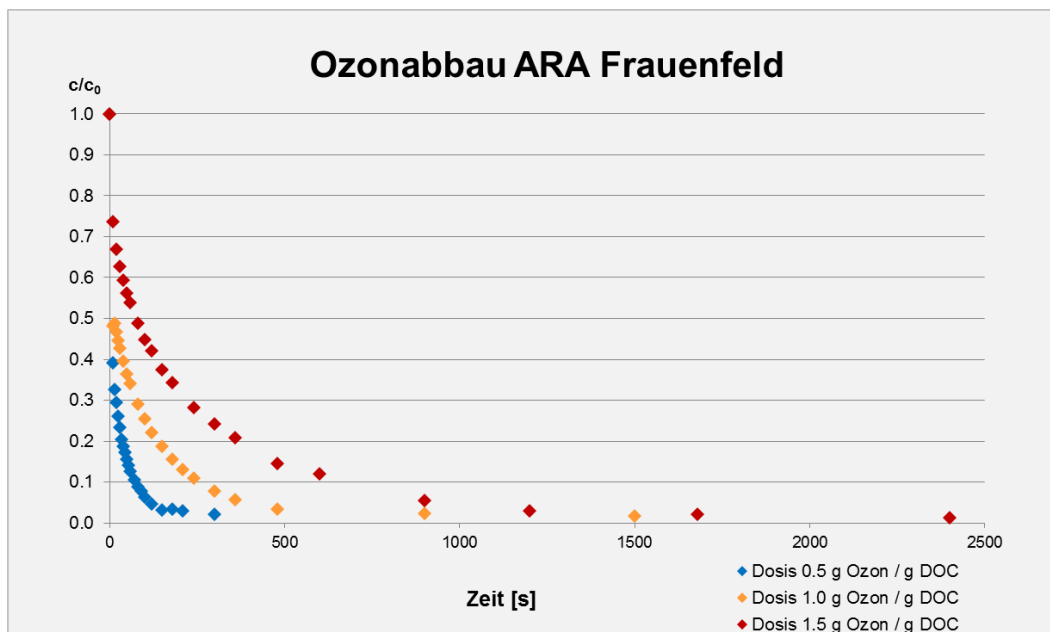


Abbildung 4: Ozonabbaukurven für die drei Ozondosen 0.5, 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC.

Die Ozonexposition wurde per Integration der Abbaukurven ermittelt. Die Werte für die Ozonexposition sind in der untenstehenden Tabelle 5 zusammengefasst. Im Weiteren sind die Ozonkonzentrationen im Batchreaktor und die Ozondosierungen pro m³ Abwasser angegeben.

Tabelle 5: Ozonexposition in Mol-Sekunden und Ozondosierung pro m³ Abwasser bei den verwendeten auf den DOC bezogenen Ozondosen (Probe 3878, DOC von 5.6 mg/L).

Parameter	Ozonkonzentration im Batch (Experiment) (g/m ³)	Verdünnungsfaktor	Ozondosis (gesamt) in Bezug auf Abwasser (g/m ³)	Ozondosis zur Elimination von Nitrit (g/m ³)	Ozondosis bezogen auf den DOC (g/m ³)	Ozon-Exposition (mol·s)
Ozondosis 0.5	2.9	1.08	3.11	0.31	2.8	0.00171
Ozondosis 1.0	5.2	1.14	5.91	0.31	5.6	0.0111
Ozondosis 1.5	7.3	1.20	8.71	0.31	8.4	0.0361

Bei der Probe 3878 liegt die Ozonexposition der ARA Frauenfeld bei der Ozondosis 0.5 g O₃ / g DOC im mittleren, bei der Ozondosis 1.0 g O₃ / g DOC im oberem Referenzbereich und bei der Dosis 1.5 g O₃ / g DOC ausserhalb vom Referenzbereich der Eawag-Daten (Abbildung 5). Das bedeutet, dass das Ozon im Abwasser im Vergleich zu anderen ARA länger stabil ist und dass das Abwasser dementsprechend länger dem Ozon ausgesetzt ist. Da nur die Ozondosis 1.5 g O₃ / g DOC ausserhalb des Referenzbereichs liegt, und diese Dosis auf grosstechnische Anlagen nicht angewendet wird, wird die Ozonexposition als unauffällig beurteilt.

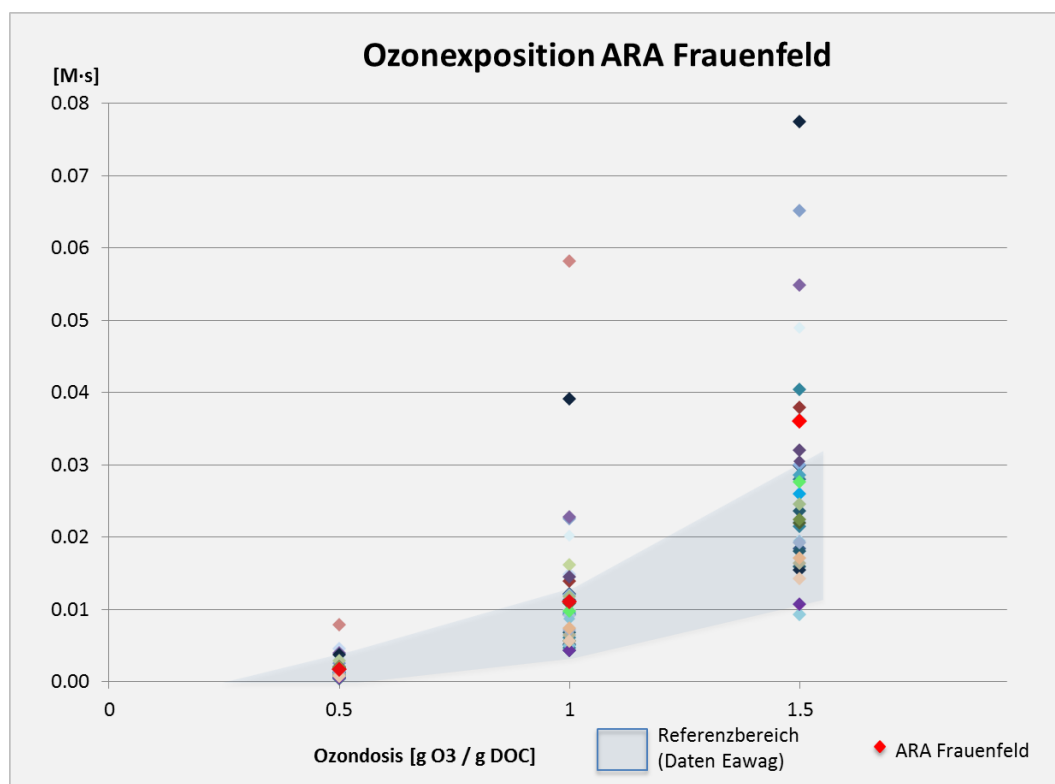


Abbildung 5: Ozonexposition der ARA Frauenfeld im Vergleich mit Daten von Abwässern anderer Schweizer ARA.

3.2.3 •OH-Radikalbildung

Die •OH -Radikalbildung wurde indirekt über den Abbau von para-Chlorobenzoessäure (pCBA) bestimmt. pCBA wird nicht von Ozon direkt abgebaut, wohl aber von den bei der Ozonung entstehenden •OH-Radikalen ($K_{O_3} = <1 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, $K_{\bullet\text{OH}} = 5 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, Clemens von Sonntag, 2012). In der untenstehenden Tabelle 6 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_3 / g DOC ist diese noch knapp im Referenzbereich, für die Ozondosis 1.0 g O_3 / g DOC liegt sie im mittleren Referenzbereich und für 1.5 g O_3 / g DOC im oberem Referenzbereich (Abbildung 6). Da sich alle Messwerte im Referenzbereich befinden, wird die •OH - Radikalbildung als unauffällig beurteilt werden.

Tabelle 6: Abbau von pCBA in % und •OH-Radikalexposition in Mol-Sekunden bei drei Ozondosen für die Probe 3878.

Parameter	Probe 3878	
	Abbau von pCBA [%]	•OH-Radikalexposition [mol·s]
Ozondosis 0.5 g O_3 / g DOC	38.7	$9.79 \cdot 10^{-11}$
Ozondosis 1.0 g O_3 / g DOC	80.7	$3.29 \cdot 10^{-10}$
Ozondosis 1.5 g O_3 / g DOC	95.0	$5.99 \cdot 10^{-10}$

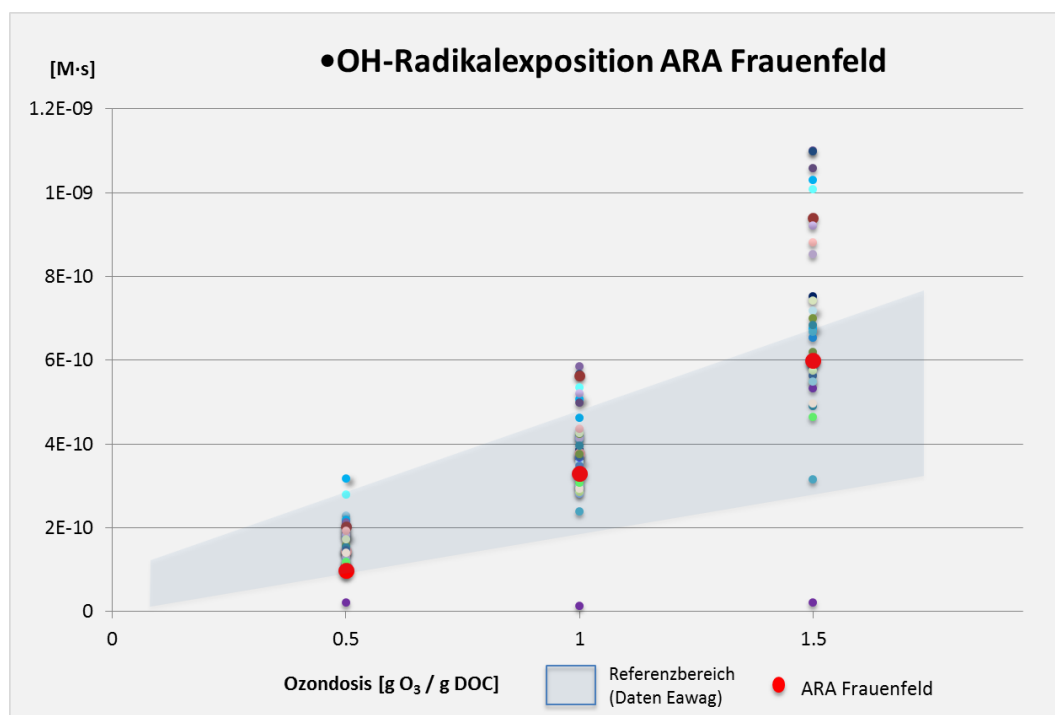


Abbildung 6: •OH-Radikalexposition im Vergleich zu anderen Abwässern.

3.2.4 Abbau von Spurenstoffen

Atrazinabbau

Atrazin wird ebenso wie pCBA vorwiegend über den •OH-Radikalweg abgebaut. Der berechnete und der experimentell bestimmte Abbau von Atrazin bei verschiedenen Ozondosen sind in der Tabelle 7 wiedergegeben. Die theoretisch aus dem Abbau von pCBA berechnete Atrazinabbaurate stimmt für die Ozondosen 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC sehr gut mit den experimentell bestimmten Raten überein. Bei der Ozondosis von 0.5 g O₃ / g DOC ist der experimentelle Abbau hingegen leicht höher als der theoretisch berechnete (Tabelle 7).

Tabelle 7: Theoretisch und experimentell bestimmte Abbauraten von Atrazin.

