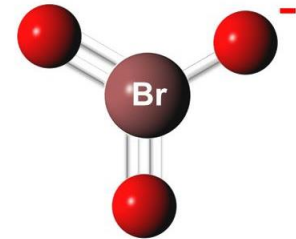


BROMAT ALS NEBENPRODUKT DER OZONUNG BEI DER ABWASSERREINIGUNG – WAS BEI DER AUSLEGUNG VON AUFBEREITUNGSPROZESSEN UND DEREN BETRIEB ZU BEACHTEN IST

VERANLASSUNG - RELEVANZ

Weshalb ein Fachbrief zum Thema Bromat? Bei der weitergehenden Abwasserreinigung zur Entfernung organischer Mikroschadstoffe hat sich die Ozonung als eine der großtechnischen Möglichkeiten etabliert. Ozon als starkes Oxidationsmittel führt sowohl über die direkte Ozonung als auch indirekt zu einer Umwandlung (Transformation) der Mikroschadstoffe. Zu einer vollständigen Mineralisierung kommt es dabei allerdings nicht. Untersuchungen an Abläufen der Nachklärung kommunaler Kläranlagen konnten zeigen, dass ein ggf. bestehendes human- oder ökotoxikologisches Schadpotenzial durch Wasserinhaltsstoffe mittels Ozonung generell deutlich vermindert (Kienle et al. 2015, Altmann et al. 2014, Dodd et al. 2010; Schmidt und Brauch 2008) und durch eine biologisch aktive Nachbehandlung weiter reduziert werden kann.



Eine erhöhte Toxizität nach der Ozonung konnte nur in Einzelfällen bzw. für einzelne Ausgangssubstanzen (oder Substanzgruppen) nachgewiesen werden. Bei der Transformation von Bromid (Br^-) zu Bromat (BrO_3^-) wird eines dieser unerwünschten (toxischen) Oxidationsnebenprodukte gebildet (von Gunten 2003a, 2003b). Da es sich bei Bromat um eine persistente, ökotoxikologisch und trinkwasserhygienisch relevante Substanz handelt, ist die Emission von Bromat zu verhindern.

Eine weitere Ausnahme ist die Transformation von N,N-Dimethylsulfamid (DMS) (und weiteren, teilweise unbekannt stickstoffhaltigen Vorläufersubstanzen) zu N-Nitrosodimethylamin (NDMA, starkes Kanzerogen) in Gegenwart von Bromid (von Gunten et al. 2010). Aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit von NDMA kann dieses bei der Ozonung mit einer biologischen Nachbehandlung weiter reduziert werden. Die WHO empfiehlt einen Trinkwasserrichtwert von $0,1 \mu\text{g/L}$ (WHO 2011). Die Bildung von Chromat mit potenziell kanzerogener Wirkung aus Chrom(III) läuft hingegen sehr langsam ab und hat i. d. R. bei der weitergehenden Abwasserreinigung keine Relevanz (VSA 2017). Bromat und NDMA sind auch die klassischen Oxidationsnebenprodukte der Trinkwasseraufbereitung mit zum Teil erheblicher Relevanz bzw. Einschränkung bei der Anwendbarkeit oxidativer Verfahren.

Dieser Fachbrief fokussiert im Folgenden den Kenntnisstand zu Bromat. Dabei werden Aspekte zum Vorkommen von Bromid und Bromat in unbehandeltem Abwasser, zum Mechanismus der Bromatbildung bei der Ozonung und zu Bromatminimierungsstrategien behandelt.

BROMAT: WIRKUNGEN UND POTENZIELLE GRENZWERTE

Bromat wurde bereits 1986 von der International Agency for Research on Cancer (IARC) in die Kategorie für eine „wahrscheinliche Kanzerogenität beim Menschen“ eingestuft und weist zudem auch erbgutverändernde Eigenschaften auf. Kaliumbromat zeigte in verschiedenen Ames-Test eine schwach mutagene Wirkung und führte an Zelllinien des Chinesischen Hamsters zu Chromosomenveränderungen, die bei *in-vivo*-Untersuchungen an Ratten bestätigt werden konnten (Roßkamp und Dieter 1999). Bei ihnen wurden dosisabhängig signifikant erhöhte Raten insbesondere an Nierenzelltumoren (neben Schilddrüsen- und Bauchraum-Tumoren) beobachtet

(WHO 1996, Kurokawa et al. 1990, Wilbourn 1995). Als ursächlich werden der bei der Reduktion von Bromat entstehende reaktive Sauerstoffspezies und deren Wirkung auf die DNA angesehen. Da neben der Krebs initiierenden Wirkung auch eine Krebs begünstigende Wirkung nachgewiesen wurde, gilt Bromat als „komplettes Kanzerogen“ (Roßkamp und Dieter 1999).