Parameter	Atrazinabbau experimentell [%]	Atrazinabbau theoretisch [%]	Abweichung Atrazinabbau theoretisch vs. experimentell [%]
Ozondosis 0.5 g O ₃ / g DOC	30.3	22.5	+7.8
Ozondosis 1.0 g O ₃ / g DOC	58.3	58.9	-0.6
Ozondosis 1.5 g O ₃ / g DOC	83.9	82.0	+1.9

Im Vergleich mit dem Atrazinabbau in Abwässern anderer ARA zeigt sich, dass der Atrazinabbau im Abwasser der ARA Frauenfeld für die tiefste Ozondosis im oberen Bereich, für die mittlere Ozondosis im tieferen Bereich und für die höchste Ozondosis im mittleren Bereich liegt (Abbildung 7).

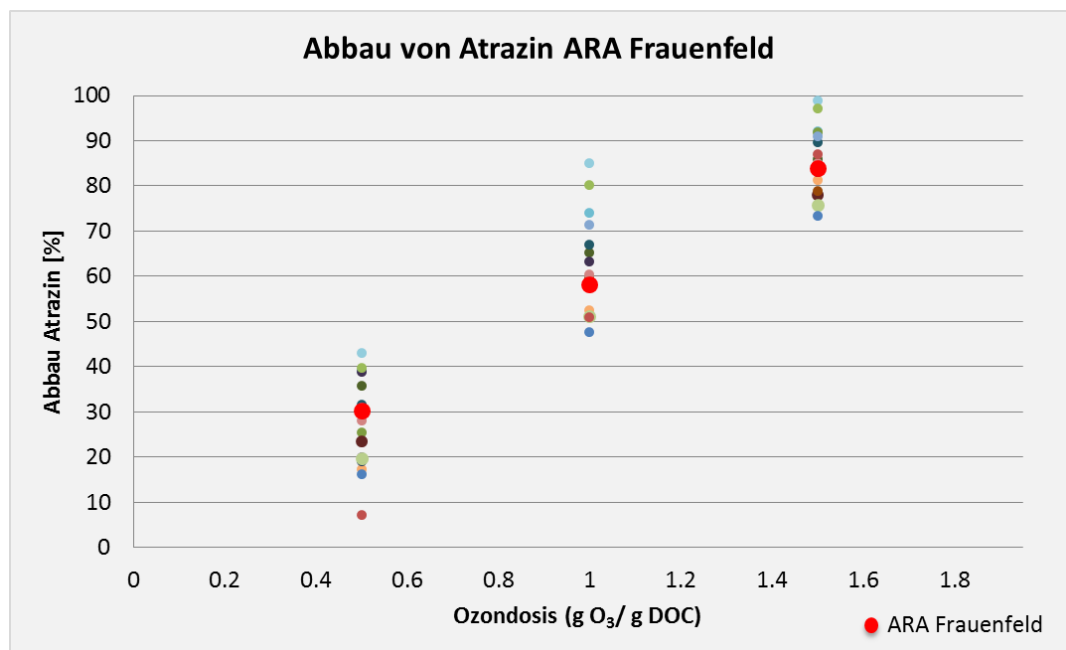


Abbildung 7: Vergleich des Atrazinabbaus mit dem Abbau anderer ARAs.

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 O₃ / g DOC) bestimmt. In der Tabelle 8 sind die gemessenen Stoffe und die resultierenden Konzentrationen angegeben.

Tabelle 8: Gemessene Konzentrationen von Spurenstoffen bei verschiedenen Ozondosen im Abwasser der ARA Frauenfeld (<: unter Bestimmungsgrenze).

Parameter	3878	3878-0.5	3878-1.0	Best.-grenze	Einheit
Kategorie 1					
Amisulprid	0.32	<	<	0.01	µg/L
Carbamazepin	0.41	<	<	0.01	µg/L
Citalopram	0.10	<	<	0.01	µg/L
Clarithromycin	0.07	<	<	0.01	µg/L
Diclofenac	1.42	<	<	0.01	µg/L
Hydrochlorothiazid	0.92	<	<	0.01	µg/L
Metoprolol	0.25	<	<	0.01	µg/L
Venlafaxin	0.23	<	<	0.01	µg/L
Kategorie 2					
Benzotriazol	3.34	0.92	<	0.05	µg/L
Candesartan	0.23	0.05	<	0.01	µg/L
Irbesartan	0.48	0.15	0.02	0.01	µg/L
Methylbenzotriazol	1.57	<	<	0.05	µg/L

Der für diese Stoffe gemessene Reinigungseffekt gegenüber dem Ablauf NKB mit den zwei untersuchten Ozondosen ist in Abbildung 8 dargestellt.

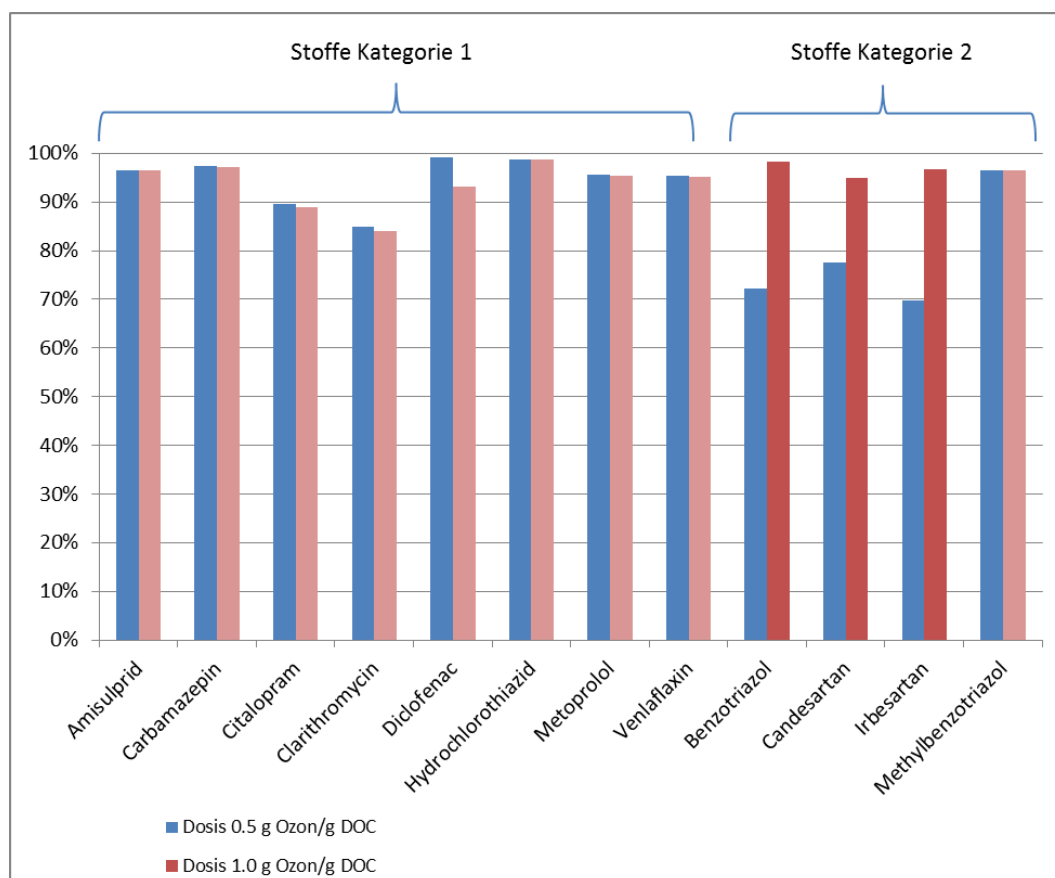


Abbildung 8: Abbauleistung der Ozonung bei den Dosen 0.5 und 1.0 g O₃ / g DOC in Batch-Versuchen mit Abwasser der ARA Frauenfeld. Die Abbauraten bei der Dosis 1.0 sind hellrot eingefärbt, wenn aufgrund der Verdünnung der Probe mit Ozon-Starkwasser tiefere Eliminationsraten gemessen wurden als bei der Dosis 0.5.

Im Laborversuch wurde für die hier untersuchte Abwasserprobe der ARA Frauenfeld (Ablauf NKB) bei einer Ozondosis von 0.5 g O₃ / g DOC ein durchschnittlicher Spurenstoffabbau (arithmetisches Mittel) von >89% erreicht, bei einer Ozondosis von 1.0 g O₃ / g DOC sogar einer von >94%. Es ist zu beachten, dass diese Abbauraten nicht den Raten 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.

Abnahme des SAK₂₅₄ (ΔUV)

Der SAK₂₅₄ wurde vor und nach der Ozonung gemessen. In der Tabelle 9 sind die SAK₂₅₄-Werte sowie das daraus berechnete ΔUV angegeben. Das ΔUV kann zukünftig für die Steuerung der Ozonung verwendet werden, muss jedoch für jede ARA individuell mit der Spurenstoffelimination korreliert werden.

Tabelle 9: Gemessenen SAK₂₅₄-Werte und das daraus berechnete ΔUV .

Parameter	3878	3878-0.5	3878-1.0	3878-1.5
SAK ₂₅₄ [Ext.cm ⁻¹]	0.134	0.078	0.059	0.047
ΔUV (berechnet)	-	42%	56%	65%

Die SAK₂₅₄-Abnahme ist vergleichbar mit 18 deutschen Kläranlagen (KA) (siehe Abbildung 9) und liegt im grünen Bereich, sehr nahe am Median (rote Linie).

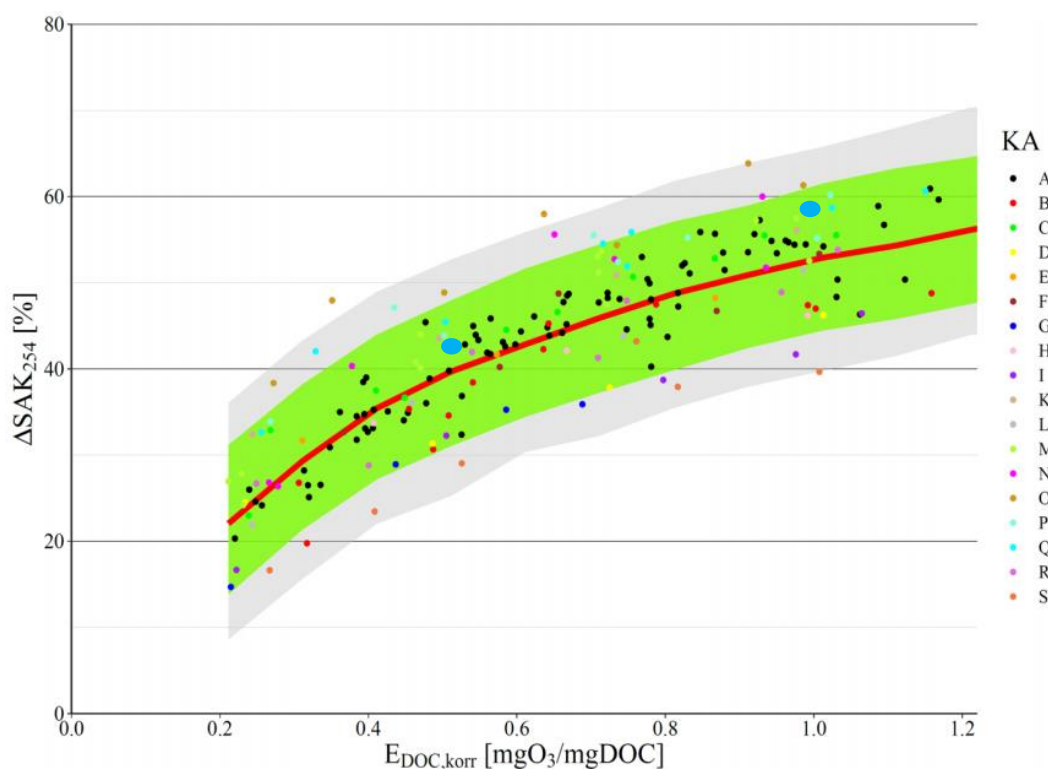


Abbildung 9: Referenzbereich des ΔSAK_{254} gegenüber dem spez. Ozoneintrag von insgesamt 18 deutschen ARA. Der grün bzw. grau schattierte Bereich entspricht dem 80% bzw. 95%-Vorhersageintervall, die rote Linie dem Median (generalisiertes Modell mit Normalverteilung, log-Transformation). Der blaue Punkt entspricht den Werten, welche in der Probe der ARA Frauenfeld gemessen wurde. Quelle: (Zietzschmann, et al., 2018)

3.2.5 Oxidationsnebenprodukte

Bromatbildung bei der Ozonung

In Tabelle 10 sind die Bromidkonzentration der unbehandelten Probe 3878, das Oxidationsnebenprodukt Bromat bei allen Proben, sowie die Bromatbildungsrate bei den unterschiedlichen Ozondosen angegeben.

Tabelle 10: Gemessene Bromid- und Bromatkonzentrationen.

Parameter	3878	3878-0.5	3878-1.0	3878-1.5
Bromid [mg Br/L]	0.060	-	-	-
Bromat [mg BrO ₃ /L]	<0.001	0.002	0.009	0.022
Bromatbildungsrate (in mol%)	-	2.3%	9.2%	22.8%

Das unbehandelte Abwasser weist wie zu erwarten kein Bromat auf. Bereits durch die tiefste Ozondosis von 0.5 g O₃ / g DOC konnte Bromat nachgewiesen werden. Mit steigender Ozondosis wird nachweislich Bromat gebildet und mit der höchsten Ozondosis von 1.5 g O₃ / g DOC beträgt die Bromat-Bildungsrate 23%. Die Bromat Messwerte liegen immer noch unter dem Indikatorwert EQS-Wert (Environmental Quality Standard) von 50 µg/L für Oberflächengewässer, welcher vom Ökotoxzentrum vorgeschlagen wurde (Ökotoxzentrum, 2016). Die Bromatbildungsraten liegen im mittleren bis oberen Bereich verglichen mit anderen Schweizer Abwässern und steigen wie zu erwarten mit den applizierten Ozondosen, vor allem mit einer Ozondosis von 1.5 g O₃ / g DOC ist die Bromatbildung relativ hoch.

Bromatbildung bei einer feinstufigen Ozondosierung

Um die Bromatbildung vertiefter zu untersuchen, wurde die Wochenmischprobe der Biotests (Probennummer 5766, siehe Tabelle 13) mit sieben Ozondosen (0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8, 1.0 und 1.2 g O₃ / g DOC) ozoniert. Die Probe weist eine DOC-Konzentration von 5.5 mg/L, enthält kein nachweisbares Nitrit und die Bromid-Konzentration liegt bei 90 µg/l (siehe Tabelle 14). In der Ausgangsprobe wurde kein Bromat nachgewiesen. Bereits ab einer Ozondosis von 0.2 g O₃ / g DOD wird Bromat gebildet. Wie zu erwarten steigt die Bromatkonzentration mit zunehmender Ozondosis an (Tabelle 11 und Abbildung 10). Der „Knick-Punkt“ der Bromatbildungskurve befindet sich zwischen 0.4 und 0.6 g O₃ / g DOC; diese Dosen entsprechen den in der Praxis angewandten Ozondosen. Ab ca. 0.9 g O₃ / g DOC liegt die Bromatkonzentration über dem Wert der Trinkwasserverordnung von 10 µg/L, jedoch selbst mit der höchsten Ozondosis 1.2 g O₃ / g DOC noch unterhalb des EQS von 50 µg/L; es ist zu beachten dass dies von der Bromidkonzentration der Probe abhängt. Da mehr Bromat entsteht, wenn stark bromidhaltiges (>100 mg/L) Abwasser ozoniert wird, sollten Abklärungen vorgenommen werden, um die Bromidquelle zu identifizieren und falls möglich den Bromideintrag zu verringern.

Tabelle 11: Gemessene Bromid- und Bromatkonzentrationen in der Wochenmischprobe 5766 bei verschiedenen Ozondosen. Die Ozondosen sind mit -0.X nach der Probenummer in der Tabelle gekennzeichnet.

Parameter	5766	5766-0.2	5766-0.4	5766-0.5	5766-0.6	5766-0.8	5766-1.0	5766-1.2
Bromid [mg Br/L]	0.093	0.097	0.087	0.085	0.088	0.080	0.083	0.078
Bromat [mg BrO ₃ /L]	<0.001	0.001	0.002	0.003	0.004	0.009	0.015	0.019
Bromatbildungsrate (in mol%)	-	0.7	1.2	1.9	2.6	5.8	10	13

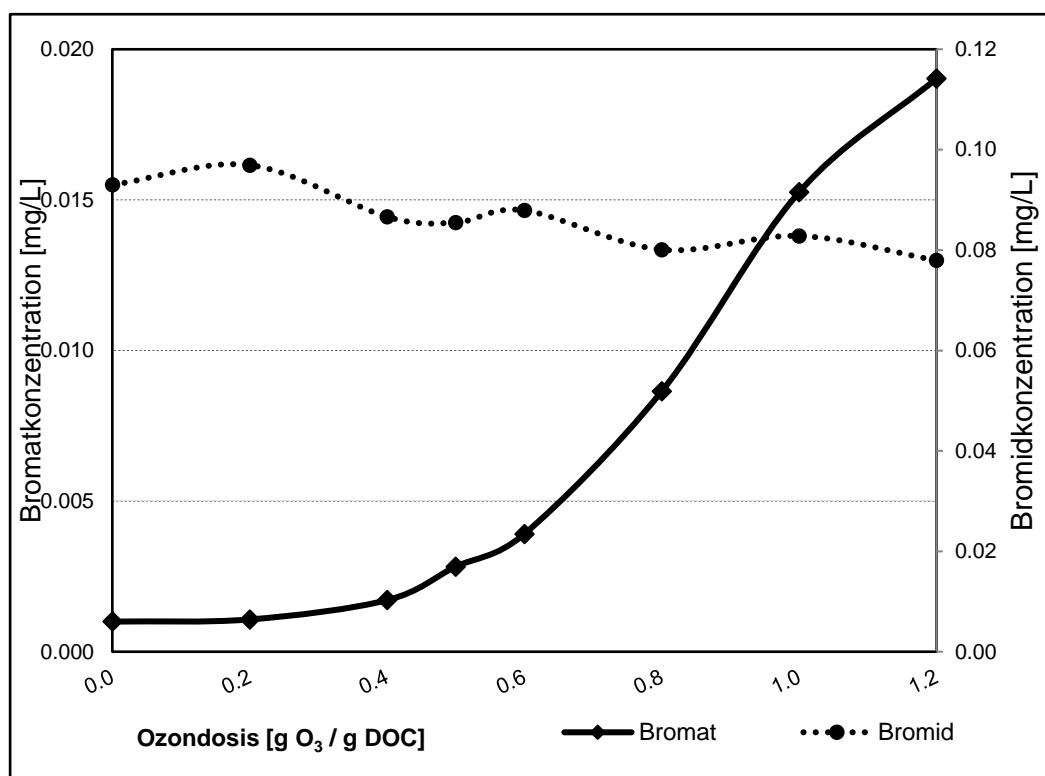


Abbildung 10: Graphische Darstellung der Bromid- und Bromat-Konzentrationen bei verschiedenen Ozondosen.

Nitrosamine

Die in den verschiedenen Proben gemessenen Nitrosaminkonzentrationen sind in Tabelle 12 angegeben. Im nicht ozonierten Abwasser sind bereits Nitrosamine nachweisbar, die NMOR-Konzentration liegt aber sehr nahe an der Bestimmungsgrenze. Durch die Ozonung mit 0.5, 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC wird NDMA gebildet. Die NDMA Konzentrationen sind für alle Ozondosen etwa gleich hoch (ca. 30ng/L). Dieser Befund deutet darauf hin, dass gewisse Vorläufer-Substanzen im Abwasser vorkommen, die schon bei geringen Ozondosen vollständig zu NDMA umgewandelt werden. NMOR ist bei einer Ozondosis von 0.5 g O₃ / g DOC noch nachweisbar, jedoch nicht mehr bei den beiden Ozondosen 1.0 und 1.5 g O₃ / g DOC. Durch die biologische Nachbehandlung des ozonierten Abwassers kann die Konzentration von NDMA für zwei Ozondosen wieder unter die Bestimmungsgrenze gesenkt werden, nicht aber bei der Ozondosis

von 1.0 g O₃ / g DOC. Erstaunlicherweise wird NMOR nach der Simulation der biologischen Behandlung nachgewiesen.

Diese Ergebnisse decken sich grundsätzlich mit einer Studie der Eawag auf schweizerischen ARA, in welcher bewiesen wurde, dass Nitrosamine biologisch abgebaut werden: bis zu 70% bei NDMA und 40% bei NMOR (Krauss, 2009). Die durch Ozon gebildeten Nitrosamine liegen im tiefen ng/L Bereich und sind daher als unkritisch zu beurteilen (Wunderlin, et al., 2015).

Tabelle 12: Nitrosaminkonzentrationen in µg/L für die verschiedenen Ozondosen sowohl vor als auch nach der biologischen Nachbehandlung (B) des ozonierten Abwassers. Bestimmungsgrenze von 0.005 µg/L (NDMA, NMEA, NMOR, NPIP und NPYR) oder 0.05 µg/L (NDBA, NDEA, NDIBA, NDPA), < = unter Bestimmungsgrenze.

Parameter	3878	3878-0.5	3878-0.5B	3878-1.0	3878-1.0B	3878-1.5	3878-1.5B	Einheit
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<	0.027	<	0.027	0.012	0.028	<	µg/L
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	0.006	0.005	0.007	<	0.006	<	<	µg/L
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<	<	<	<	<	<	<	µg/L

3.3 Biotests (Stufe 4)

3.3.1 Charakterisierung des Abwassers für die Biotests

Die Biotests wurden nach den Abklärungen im Labor (Stufe 3) vorgenommen. Die verwendeten Probennummern finden sich in Tabelle 13.

Tabelle 13: Bezeichnungen und Beschreibung der für die Biotests verwendeten Proben.

Probennummer	Abwasser aus	Probenahmedatum	Ozonung
5766	Ablauf NKB ARA Frauenfeld	Mischprobe vom 15.-20.09.2019	-
5766-1.0	Ozonierte Probe 5766		1.0 g O ₃ / g DOC
5766-1.0B	Ozonierte Probe 5766 inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung	-	1.0 g O ₃ / g DOC

Die Probe 5766 wurde auf verschiedene Parameter untersucht, die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 14. Die Stickstoff-, Kohlenstoff- und Ionen-Konzentrationen sind der Probe Nr. 3878 (siehe Tabelle 4) sehr ähnlich.

Tabelle 14: Charakterisierung der Abwasserzusammensetzung der Probe 5766 (Ablauf NKB der ARA Frauenfeld).

Parameter	5766	Bestimmungsgrenze	Einheit
pH-Wert	7.88	1 bzw. 14	-
pH-Wert (nach Anpassung mit HCl)	7.67	1 bzw. 14	-
Leitfähigkeit (25°C)	1'082	1	µS/cm
SAK ₂₅₄	0.133	0.001	Ext.cm ⁻¹
DOC	5.5	0.1	mg C/L
CSB _{gelöst} (0.7µm)	14	5	mg O ₂ /L
Ammonium-N	0.016	0.03	mg N/L
Nitrit-N	<0.015	0.015	mg N/L
Nitrat-N	24	0.01	mg N/L
Stickstoff _{gesamt}	27	5	mg N/L
Bromid	0.09	0.01-0.5	mg Br/L
Chlorid	120	0.1	mg Cl/L
Fluorid	<0.1	0.1	mg F/L
Bromat	<0.001	0.001	mg BrO ₃ /L

3.3.2 Ergebnisse der Biotests

Um die Bildung von unbekannten toxischen Oxidationsnebenprodukten zu prüfen, wurden verschiedene Biotests mit der Probe 5766 vor und nach der Ozonung (1.0 g O₃ / g DOC) mit anschliessender Simulation einer biologischen Nachbehandlung durchgeführt. Die Resultate sind in der Tabelle 15 zusammengestellt.