Diese Erkenntnisse waren Anlass, die tägliche Bromataufnahme für den Menschen aus seinen diversen Nahrungsmitteln (TDI) zu bilanzieren, wobei unter weltweiter Betrachtung ein Anteil von bis zu 20% des TDI über die Trinkwasseraufnahme möglich ist. In einem solchen Modell korreliert ein Krebsrisiko auf Lebenszeit mit der Bromatkonzentration im Trinkwasser. Die WHO hat 2011 ihren Vorschlag für eine Maximalkonzentration im Trinkwasser von 25 µg/L auf 10 µg/L Bromat gesenkt (WHO 2011). Die europäische Richtlinie für Trinkwasser (EU-Richtlinie 2015), sowie die Trinkwasserverordnungen in Deutschland (TrinkwV 2018) und den USA (EPA 2009) fordern aufgrund des humantoxikologischen Potenzials unter Berücksichtigung eines Sicherheitsfaktors einheitlich die Einhaltung eines Trinkwassergrenzwerts für Bromat von 10 µg/L. Aus ökotoxikologischen Studien wurde als Vorschlag für eine Umweltqualitätsnorm von 50 µg/L für Bromat abgeleitet (Ökotoxzentrum 2015).

BROMID ALS AUSGANGSSTOFF DER BROMATBILDUNG

Eintragungspfade für Bromid in die kommunale Kläranlage können nach Soltermann et al. (2016b) sein:

- Trinkwasser
- natürliche Quellen wie Meerwasser (auch in Niederschlägen), Natursole und Hallen- oder Freibäder
- anthropogene Quellen wie z. B. saline Wässer aus Bergbau, Öl- und Gas-Bohrindustrie oder Solebädern, Ausbringung von Tau-/Streusalz (je nach Salzqualität), Abwässer industrieller Bromierungsprozesse (photographische Chemikalien, Bleichmittel, Medikamente, Kontrastmittel, Flammschutzmittel für Kunststoffe), Kühlwässer mit bromhaltigen Bioziden, Additive der Öl- und Gas-Bohrindustrie, aus Müllverbrennungsanlagen (Rauchgaswäsche) und aus Deponien.

Die notwendige spezifische Ozondosis zur Behandlung von Abwasser liegt üblicherweise im Bereich von 0,4 bis 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} (DOC = gelöster organischer Kohlenstoff). Die Bildung von Bromat aus Bromid hängt dabei von der Zusammensetzung der Abwassermatrix zusammen, z. B. bezüglich der Konzentration von Bromid. Soltermann et al. (2016a; 2016b) haben die Bromidkonzentrationen in Zuläufen kommunaler Schweizer Kläranlagen und ihren Einzugsgebieten untersucht und in Bezug zu den bei der erweiterten Abwasserreinigung mittels Ozon auftretenden Bromatkonzentrationen gesetzt. Vorwiegend kommunal geprägte Einzugsgebiete ohne problematische industrielle Einleiter weisen meist Bromidkonzentrationen unter 100 µg/L auf. Für solche Abwässer liegt die zu erwartende Bromatbildung bei typischen spezifischen Ozondosierungen von 0,5 bis 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} unter 10 µg/L. Mit zunehmendem Anteil industrieller Einleiter wurden Bromidkonzentrationen im Bereich von 100 bis 400 µg/L festgestellt, die im Falle von relevanten Großeinleitern auch deutlich über 400 µg/L ansteigen können. Im Bereich von 100 bis 400 µg/L kann es je nach Abwasserzusammensetzung und Ozondosierung zu deutlichen Überschreitungen des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg/L Bromat kommen. Bei Bromidkonzentrationen über 400 µg/L ist prinzipiell mit einer stark erhöhten Bromatbildung und einer Überschreitung sowohl des Trinkwassergrenzwertes für Bromat als auch des Vorschlags für eine Umweltqualitätsnorm des Ökotoxentrums zu rechnen. Doch auch bei sehr hohen Bromidkonzentrationen kann

es bei niedrigen Ozondosierungen zu tolerablen Bromatkonzentrationen kommen. Dies liegt daran, dass für die Bildung von Bromat die Gegenwart von freiem Ozon wichtig ist. Wird das Ozon rasch gezehrt kann sich dies günstig auf die Bromatbildung auswirken (Lahnsteiner et al., 2017).