Tabelle 15: Ökotoxikologische Beurteilung des unbehandelten (Ablauf NKB) und des nach der Ozonung biologisch nachbehandelten Abwassers.

Parameter	Einheit	5766 (Ablauf NKB der ARA Frauenfeld)	5766-1.0B 1.0 g O ₃ / g DOC (ozonierte Probe plus bio- logische Nachbehandlung)
Ames-Test SPE TA98 - S9	Mutagene Datenpunkte und Dosisabhängigkeit (Zusammenfassende Be- urteilung)*	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 concen- tration (DEQ) (ng/L)**	152.2 (95% CI: 144.3 – 160.5)	21.2 (95% CI: no fit)
Algen Wachstum (mit SPE)	Toxic equivalent concen- tration (TEQ) (mg/L)	1.64 (95% CI: 0.05 -56.51)	Keine Hemmung
Daphnientest	EC ₅₀ resp. EC ₂₀ ***	NOEC **** = 90.0%	NOEC = 79.7%
Fischeitertest	G-Wert*****	G1	G1

* 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. Bei einer Überschreitung dieses Wertes können negative Effekte auf Wasserorganismen nicht mehr ausgeschlossen werden (www.ekotoxzentrum.ch). Bei einer Abnahme der Werte nach der Ozonung wird der Effekt als positiv beurteilt, daher grün, auch wenn der Zielwert noch nicht erreicht wird.

***Beurteilung der EC₅₀ resp. EC₂₀ 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: EC₅₀ nicht messbar, EC₂₀ > 50%.

**** NOEC = No effect concentration

*****Angabe wird die niedrigste Verdünnungsstufe, bei der mind. 90% der Eier überleben. G1 = 100% Abwasser, G2 = 50% Abwasser, G3: 25% Abwasser, G4: 12.5% Abwasser.

AMES Test

Der AMES Test zeigt die Mutagenität der Abwasserproben. Sowohl vor als auch nach der Ozonung inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung weist das Abwasser der ARA Frauenfeld keinen mutagenen Effekt auf einen der untersuchten Stämme auf. Das heisst, das Abwasser wird durch eine Ozonung nicht toxischer für die untersuchten Stämme.

Kombinierter Algentest

Beim Algentest wird zum einen die Photosynthesehemmung (angegeben als Diuron-Äquivalent Konzentration DEQ) und zum anderen die Wachstumshemmung (angegeben als Toxika-Äquivalent Konzentration TEQ) gemessen. Die unbehandelte Abwasserprobe liegt über den Anforderungen der GSchV Anhang 3 FIV für die DEQ. Die TEQ liegt zwar unterhalb der Anforderung der GSchV, weist jedoch ein sehr grosses Konfidenzintervall auf. Daher ist es nicht eindeutig sicher, ob die

Probe die Anforderung wirklich erfüllt. Mit einer Ozondosis von 1.0 g O₃ / g DOC (inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung) werden sowohl DEQ als auch TEQ deutlich reduziert; es sind keine Effekte mehr nachweisbar. Man kann daher davon ausgehen, dass das Abwasser der ARA Frauenfeld nach der Ozonung weniger toxisch für Algen ist als vor einer Ozonung.

Daphnien Test

Der Daphnien-Test zeigt, dass die Probe vor und nach der Ozonung inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung keine Toxizität aufweist (No effect concentration (NOEC) = 90.0 %; resp. 79.7%). Die Abnahme des NOEC ist auf die Verdünnung des Abwassers mit der Ozon-Stammlösung zurückzuführen. Dieser Test zeigt somit, dass sich die Toxizität des Abwassers für Daphnien nach der Ozonung nicht erhöht. In Gegenteil wird aus der Abbildung 11 ersichtlich, dass die Daphnienpopulation mit dem Abwasser nach der Ozonung sogar mehr Wachstum gezeigt hat im Vergleich zur Kontrollgruppe und zum unozonierten Abwasser.

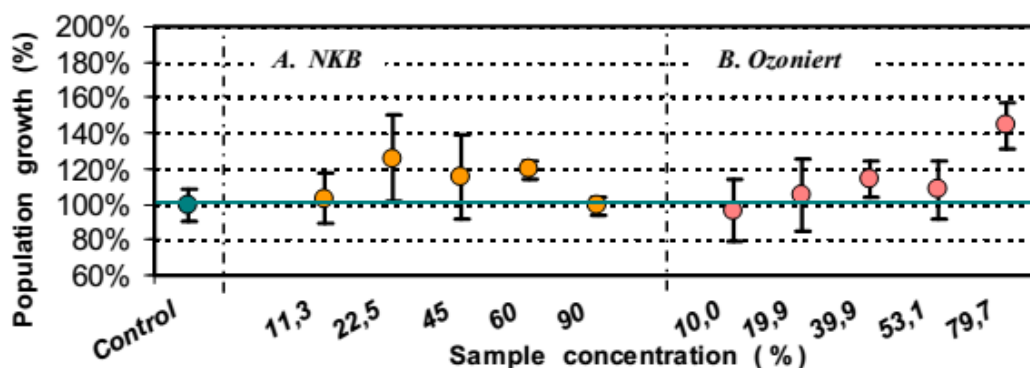


Abbildung 11: Wachstum der Population *Ceriodaphnia dubia* nach 7 Tagen mit dem Abwasser der ARA Frauenfeld vor (A) und nach der Ozonung inkl. Simulation einer biologischen Nachbehandlung (B) (relativ zur Kontrolle in % ausgedrückt).

Fischei-Test

Sowohl vor als auch nach der Ozonung wurden keine signifikanten letalen Effekte bei den Fisch-Embryonen beobachtet.

4 SCHLUSSFOLGERUNGEN

4.1 Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse

Die Ergebnisse der Stufen 2 und 3 der Untersuchungen „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung“ (Wunderlin, 2017) inklusive der Module 1 bis 3 der Ozonung im Labormassstab der ARA Frauenfeld sind in Tabelle 16 zusammengefasst.

Tabelle 16: Zusammenfassende Beurteilung der untersuchten Abwasserproben der ARA Frauenfeld.

Stufe 2: Messungen im Zulauf der geplanten Ozonung (Ablauf NKB) Dezember 2017, April bis Juli 2018 und März bis Mai 2019			
Bromidkonzentrationen meistens <100 µg/L (4 Wochenmischproben mit Konzentrationen über 100 µg/L) aber dynamisch . Nitrosamine und Chrom im unbedenklichen Bereich.			
Stufe 3: Abklärungen im Labor (chemische Untersuchungen) Juni 2019			
Untersuchte Proben	Modul 1 Verhalten von Ozon im Abwasser	Modul 2 Spurenstoffabbau	Modul 3 Oxidationsnebenprodukte
Ablauf NKB – Wochenmischprobe der ARA Frauenfeld (19. + 24.-27.06.2019, Probe Nr. 3878)	Ozonexpositionen und •OH-Radikalexpositionen liegen meistens im Referenzbereich der Eawag, wobei die •OH-Radikalexposition bei 0.5 g O ₃ / g DOC eher im tieferen Bereich liegen.	Spurenstoffe werden gut abgebaut. Atrazin wird im Vergleich mit andere ARA gut abgebaut.	Die Bromatbildungsrate ist ab einer Ozondosis von 1.0 g O ₃ / g DOC bedenklich; NDMA wird nach der Ozonung gebildet, durch die biologische Nachbehandlung jedoch grösstenteils wieder abgebaut.
Stufe 4: Biotests (September 2019)			
Untersuchte Probe	Modul 4		
Ablauf NKB - Wochenmischprobe v. 15.09 – 20.09.2019 (Probe-Nr. 5766) (1.0 gO ₃ /gDOC)	Die Behandlung des Abwassers durch Ozon führt generell zu einer Verbesserung der Toxizität.		

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 mit Ausnahme von vier Wochenmischproben Bromidkonzentrationen im unauffälligen Bereich (<100 µg Br/L). Die Bromidkonzentrationen zeigen eine gewisse Dynamik mit Schwankungen in der Grössenordnung von ca. 20 ng/L; dies deutet auf sporadische Einleiter im Einzugsgebiet hin. In April der beiden Jahre 2018 und 2019 wurden die erhöhten Bromid-Konzentrationen nachgewiesen, was auf ein Einleiter im Einzugsgebiet hin deutet. Die Konzentrationen der Nitrosamine und Chrom_{gesamt} sind vergleichbar mit anderen ARA und 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 teilweise ausserhalb des Referenzbereichs

der Eawag und die •OH-Radikalexpositionen im Vergleich mit anderen ARA teilweise tiefer, dennoch liegen die Daten im Referenzbereich bei der Ozondosis von 0.5 und 1.0 g O₃ / g DOC (grosstechnische Betriebskonzentrationen) und sind somit unkritisch. Im Modul 3 (Oxidationsnebenprodukte) zeigt sich das Abwasser der ARA Frauenfeld als bedenklich: die Bromatbildungsraten sind ab einer Ozondosis von 1.0 g O₃ / g DOC hoch im Vergleich mit anderen ARA und bei 1.5 g O₃ / g DOC wird deutlich Bromat gebildet. Die feinstufige Ozonierung hat gezeigt, dass ab einer Ozondosis von 0.85 g O₃ / g DOC über 10 µg/L Bromat gebildet wird (abhängig von der Bromidkonzentration der Probe). Bei einer im Betrieb üblichen Ozondosis von 0.4 – 0.6 g O₃ / g DOC wird dieser Grenzwert jedoch nicht überschritten. Durch die Ozonung entsteht NDMA, welches durch die biologische Nachbehandlung wieder grösstenteils eliminiert werden kann.

Die Biotests weisen keine signifikante Verschlechterung der toxischen Effekten nach einer Ozonung mit einer Dosis von 1.0 g O₃ / g DOC gefolgt von einer Simulation einer biologischen Nachbehandlung auf.

4.2 Empfehlung

Die vorliegenden Resultate des Ozontestverfahrens für die ARA Frauenfeld sind grundsätzlich positiv; ausser die sporadisch erhöhten Bromidkonzentrationen im Zulauf der geplanten Ozonung und die dadurch erhöhte Bromatbildung, liegen alle anderen Resultate der Ozontestverfahren im grünen Bereich. Anhand der vorliegenden Daten kann eine Ozonung als 4. Reinigungsstufe der ARA Frauenfeld nicht ausgeschlossen werden. Die Suche nach der bzw. den relevanten Bromid-Quelle(n) im Einzugsgebiet der ARA wäre sehr empfehlenswert.

4.3 Anmerkung zur Datenerhebung

Die obigen Aussagen zu den Stufen 2 und 3 beziehen sich auf die Untersuchungen der ARA Frauenfeld von Dezember 2017, April bis Juli 2018 und März bis Mai 2019 und bei den Laboruntersuchungen (Module 1 bis 3) auf eine Mischprobe vom 19. + 24.-27. Juni 2019, das Modul 4 wurde mit einer Mischprobe vom 15. – 20. September 2019 durchgeführt. Bei einer deutlich abweichenden 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.
- Clemens von Sonntag, Urs von Gunten. 2012. *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*. s.l. : IWA Publishing, 2012.
- 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.
- Zietzschmann, Frederik, et al. 2018. *TestTools - Entwicklung und Validierung von schnellen Testmethoden zum Spurenstoffverhalten in technischen und natürlichen Barrieren des urbanen Wasserkreislaufs*. Berlin : TU Berlin, 2018.

ENVILAB AG

Analytik aus Leidenschaft



Alessandro Piazzoli

Fachverantwortlicher
Organische Spurenanalytik
0041 62 745 70 53
alessandro.piazzoli@envilab.ch



Johanna Otto

Projektingenieurin
0041 62 745 70 54
johanna.otto@envilab.ch

Anhang 1

Probenahmeprotokolle

Probenahmeprotokoll für die Ozonierung von Abwasser

ARA: Frauenfeld

Z3536

Modul: M1-3

Mittlerer Trockenwetterzufluss des letzten Jahres (m^3/d): 12'900 (sofern bekannt)

Probenahme vom	Nr.	Volumen	pH während Probenahme (Nachklärbecken oder Biologie)	Zulauf ARA (m^3/d)	Bemerkungen
17.6.19	1	(1 x 1L)	7.1	14'100	
19.6.19	2	(1 x 1L)	7.7	11'100	
24.6.19	3	(1 x 1L)	7.7	11'500	
25.6.19	4	(1 x 1L)	7.9	10'900	
26.6.19	5	(1 x 1L)	7.9	10'900	
27.6.19	6	(1 x 1L)	7.5	10'80	

Probenahmeprotokoll für die Ozonierung von Abwasser

ARA: Frauenfeld

Z3536

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
15.9.19	1	3 x 1L	7.6	9'130	
16.9.19	2	3 x 1L	7.8	9'780	
17.9.19	3	3 x 1L	7.7	9'900	
18.9.19	4	3 x 1L	7.7	9'600	
19.9.19	5	3 x 1L	7.6	10'050	
20.9.19	6	3 x 1L	7.6	9'120	

Anhang 2

Analysenberichte Z3536 – L01/17, L01/18 bis L03/18 und L01/19 bis L05/19

ANALYSENBERICHT NR. Z3536 - L01 / 17

Abwasser-Untersuchung (Bromid)

Auftraggeber, Ort:	Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld
Probeentnahme durch:	Auftraggeber
Eingang der Probe(n):	28.11.2017

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
7059	Wochenmischprobe, Ablauf NKB, KW 47	20.-26.11.2017
7224	Wochenmischprobe, Ablauf NKB, KW 48	27.11-03.12.2017
7376	Wochenmischprobe, Ablauf NKB, KW 49	04.12-10.12.2017
7479	Wochenmischprobe, Ablauf NKB, KW 50	11.12-15.12.2017
7058	Wochenmischprobe, Ablauf AVA Zuckerfabrik, KW 47	20.-26.11.2017
7225	Wochenmischprobe, Ablauf AVA Zuckerfabrik, KW 48	27.11-03.12.2017
7377	Wochenmischprobe, Ablauf AVA Zuckerfabrik, KW 49	04.12-10.12.2017
7480	Wochenmischprobe, Ablauf AVA Zuckerfabrik, KW 50	11.12-15.12.2017

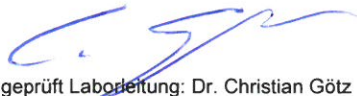
Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Ablauf NKB:

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	7059	7224	7376	7479			
Bromid	0.050	0.054	0.045	0.036	0.01	mg Br ⁻ /L	IC

Ablauf AVA Zuckerfabrik:

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	7058	7225	7377	7480			
Bromid	<0.01	<0.01	0.048	<0.01	0.01	mg Br ⁻ /L	IC


geprüft Laborleitung: Dr. Christian Götz

Zofingen, 20. Dezember 2017

SachbearbeiterIn: Roland Grasser

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. Z3536 - L01 / 18

Abwasser-Untersuchung (Bromid, Nitrosamine, und Chrom)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld

Probeentnahme durch: Auftraggeber

Eingang der Probe(n): 15.05.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
2811	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 16	16.-22.04.2018
2812	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 17	23.-29.04.2018
2813	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 18	30.04.-06.05.2018
2814	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 19	07.-13.05.2018
MP 2811-2814	Monatsmischprobe April/Mai 2018	16.04.-13.05.2018

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	2811	2812	2813	2814			
Bromid	0.110	0.088	0.072	0.074	0.01	mg Br/L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	2814						
Nitrosamine							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	0.006				0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	MP 2811- 2814						
Schwermetalle							
Chrom _{gesamt}	<0.001				0.001	mg Cr/L	extern
Chrom (VI)	<0.001				0.001	mg Cr(VI)/L	berechnet



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 30.05.2018

SachbearbeiterIn: Johanna Otto

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. Z3536 - L02 / 18

Abwasser-Untersuchung (Bromid, Nitrosamine, und Chrom)

Auftraggeber, Ort:	Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld
Probeentnahme durch:	Auftraggeber
Eingang der Probe(n):	13.06.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
3475	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 20	14.-20.05.2018
3476	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 21	21.-27.05.2018
3477	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 22	28.05.-03.06.2018
3478	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 23	04.-10.06.2018
MP (3475-3478)	Monatsmischprobe Mai/Juni 2018	14.05.-10.06.2018

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3475	3476	3477	3478			
Bromid	0.05	0.07	0.08	0.07	0.01	mg Br/L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3478						
Nitrosamine							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	<0.005				0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	MP (3475-3478)						
Schwermetalle							
Chrom _{gesamt}	0.001				0.001	mg Cr/L	extern



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 2. Juli 2018

SachbearbeiterIn: Johanna Otto

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. Z3536 - L03 / 18

Abwasser-Untersuchung (Bromid, Nitrosamine, und Chrom)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld

Probeentnahme durch: Auftraggeber

Eingang der Probe(n): 11.07.2018

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
4141	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 24	11.-17.06.2018
4142	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 25	18.-24.06.2018
4143	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 26	25.06.-01.07.2018
4144	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 27	02.-08.07.2018
MP (4141-4144)	Monatsmischprobe Mai/Juni 2018	11.06.-08.07.2018

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4141	4142	4143	4144			
Bromid	0.059	0.072	0.087	0.071	0.01	mg Br/L	IC

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4144						
Nitrosamine							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05				0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005				0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	<0.005				0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005				0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005				0.005	µg/L	

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	MP (4141-4144)						
Schwermetalle							
Chrom _{gesamt}	<0.001				0.001	mg Cr/L	extern



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 24.07.2018

SachbearbeiterIn: Johanna Otto

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. Z3536 - L01 / 19

Abwasser-Untersuchung (Bromid)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld

Probeentnahme durch: Auftraggeber

Eingang der Probe(n): 24.04.2019

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
2373	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 12	18.-24.03.2019
2374	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 13	25.-31.03.2019
2375	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 14	01.-08.04.2019
2376	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 15	09.-15.04.2019

Analysenresultate

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	2373	2374	2375	2376			
Bromid	0.11	0.10	0.15	0.035	0.01	mg Br/L	IC



geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 26. April 2019

SachbearbeiterIn: Magali Christ

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. Z3536 - L02 / 19

Abwasser-Untersuchung (Bromid)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld
 Probeentnahme durch: Auftraggeber
 Eingang der Probe(n): 16.05.2019

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
2727	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 16	15.-21.04.2019
2728	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 17	22.-28.04.2019
2729	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 18	29.04.-05.05.2019
2730	Wochenmischprobe Auslauf NKB KW 19	06.-12.05.2019

Analysenresultate

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	2727	2728	2729	2730			
Bromid	0.052	0.055	0.085	0.046	0.01	mg Br/L	IC

geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 21. Mai 2019

SachbearbeiterIn: Magali Christ

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. Z3536 - L03 / 19

Abwasser-Untersuchung (Ozontestverfahren Modul 1-3)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld
 Probeentnahme durch: Auftraggeber
 Eingang der Probe(n): 03.07.2019

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
3872	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	17.06.2019
3873	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	19.06.2019
3874	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	24.06.2019
3875	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	25.06.2019
3876	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	26.06.2019
3877	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	27.06.2019

Mischprobe Probennummer:	Probenbezeichnung:
3878	Ablauf NKB - Mischprobe 5 Tage: Proben 3873 - 3877

Mischprobe nach Ozonung:	Probenbezeichnung:
3878-0.5	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.5 g O ₃ /g DOC
3878-1.0	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O ₃ /g DOC
3878-1.5	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.5 g O ₃ /g DOC

Mischprobe nach Ozonung und Simulation einer biologischen Nachbehandlung:	
3878-0.5B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.5 g O ₃ /g DOC + Simulation biol. Nachbehandlung
3878-1.0B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O ₃ /g DOC + Simulation biol. Nachbehandlung
3878-1.5B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.5 g O ₃ /g DOC + Simulation biol. Nachbehandlung

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Probe vor der Behandlung mit Ozon

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3878						
Allgemeine Parameter							
pH-Wert	7.81				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
pH-Wert (nach HCl zugabe)	7.72				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
Leitfähigkeit (25°C)	1'020				1	µS/cm	Conductometrie
SAK ₂₅₄	0.134				0.001	Ext.cm ⁻¹	Fotometrie
Organische Parameter							
DOC	5.6				0.1	mg C/L	therm. Oxid./IR
CSB _{gelöst} (0.7µm)	17				5	mg O ₂ /L	Fotometrie
Stickstoff-Spezies							
Ammonium-N	0.10				0.03	mg N/L	Fotometrie
Nitrat-N	14				0.03	mg N/L	IC
Nitrit-N	0.09				0.03	mg N/L	Fotometrie
Stickstoff _{gesamt}	18				5	mg N/L	Fotometrie
Ionen							
Bromid	0.060				0.01	mg Br ⁻ /L	IC
Chlorid	97				0.1	mg Cl ⁻ /L	IC
Fluorid	<0.1				0.1	mg F ⁻ /L	IC
Bromat	<0.001				0.001	mg BrO ₃ ⁻ /L	LC-MS/MS*
Schwermetalle							
Chrom (VI)	<0.003				0.003	mg Cr(VI)/L	Fotometrie

* Nicht im akkreditierten Bereich

Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen - Oxidationsnebenprodukte

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3878	3878-0.5	3878-1.0	3878-1.5			
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	-	0.5 ^A	1.0 ^A	1.5 ^A			
Bromid / Bromat							
Bromid	0.060	nb	nb	nb	0.01	mg Br ⁻ /L	IC
Bromat	<0.001	0.002	0.009	0.022	0.001	mg BrO ₃ ⁻ /L	LC-MS/MS*
Nitrosamine							
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	0.027	0.027	0.028	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)	0.006	0.005	<0.006	<0.006	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 Ozon und nach Simulation der biologischen Nachbehandlung - Nitrosamine

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3878-0.5B	3878-1.0B	3878-1.5B				
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	0.5 ^A	1.0 ^A	1.5 ^A				
Nitrosamine							
NDBA (N-Nitroso-di-n-butylamin)	<0.05	<0.06	<0.06		0.05	µg/L	extern
NDEA (N-Nitroso-diethylamin)	<0.05	<0.06	<0.06		0.05	µg/L	
NDIBA (N-Nitroso-di-iso-butylamin)	<0.05	<0.06	<0.06		0.05	µg/L	
NDMA (N-Nitroso-dimethylamin)	<0.005	0.012	<0.006		0.005	µg/L	
NDPA (N-Nitroso-di-n-propylamin)	<0.05	<0.06	<0.06		0.05	µg/L	
NMEA (N-Nitroso-methylethylamin)	<0.005	<0.006	<0.006		0.005	µg/L	
NMOR (N-Nitroso-morpholin)	0.007	0.006	<0.006		0.005	µg/L	
NPIP (N-Nitroso-piperidin)	<0.005	<0.006	<0.006		0.005	µg/L	
NPYR (N-Nitroso-pyrrolidin)	<0.005	<0.006	<0.006		0.005	µg/L	

^ABestimmungsgrenze variiert abhängig vom Verdünnungsfaktor durch Zugabe von Ozon Starkwasser

Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen - Mikroverunreinigungen

Parameter	Probennummer				Best.-grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3878	3878-0.5	3878-1.0	3878-1.5			
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	-	0.5 ^A	1.0 ^A	1.5 ^A			
SAK ₂₅₄	0.134	0.078	0.059	0.047	0.001	Ext.cm ⁻¹	Fotometrie
Mikroverunreinigungen							
Kategorie 1							
Amisulprid	0.32	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	LC-MS/MS
Carbamazepin	0.41	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Citalopram	0.10	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Clarithromycin	0.07	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Diclofenac	1.42	<0.01	<0.10	nb	0.01	µg/L	
Hydrochlorothiazid	0.92	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Metoprolol	0.25	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Venlafloxin	0.23	<0.01	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Kategorie 2							
Benzotriazol	3.34	0.92	<0.06	nb	0.05	µg/L	LC-MS/MS
Candesartan	0.23	0.05	<0.01	nb	0.01	µg/L	
Irbesartan	0.48	0.15	0.02	nb	0.01	µg/L	
Methylbenzotriazol	1.57	<0.05	<0.06	nb	0.05	µg/L	

^ABestimmungsgrenze variiert abhängig vom Verdünnungsfaktor durch Zugabe von Ozon Starkwasser

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	3878	3878-0.5	3878-1.0	3878-1.5			
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	-	0.5 ^A	1.0 ^A	1.5 ^A			
Atrazin	1.12	0.78	0.46	0.18	0.01	µg/L	LC-MS/MS

^ABestimmungsgrenze variiert abhängig vom Verdünnungsfaktor durch Zugabe von Ozon Starkwasser



geprüft: Alessandro Piazzoli

SachbearbeiterIn: Livia Jost

Zofingen, 30. Juli 2019

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. Z3536 - L04 / 19

Abwasser-Untersuchung (Bromid)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld

Probeentnahme durch: Auftraggeber

Eingang der Probe(n): 16.07.2019

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
4172	24h Mischprobe	12.-13.07.2019
4173	24h Mischprobe	13.-14.07.2019
4174	24h Mischprobe	14.-15.07.2019

Analysenresultate

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	4172	4173	4174				
Bromid	0.085	0.081	0.054		0.01	mg Br ⁻ /L	IC

geprüft: Johanna Otto

Zofingen, 19. Juli 2019

SachbearbeiterIn: Magali Christ

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. Z3536 - L05 / 19

Abwasser-Untersuchung (Ozontestverfahren Modul 4: Biotests und Bromatbildungskurve)

Auftraggeber, Ort: Abwasserverband Region Frauenfeld, 8501 Frauenfeld
 Probeentnahme durch: Auftraggeber
 Eingang der Probe(n): 25.09.2019

Probennummer:	Probenbezeichnung Kunde:	Probenahme vom:
5644	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	15.09.2019
5645	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	16.09.2019
5646	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	17.09.2019
5647	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	18.09.2019
5648	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	19.09.2019
5649	Ablauf NKB, 24h-Sammelprobe	20.09.2019

Mischprobe Probennummer:	Probenbezeichnung:
5766	Ablauf NKB - Mischprobe 6 Tage: Proben 5644 - 5649

Mischprobe nach Ozonung:	Probenbezeichnung:
5766-0.2	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.2 g O ₃ /g DOC
5766-0.4	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.4 g O ₃ /g DOC
5766-0.5	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.5 g O ₃ /g DOC
5766-0.6	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.6 g O ₃ /g DOC
5766-0.8	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 0.8 g O ₃ /g DOC
5766-1.0	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O ₃ /g DOC
5766-1.0B	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.0 g O ₃ /g DOC + Simulation biologische Nachbehandlung
5766-1.2	Ablauf NKB (Mischprobe) - nach Ozonung 1.2 g O ₃ /g DOC

Analysenresultate siehe nächste Seite(n)

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5766						
Allgemeine Parameter							
pH-Wert	7.88				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
pH-Wert (nach HCl zugabe)	7.67				1 bzw. 14	-	Potentiometrie
Leitfähigkeit (25°C)	1'082				1	µS/cm	Conductometrie
SAK ₂₅₄	0.133				0.001	Ext.cm ⁻¹	Fotometrie
Organische Parameter							
DOC	5.5				0.1	mg C/L	therm. Oxid./IR
CSB _{gelöst} (0.7µm)	14				5	mg O ₂ /L	Fotometrie
Stickstoff-Spezies							
Ammonium-N	0.016				0.015	mg N/L	Fotometrie
Nitrat-N	24				0.03	mg N/L	IC
Nitrit-N	<0.015				0.015	mg N/L	Fotometrie
Stickstoff _{gesamt}	27				5	mg N/L	Fotometrie
Ionen							
Bromid	0.09				0.01	mg Br ⁻ /L	IC
Chlorid	120				0.1	mg Cl ⁻ /L	IC
Fluorid	<0.1				0.1	mg F ⁻ /L	IC
Bromat							
Bromat	<0.001				0.001	mg BrO ₃ /L	LC-MS/MS*

* Nicht im akkreditierten Bereich

Proben nach der Behandlung mit unterschiedlichen Ozondosen

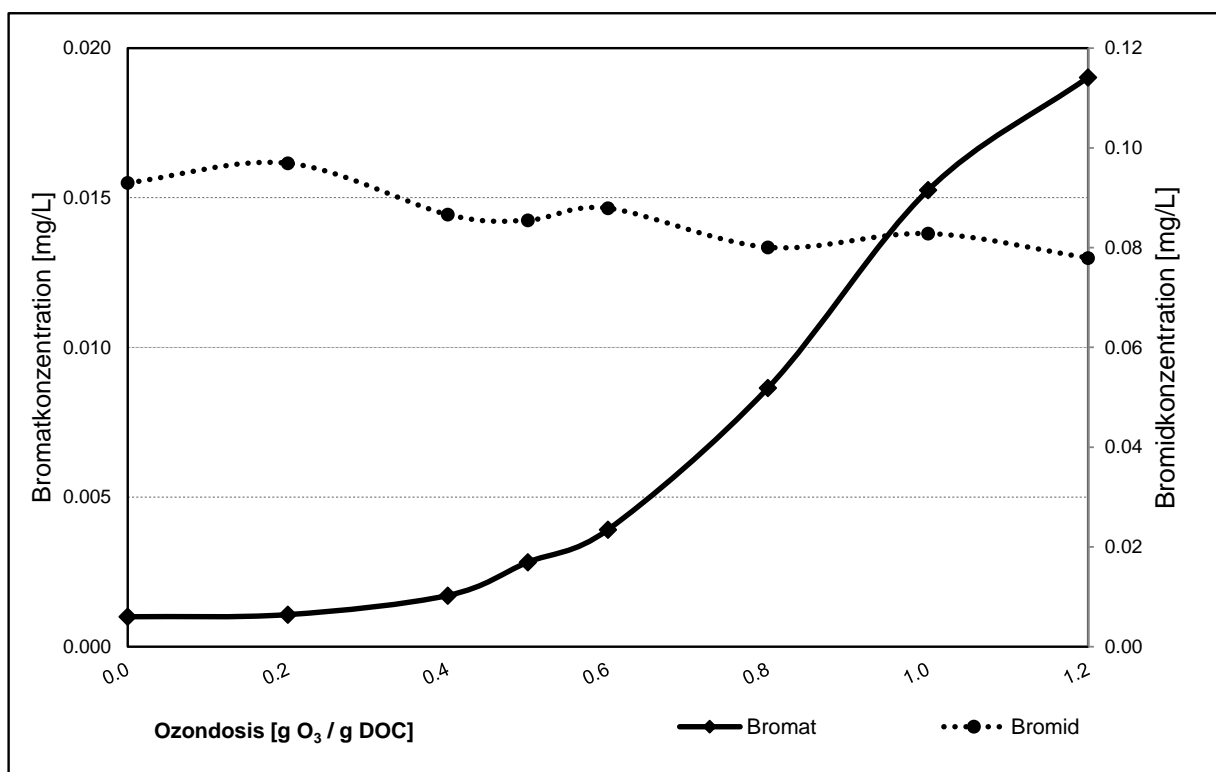
Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5766-0.2	5766-0.4	5766-0.5	5766-0.6			
Ozon Dosis [g O₃/g DOC]	0.2	0.4	0.5	0.6			
Bromid	0.097	0.087	0.085	0.088	0.01	mg Br ⁻ /L	IC
Bromat	0.001	0.002	0.003	0.004	0.001	mg BrO ₃ /L	LC-MS/MS*
SAK ₂₅₄	0.112	0.086	0.079	0.073	0.001	Ext.cm ⁻¹	Fotometrie

* Methode nicht im akkreditierten Bereich

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5766-0.8	5766-1.0	5766-1.2				
Ozon Dosis [g O₃/g DOC]	0.8	1.0	1.2				
Bromid	0.080	0.083	0.078		0.01	mg Br ⁻ /L	IC
Bromat	0.009	0.015	0.019		0.001	mg BrO ₃ /L	LC-MS/MS*
SAK ₂₅₄	0.066	0.058	0.055		0.001	Ext.cm ⁻¹	Fotometrie

* Methode nicht im akkreditierten Bereich

Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5766-0.2	5766-0.4	5766-0.5	5766-0.6			
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	0.2	0.4	0.5	0.6			
Bromatbildungsrate	0.7	1.1	1.9	2.6	-	mol %	berechnet
Parameter	Probennummer				Best.- grenze	Einheit	Methode/ Verfahren
	5766-0.8	5766-1.0	5766-1.2				
Ozon Dosis [g O ₃ /g DOC]	0.8	1.0	1.2				
Bromatbildungsrate	5.8	10.2	12.8		-	mol %	berechnet



[Signature]

geprüft: Alessandro Piazzoli

Zofingen, 15. November 2019

SachbearbeiterIn: Johanna Otto

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

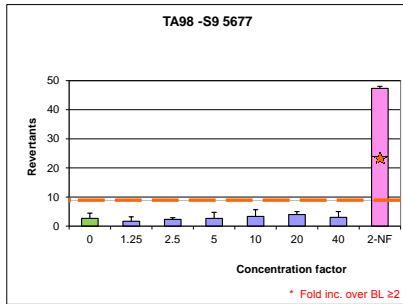
Auftrag Z3536				
Testdurchführung 21.10.2019				
Anforderung 6666.6 GSchV Anhang 3, FIV			Ablauf NKB	Nach O3 und biologischer Nachbehandlung
Proben-Nr.			5766	5766-1.0B
				Blindprobe
Algen Photosynthese SPE	Diuron equivalent concentration (DEQ) (ng/L)	70	152.18 (95% CI: 144.3 -160.5)	21.2 (95% CI:no fit)
Algen Wachstum SPE	Toxic equivalent concentration (TEQ) (mg/L)	2	1.64 (95% CI: 0.05 -56.51)	Keine Hemmung
				Keine Hemmung

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

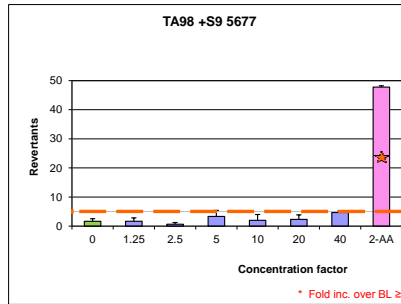
Anhang 4

Ergebnisse AMES-Test (Xenometrix)