Bei geringer Bromidkonzentration im Abwasser, wie dies z. B. bei den Versuchen in Regensdorf und Duisburg-Vierlinden der Fall war (ca. 30 bis 90 µg/L), wurde der Trinkwassergrenzwert von Bromat (10 µg/L) nicht überschritten (Schmidt et al. 2014; Abegglen et al. 2009). Dieser Wert wurde lediglich bei mittleren Bromidkonzentration (100 bis 150 µg/L) im Abwasser und bei gleichzeitig hoher spezifischer Ozondosis (> 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC}) teilweise überschritten (z. B. Versuche in Lausanne und Bad Sassendorf). Im Rahmen von Untersuchungen zur Implementierung einer Ablaufozonung auf der Kläranlage Aachen-Soers zeigte sich, dass hier mittlere bis hohe geogen bedingte Bromidkonzentration von 50 bis 460 µg/L vorlagen. Im Rahmen halbtechnischer Untersuchungen wurden Bromatkonzentrationen in der mengenproportionalen Tagesmischprobe von < 2,5 µg/L bis 3,5 µg/L bei spezifischen Ozondosen von 0,5 bis 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} gemessen. Die Bromidkonzentration des Abwassers während des Versuchszeitraumes schwankte zwischen 130 und 170 µg/L. Die Ozonung der Kläranlage Aachen-Soers verfügt über ein Ozoneintragssystem mittels Diffusoren. Im Rahmen des Pilotbetriebes der Ozonung im Projekt DemO₃AC auf der Kläranlage Aachen-Soers wurde auf eine Umsetzung technischer Maßnahmen zur Bromatreduktion verzichtet, da bei einer Dosierung von 6 mg_{O₃}/L ($Z_{spez} < 0,85 \text{ mg}_{O_3}/\text{mg}_{DOC}$) keine relevante Bromatbildung beobachtet werden konnte. Die großtechnische Ozonung soll mit spezifischen Ozondosen zwischen 0,5 und 0,7 mg_{O₃}/mg_{DOC} betrieben werden (Klaer 2018).

Nach derzeitigem Kenntnisstand kann im Rahmen von Planungsprozessen eine Schwellenwertbetrachtung für Bromid erfolgen. Diese beinhaltet in Abhängigkeit der Bromidkonzentration ein abgestuftes Vorgehen zur Bewertung der Bromatbildung. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Bromidbelastung des unbehandelten Abwassers durch entsprechende Probenahmen und Analysen abgesichert sein muss. Da generell allerdings die spezielle Abwassermatrix und das Zehrungsverhalten des jeweiligen Abwassers eine erhebliche Rolle bei der Bromatbildung durch Ozonung spielen, ist in jedem Fall bei der Implementierung einer Ozonung in den Abwasserreinigungsprozess bereits im Planungsstadium die Durchführung von Versuchen zur Ermittlung des Bromatbildungspotenzials zu empfehlen.

SCHWELLENWERTE

Die nachfolgende Tabelle gibt eine grobe Orientierung zur Einschätzung des Bromatbildungspotenzials eines Wassers auf der Basis seiner Bromidkonzentration:

$C_{\text{Bromid}} \leq 100 \text{ µg/L}$	keine Limitierung bis $Z_{\text{spez}} \leq 0,7 \text{ g}_{O_3}/\text{g}_{DOC}$
$100 \text{ µg/L} < C_{\text{Bromid}} \leq 150 \text{ µg/L}$	keine Limitierung bis $Z_{\text{spez}} \leq 0,5 \text{ g}_{O_3}/\text{g}_{DOC}$, für höhere Z_{spez} sollte die Bromatbildung vorab untersucht werden
$C_{\text{Bromid}} > 150 \text{ µg/L}$	Einzelfallbewertung der Bromatbildung

Bromat kann aber bereits im ungereinigten kommunalen Abwasser aufgrund folgender Eintragspfade auftreten:

- Trinkwasser, z. B. nach Ozonung bromidhaltiger Rohwässer
- Natriumbromat aus Fixiermitteln für Dauerwellen
- Bromat kann bei Vorhandensein von Bromid sowohl bei der Herstellung von Chlorbleichlauge als auch bei der Applikation von Chlor oder Chlorbleichlauge (Schwimmbäder, Industrie) sowie industrieller Oxidationsprozesse entstehen.

In der biologischen Nachbehandlung wird Bromat nicht weiter abgebaut. Liegt bereits im Zulauf zur Ozonung eine erhöhte Konzentration an Bromid (Vorläufersubstanz des Oxidationsnebenprodukt Bromat) oder an Bromat selbst vor, ist die Eignung einer Abwasserreinigung mittels Ozon unbedingt für das jeweilige Abwasser abzuklären (Böhler et al. 2017).

BROMATBILDUNG BEI OXIDATIVEN PROZESSEN

Das in den Wasserstrom eingetragene Ozon reagiert auf zwei unterschiedlichen Pfaden mit den Wasserinhaltsstoffen: Als ein starkes Oxidationsmittel greift es sowohl Mikroverunreinigungen als auch natürliches organisches Material (DOC) an. Es reagiert bevorzugt mit elektronenreichen Strukturen der Moleküle, wie phenolischen Systemen, Aminen nach Abgabe eines Protons und Doppelbindungen. Ozon reagiert mit verschiedenen gelösten Bestandteilen der Wassermatrix (vor allem organisches Material) zu Hydroxylradikalen (intrinsische Bildung von $\bullet\text{OH}$). $\bullet\text{OH}$ sind hoch reaktiv und reagieren mit einer großen Vielzahl von Stoffen mit hohen Reaktionsgeschwindigkeiten, die durch den Stofftransport mittels Diffusion kontrolliert werden (Kinetische Konstanten im Bereich von 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Der weit überwiegende Teil der $\bullet\text{OH}$ reagiert mit Bestandteilen der Wassermatrix (z. B. organisches Material oder Bicarbonat). Nur ein sehr kleiner Teil der $\bullet\text{OH}$ steht für die Oxidation von Spurenstoffen zur Verfügung. Typische Konzentrationsverhältnisse von $\bullet\text{OH}$ zu Ozon liegen bei der konventionellen Ozonung bei $1:10^{-8}$. Trotz der relativ geringen Konzentrationen an $\bullet\text{OH}$ können diese aufgrund ihrer hohen Reaktivität Spurenstoffe und damit auch Bromid oxidieren.

Im Trinkwasser kommt es nur bei erhöhten Bromidkonzentrationen zu einer Überschreitung des Trinkwassergrenzwertes von $10 \mu\text{g/L}$ für Bromat (Haag und Hoigné 1983; Yates und Stenstrom 1993; von Gunten and Hoigné 1992; Legube et al. 1995). Für Abwasser gibt es derzeit keinen Grenzwert für Bromat. In Studien zur Behandelbarkeit des Abwassers mit Ozon der EAWAG konnte gezeigt werden, dass tendenziell bei höheren spezifischen Ozondosen auch mehr Bromat gebildet wird (Wunderlin et al. 2015). Die Bromatkonzentrationen lagen bei diesen Voruntersuchungen bei fünf der sieben untersuchten Abwässer bei $Z_{\text{spez}} > 1 \text{ mg}_{\text{O}_3}/\text{mg}_{\text{DOC}}$ oberhalb des provisorischen Trinkwassergrenzwertes. Die Studie gibt an, dass die Verdünnung im Gewässer, in das eingeleitet wird, mitbetrachtet werden soll. Auch eine mehrmalige Wiederholung der Untersuchung zur Bromatbildung sollte bei Bromatwerten oberhalb des Trinkwassergrenzwertes durchgeführt werden.

Wenn aus dem Gewässer wieder Trinkwasser gewonnen wird, so wird aufgrund der schlechte Entfernbarekeit von Bromat bei der Trinkwasseraufbereitung aus Vorsorgegründen häufig der Trinkwasserwert für gereinigtes Abwasser gefordert. Aus ökotoxikologischen Studien hat das Schweizer Ökotoxzentrum einen Umweltqualitätsnorm-Vorschlag von $50 \mu\text{g/L}$ für Bromat abgeleitet. Dieser Wert sollte in jedem Fall eingehalten werden.