21.10.2019



21.10.2019

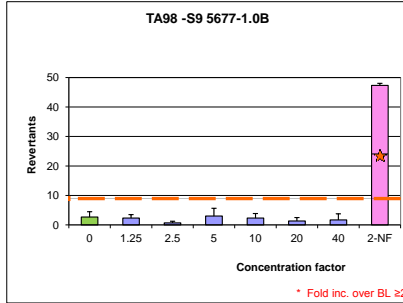


★ Choose star labelling option for graphs

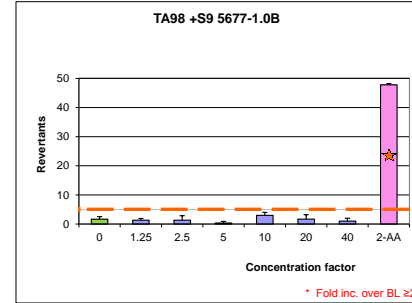
Fold inc. over BL ≥ 2

----- ≈ 2 -fold increase over baseline

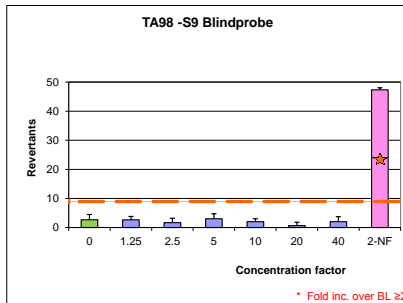
21.10.2019



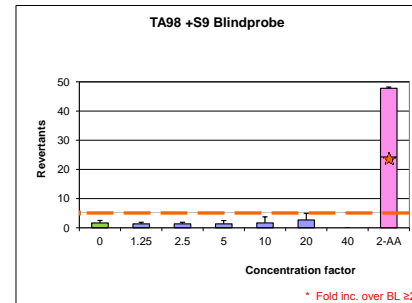
21.10.2019



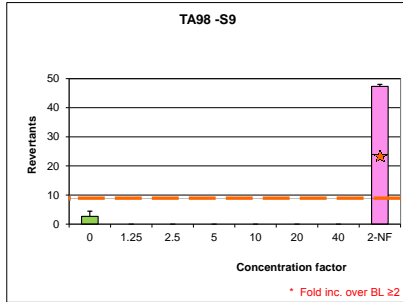
21.10.2019



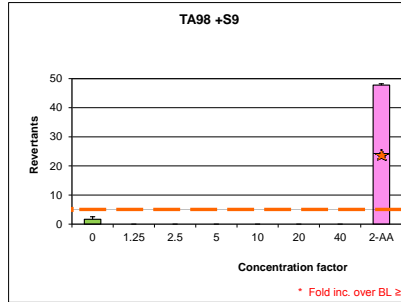
21.10.2019



21.10.2019

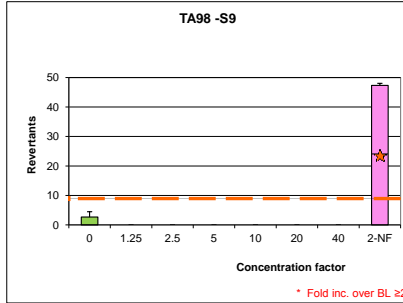


21.10.2019

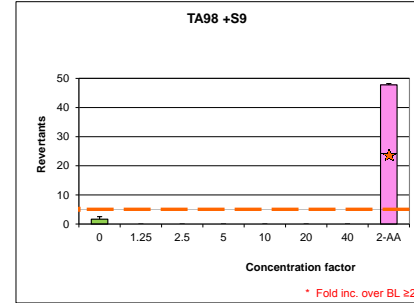


★ Choose star labelling option for graphs
Fold inc. over BL ≥ 2
----- ≈ 2 -fold increase over baseline

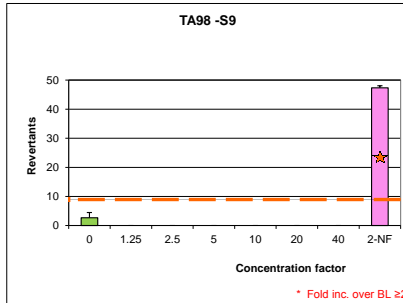
21.10.2019



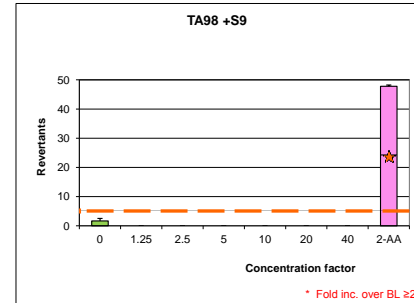
21.10.2019



21.10.2019



21.10.2019



IMPORTANT NOTE:

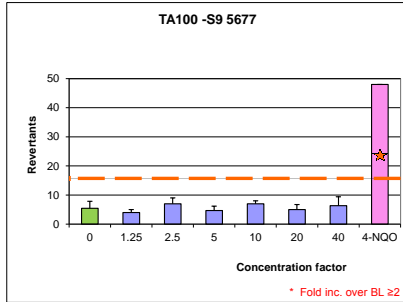
The following results are calculated automatically and should be used as a supporting tool only.
They are not intended as a final decision about mutagenicity of a compound!
Automatically generated conclusions are prone to errors, especially with unusual data sets.
It is the researcher's final responsibility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

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

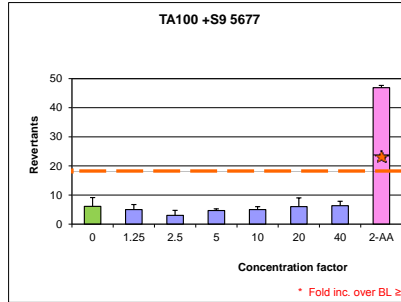
Date:	21.10.2019	Solvent control:	-S9	+S9
Strain:	TA98	Positive control:	PASS	PASS

Sample	Mutagenic data points		Dose dependency		Overall Result for strain TA98 (at the tested doses)
	w/o S9	with S9	w/o S9	with S9	
5677	No	No	-	-	Probably not mutagenic
5677-1.0B	No	No	-	-	Probably not mutagenic
Blindprobe	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic

21.10.2019

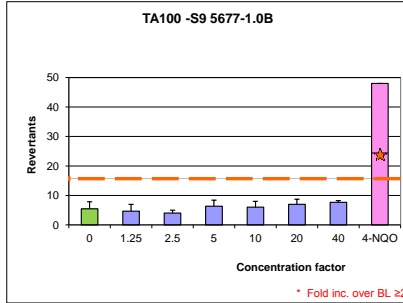


21.10.2019

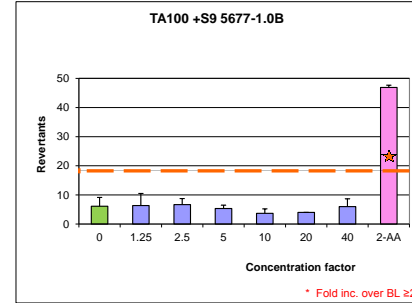


★ Choose star labelling option for graphs
Fold inc. over BL ≥ 2
----- ≈ 2 -fold increase over baseline

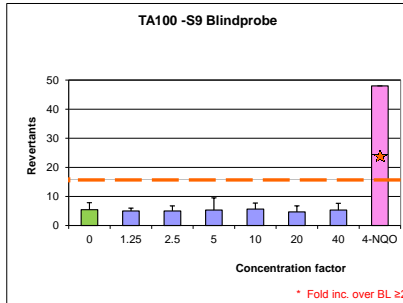
21.10.2019



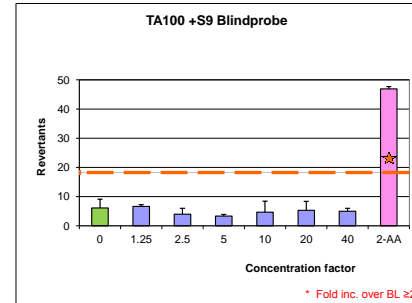
21.10.2019



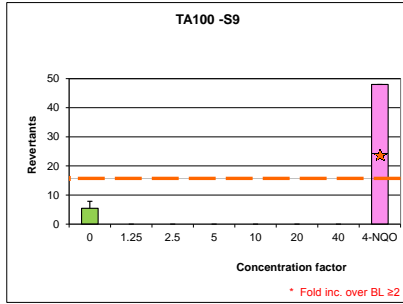
21.10.2019



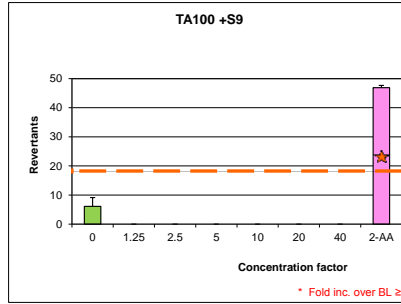
21.10.2019



21.10.2019

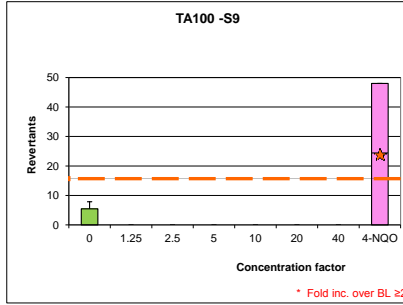


21.10.2019

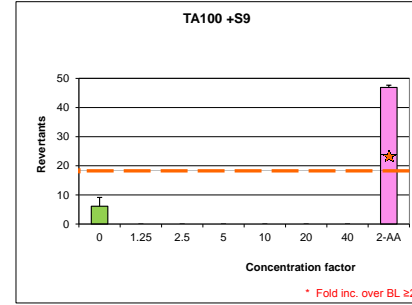


★ Choose star labelling option for graphs
Fold inc. over BL ≥ 2
----- ≈ 2 -fold increase over baseline

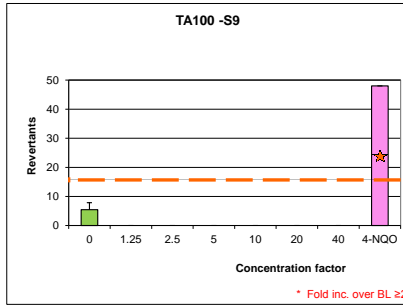
21.10.2019



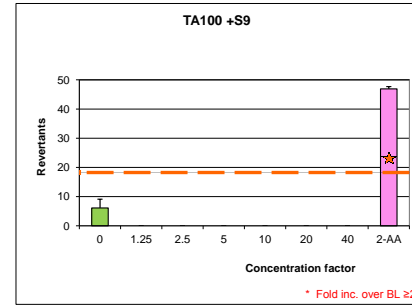
21.10.2019



21.10.2019



21.10.2019



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!

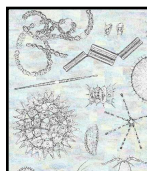
Xenometrix declines any responsibility on conclusions based only on the results in the table below!

Date:	21.10.2019	Solvent control:	-S9	+S9
Strain:	TA100	Positive control:	PASS	PASS

Sample	Mutagenic data points		Dose dependency		Overall Result for strain TA100 (at the tested doses)
	w/o S9	with S9	w/o S9	with S9	
5677	No	No	-	-	Probably not mutagenic
5677-1.0B	No	No	-	-	Probably not mutagenic
Blindprobe	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic
	No	No	-	-	Probably not mutagenic

Anhang 5

Ergebnisse Daphnien-Test (Soluval Santiago)



Assessment of ozonation treatment for WWTP effluent -

Ecotoxicity of wastewater samples on *Ceriodaphnia dubia* reproduction

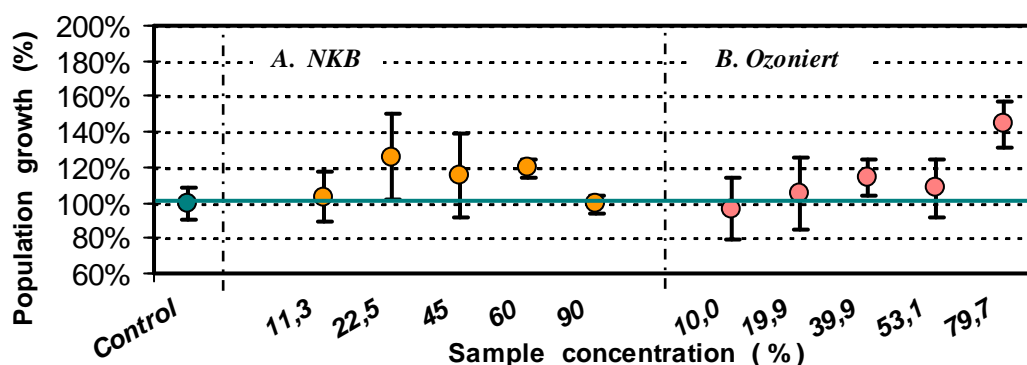
Ref : Z 3536

Results of bioassays
in October 2019

For : ENVILAB AG,
ZOFINGEN



ARA HIH	Bioassay	Population growth of <i>Ceriodaphnia dubia</i>			
Sample	Concentration	Mother mortality	Average number of offspring	Growth (%)	Inhibition (%)
Control (dilution medium)		0 / 24 = 0 %	19,4 ± 1,7	100%	0%
A. NKB 5766 October 2019	90,0 %	0 / 12 = 0 %	19,3 ± 1,1	99.1%	0.9%
	60,0 %	0 / 12 = 0 %	23,2 ± 0,9	119.3%	(- 19.3%)
	45,0 %	1 / 12 = 8,3 %	22,4 ± 4,5	115.5%	(- 15.5%)
	22,5 %	0 / 12 = 0 %	24,4 ± 4,8	125.8%	(- 25.8%)
	11,3 %	0 / 12 = 0 %	20,0 ± 2,7	103.0%	(- 3.0%)
<p>☞ Non toxic ; No significant effect of mortality ; no inhibition on reproduction at 7 days ; Statistical assessment (NOEC (No observed effect concentration) = 90,0 %) ; MSD (Minimum significant difference) = 12,5 %</p>					
B. Ozoniert 5766 – 1.0B 1,0 mg O₃ Dilution factor = 1,129	79,7 %	0 / 12 = 0 %	28,0 ± 2,6	144.2%	(- 44.2%)
	53,1 %	1 / 12 = 8,3 %	21,0 ± 3,2	108.2%	(- 8.2%)
	39,9 %	0 / 12 = 0 %	22,2 ± 1,9	114.2%	(- 14.2%)
	19,9 %	1 / 12 = 8,3 %	20,5 ± 3,9	105.6%	(- 5.6%)
	10,0 %	0 / 12 = 0 %	18,8 ± 3,4	96.6%	3.4%
<p>☞ Non toxic ; No significant effect of mortality ; no inhibition on reproduction at 7 days ; Statistical assessment (NOEC (No observed effect concentration) = 79,7 %) ; MSD (Minimum significant difference) = 11,9 %</p>					



Population growth of *Ceriodaphnia dubia* at 7 days with tested solutions from ARA HIH (expressed in % relative to control).

Identification

Origin :ARA [undefined]

Sample type :Wastewater; ozonation treatment

Sampling :instantaneous composite

Date : (August 2019)

Carried out by : Swiss Post

Sample nr :A. Ablauf NKB 5766

B. Ozoniert 5766 - 1.0B [Dosis 1,0 mg O3/mg DOC]

Remarks : Ref. Envilab Z3536

Recipient : Mrs. L. Jost, Mr. A. Piazzoli

Society : Envilab AG

Address : CH - 4800 Zofingen

Analyse(s) plan : Ceriodaphnia dubia

Reception date : 15 - 10 - 2019

Registration nr : 89511

Responsible : S. Santiago

Ceriodaphnia dubia

(ISO 20665 ; AFNOR T90-376 ; Environment Canada SPE 1/RM/21)

Organism : Ceriodaphnia dubia (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 : 15-10-2019

Carried out by : SS

Controlled by :

Chronic toxicity : inhibition of growth population at 7 days

Sample nr	Concentration	Mortality at 7 days	Number of offspring ; ☞ = dead mother ; ☉ = + unhatched egg					Average	Std. dev.	Growth (%)	Inhibition (%)
			Replicates				Σ offs.				
Controls (synthetic medium = dilution medium)		0 / 24 = 0 %	17	18	17	18	466	19.4	1.7 = 9.0%	100%	0%
			21	22	21	22					
			19	19	18	19					
			20	20	19	20					
			18	19	20	17					
			23	21	17	21					
A. Ablauf NKB 5766	90.0%	0 / 12 = 0 %	18	21	19	18	231	19.3	1.1	99.1%	0.9%
			20	19	20	21					
			19	18	19	19					
	60.0%	0 / 12 = 0 %	23	22	24	23	278	23.2	0.9	119.3%	-19.3%
			24	25	23	24					
			22	23	22	23					
	45.0%	1 / 12 = 8,3 %	23	26	27	15	269	22.4	4.5	115.5%	-15.5%
			20	12	25	24					
			24	24	☞ ; 24	25					
	22.5%	1 / 12 = 8,3 %	27	25	25	17	293	24.4	4.8	125.8%	-25.8%
			☞ ; 28	29	16	30					
			18	26	27	25					
	11.25%	0 / 12 = 0 %	17	21	25	21	240	20.0	2.7	103.0%	-3.0%
			20	25	17	18					
			18	18	20	20					
B. Ozoniert (1,0 mg O3) Dilution factor = 1,129	79.7%	0 / 12 = 0 %	27	30	31	23	336	28.0	2.6	144.2%	-44.2%
			31	26	24	29					
			28	28	29	30					
	53.1%	1 / 12 = 8,3 %	23	☞ ; 18	22	14	252	21.0	3.2	108.2%	-8.2%
			19	24	17	23					
			24	23	23	22					
	39.9%	0 / 12 = 0 %	25	23	22	22	266	22.2	1.9	114.2%	-14.2%
			21	21	25	19					
			20	24	21	23					
	19.9%	1 / 12 = 8,3 %	19	23	24	20	246	20.5	3.9	105.6%	-5.6%
			25	18	20	☞ ; 10					
			20	22	23	22					
	10.0%	0 / 12 = 0 %	18	19	16	19	225	18.8	3.4	96.6%	3.4%
			15	17	25	18					
			17	18	17	26					

Remarks :

Conclusions - Comments

A. Ablauf NKB ☞ Non toxic
No significant effect of mortality ;
no inhibition on reproduction at 7 days
(NOEC : 90,0 %) MSD : 12,5 %

B. Ozoniert (1,0 mgO3) ☞ Non toxic
No significant effect of mortality ;
no inhibition on reproduction at 7 days
(NOEC : 79,7 %) MSD : 11,9 %


NOEC = No observed effect concentration ;
LOEC = Lowest observed effect concentration ;
MSD = Minimum statistical difference (as % of inhibition).

Valid test ☑ yes - ☐ no

Controls (at 7 days) :
Mortality of the mothers ≤ 20% ☑

Proportion of males ≤ 20% ☑
Min. 3 broods for ≥ 60% of alive mothers ☑
Average nb. offspring born per live mother ≥ 15 ☑

Couvet, 02-12-2019

 S. Santiago

Anhang 6

Ergebnisse Fisch-Ei-Test (ECT Oekotoxikologie GmbH)



Prüfbericht

Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*) gemäß DIN EN ISO 15088 (T6)

für

ENVILAB AG
Mühlethalstrasse 25
CH-4800 Zofingen

Autor:
Mirco Weil

ECT Oekotoxikologie GmbH
Böttgerstr. 2-14
65439 Flörsheim/Main
Deutschland

Datum des Prüfberichts:

01. November 2019

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Informationen zum Auftraggeber und Prüflaboratorium	3
1.1 Name und Adresse des Auftraggebers	3
1.2 Name und Adresse des Prüflaboratoriums	3
2 Übersicht	3
3 Proben	4
4 Probenspezifische Testbedingungen	4
4.1 Vorbehandlung der Proben	4
4.2 Verdünnungsstufen und Kontrollen	4
4.3 Prüfsystem	4
5 Prüfmethoden und Durchführung	5
6 Biologische Prüfergebnisse	5
7 Gültigkeit der Prüfergebnisse	5
8 Referenzen	5

1 Informationen zum Auftraggeber und Prüflaboratorium

1.1 Name und Adresse des Auftraggebers

Livia Jost

ENVILAB AG

Mühlethalstrasse 25
CH-4800 Zofingen
Schweiz

1.2 Name und Adresse des Prüflaboratoriums

ECT Oekotoxikologie GmbH
Böttgerstr. 2-14
65439 Flörsheim/Main
Deutschland

Projektleiter:
Dr. Mirco Weil
Tel: +49 (0) 6145 9564-11
Fax: +49 (0) 6145 9564-99
e-mail: m.weil@ect.de

2 Übersicht

Bericht:	Mirco Weil: "Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (<i>Danio rerio</i>)."
	Quelle: ECT Oekotoxikologie GmbH
Normen:	DIN EN ISO 15088 (T 6)
Datum der Testdurchführungen:	31.10. – 01.11.2019

3 Proben

Probencode	Probeneingang bei ECT
Abwasser 5766	16. Oktober 2019
Abwasser 5766-1.0B	

Die Proben wurden nach Eingang bei ECT vor Testbeginn im Kühlschrank ohne Licht gelagert.

4 Probenspezifische Testbedingungen

4.1 Vorbehandlung der Proben

Der pH-Wert der Originalproben wurde vor Testbeginn mit HCl (4 M) bzw. NaOH (1M) auf 7.0 ± 0.1 eingestellt. Wenn nicht anders erwähnt, wurden die Proben ohne weitere Vorbehandlung getestet.

Probencode	Testzeitraum	pH-Wert vor Einstellung	pH-Wert nach Einstellung (inkl. Kontrollen)	Sauerstoffgehalt in mg/L zum Testende (inkl. Verdünnungen und Kontrollen)
Abwasser 5766	31.10. – 01.11.2019	7.7	7.2	7.8 – 8.1
Abwasser 5766-1.0B		8.2	7.2	8.2 – 8.3

4.2 Verdünnungsstufen und Kontrollen

Während jedem Test wurden zusätzlich zu den Abwässern die folgenden Kontrollen getestet:

C0: Negativkontrolle (rekonstituiertes Wasser)
 3,4-DCA: Positivkontrolle (3.7 mg/L 3,4-Dichloranilin)

Alle Abwasserproben wurden in den folgenden Verdünnungsstufen getestet:

Stufe	Anteil Abwasser [% Gesamtvolumen]
G1	100
G2	50
G3	33
G4	25

4.3 Prüfsystem

Zebrabärbling (*Danio rerio*); Eier aus eigener Haltung

5 Prüfmethoden und Durchführung

Die Durchführung der berichteten Tests erfolgte entsprechend der Richtlinie DIN EN ISO 15088:2008.

6 Biologische Prüfergebnisse

Die unverdünnten Proben 5766 und 5766-1.0B bewirkten keine letalen Effekte in den Fischembryonen (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: G_{Ei} (geringste, nicht wirksame Verdünnungsstufe innerhalb eines Testansatzes, bei der mindestens 90% der Embryonen keinen Effekt im Sinne der Richtlinie zeigen).

Probencode	G_{Ei}
Abwasser 5766	G1
Abwasser 5766-1.0B	G1

7 Gültigkeit der Prüfergebnisse

In den Tests wurden alle Validitätskriterien der entsprechenden Richtlinie erfüllt (Tabelle 2).

Tabelle 2: Einhaltung der Validitätskriterien nach DIN EN ISO 15088 (T6).

Probencode	1	2
Abwasser 5766	ja	ja
Abwasser 5766-1.0B	ja	ja

Erläuterungen:

- ¹ = innerhalb des Testzeitraums von 48 h überleben in der externen Kontrollgruppe mindestens 90% der Embryonen.
- ² = die Ergebnisse der Positivkontrolle zeigen im festgelegten Bereich (3,7 mg/L Referenzsubstanz) eine Wirkung > 10%.

8 Referenzen

DIN EN ISO 15088:2008: Wasserbeschaffenheit – Bestimmung der akuten Toxizität von Abwasser auf Zebrafisch-Eier (*Danio rerio*) (ISO 150808:2007); Deutsche Fassung EN ISO 15088:2007 (T 6).