Der Mechanismus der Bromatbildung besteht aus einer Vielzahl von Reaktionen (Abbildung 1). Dabei können auch Bestandteile der Wassermatrix eine Rolle spielen, die zum einen die Zehrung

von Ozon und die Bildung von $\cdot\text{OH}$ beeinflussen oder reaktive Zwischenstufen abfangen, wie z. B. die hypobromige Säure (HOBr). Es sind noch nicht alle Reaktionen im Detail aufgeklärt oder bekannt, wodurch die Bildung von Bromat nicht modellierbar ist. Daher ist grundsätzlich zu empfehlen, die Bromatbildung von Fall zu Fall in dem jeweiligen originären Wasser zu untersuchen (VSA 2017) und die optimale Ozondosierung bezüglich Aufbereitungsziel und Bromatbildung zu ermitteln. Aufgrund teilweise stark schwankender Bromidkonzentrationen im Abwasser sollten die Untersuchungen zur Bromatbildung mehrfach über einen längeren Zeitpunkt durchgeführt werden (Wunderlin et al. 2015). Des Weiteren sollten potenzielle Bromatquellen im Einzugsgebiet der Kläranlage frühzeitig identifiziert werden.

Großtechnische Prozesse müssen entsprechend wissenschaftlich und analytisch begleitet werden, um die angestrebten Eliminationsziele unter Einhaltung einer Bromatkonzentration von 10 bzw. 50 $\mu\text{g/L}$ zu erreichen.

Neben der Bromatbildung sollte zudem auch die Bildung von Nitrosaminen analysiert werden (Schindler Wildhaber et al. 2015).

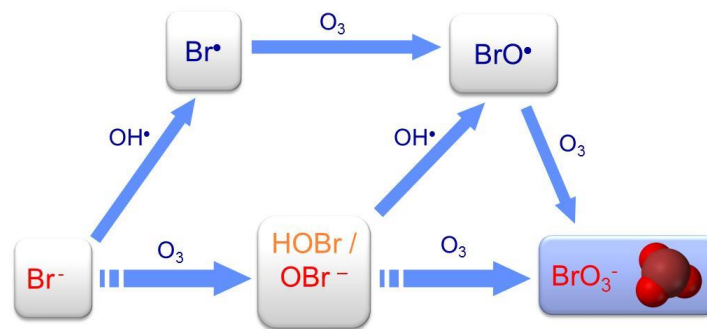
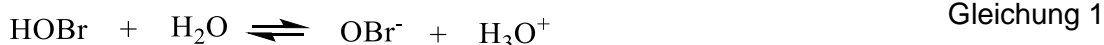


Abbildung 1: Schema der Bromatbildung (nach: Song et al. 1997; von Gunten und Oliveras 1998).

Als generelle Maßnahmen zur Verminderung der Bromatbildung sind zu nennen (Song et al. 1996, von Gunten 2003b, von Gunten und Jordi 2017):

- Identifikation und Minderung der Bromideinleitungen
- die Absenkung des pH-Werts
- Zugabe oder Vorhandensein von Ammonium oder
- Die Zugabe von Wasserstoffperoxid (Peroxonverfahren)
- Vermeidung von Konzentrationsspitzen an Ozon, z. B. durch mehrere zeitlich verzögerte Ozondosierungen
- Veränderter Ozoneintrag

Der pH-Wert beeinflusst alle Säure-Base-Systeme der Wassersinhaltsstoffe. Bei der Bromatbildung nimmt der pH Einfluss auf die Konzentration eines wichtigen Zwischenprodukts: hypobromige Säure (HOBr). Je nach pH-Wert liegt HOBr zu unterschiedlichen Fraktionen als HOBr bzw. OBr^- vor (s. Gleichung 1, Heeb et al. 2014):



Da OBr^- viel schneller mit Ozon reagiert als HOBr, wird die Bromatbildung durch erhöhte pH-Werte begünstigt. Eine Absenkung des pH-Wertes kann der Bildung von Bromat entgegenwirken.

Da der pH-Wert jedoch auf die gesamte Wassermatrix Einfluss hat, ist die genaue Wirkung einer pH-Wert-Einstellung auf die Bromatbildung nicht vorhersehbar. Zudem führt eine Verringerung der Reaktionskinetik von HOBr mit Ozon zu einer Akkumulation an HOBr, was mit einer vermehrten unerwünschten Halogenierung des organischen Materials verbunden sein kann.

Ammonium fängt HOBr unter Bildung von Bromaminen ab und verringert so die Bildung von Bromat. Die Bromamine sind toxisch, können aber durch Ozon zu Nitrat und Bromid transformiert werden.

Wasserstoffperoxid reduziert hypobromige Säure zu Bromid und hemmt somit zum Teil die Oxidation von HOBr zu Bromat. Gleichzeitig führt die Zugabe von Wasserstoffperoxid auch zu einer sehr starken Zehrung von Ozon, wodurch andere Zielstellungen der Ozonung, wie die Desinfektion, in Gegenwart von Wasserstoffperoxid kaum erreicht werden können.

Die Säurekapazität ist ein Maß für die Karbonat und Bikarbonat Konzentration. Karbonat und Bikarbonat reagieren mit $\cdot\text{OH}$ unter Bildung von Karbonatradikalen. Karbonatradikale sind noch nicht gut untersucht und können an der Bromatbildung beteiligt sein, da sie in der Lage sind, hypobromige Säure analog zu $\cdot\text{OH}$ zu $\text{BrO}\cdot$ zu oxidieren (Abbildung 1) (von Gunten 2003b). In einer Folge weiterer Reaktionen kann $\text{BrO}\cdot$ weiter zu Bromat oxidiert werden. Die Oxidation der HOBr durch Karbonatradikale ist etwas effizienter als die durch $\cdot\text{OH}$ da vor allem die Reaktion der Karbonatradikale mit dem organischen Material deutlich langsamer ist (Canonica et al. 2005).

Im Rahmen des DemO3Ac-Projektes wurde als weitere Maßnahme zur Reduzierung des gebildeten Bromats die Zugabe von Eisen(II)sulfat untersucht. Durch die Zugabe von $20 \text{ mg}_{\text{Fe}^{2+}}/\text{L}$ konnte die Bromatbildung um bis zu 45% reduziert werden. Die Zugabe von Ammonium oder Aktivkohle hatte jedoch keinen Einfluss auf die Bromatbildung (Klaer 2018).

BEDEUTUNG VON BROMID UND BROMAT IN DEN ROHWÄSSERN DER TRINKWASSERAUFBEREITUNG

Infolge der Einleitungen kommunaler und industrieller Kläranlagen in Oberflächengewässer entstehen in diesen ausgeprägte Bromidprofile, oft mit kontinuierlich ansteigenden Konzentrationen längs des Wasserlaufs, wie bspw. am Rhein (Soltermann et al. 2016b). Für die Ruhr sind unterschiedliche Bromidkonzentrationen aufgrund der Wetterlage beschrieben. Eine Maximalkonzentration von $140 \mu\text{g}/\text{L}$ Bromid wurde im Anschluss an einen trockenen Herbst sowie in einem abflussarmen Sommer gemessen. Die Jahresdurchschnittskonzentration an Bromid lag bei $70 \mu\text{g}/\text{L}$.

Bei Rohwässern mit Bromidkonzentrationen über $50 \mu\text{g}/\text{L}$ wird die Anwendung von Ozon in der Trinkwasseraufbereitung als kritisch erachtet und es müssen verfahrenstechnische Maßnahmen zur Bromatkontrolle ergriffen werden (von Gunten 2003b). Daraus können sich erhebliche Einschränkungen für Ozonungsprozesse ergeben. Die meisten Gegenstrategien zur Bromatbildung bei der Ozonung sind mit zum Teil unvorhersehbaren Effekten verbunden (z. B. Verminderung der Elimination von Mikroschadstoffen, von Mangan und Abstriche bei der erzielbaren Desinfektionsleistung des Oxidationsprozesses). Daher ist die Einsatzbarkeit einer Ozonung auch bei der Trinkwasseraufbereitung zunächst sorgfältig zu prüfen.

Besonders bei kleineren Wasserkörpern könnten erhöhte Bromatkonzentrationen Probleme für die Trinkwasserverwendung darstellen, da Bromat als sehr persistent in Wasser gilt und nur unter anaeroben Bedingungen biologisch reduziert werden kann (Wunderlin et al. 2015). Sind bereits Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung mit Bromat belastet, spitzt sich die Situation zu, um den

Trinkwassergrenzwert von 10 µg/L sicher einhalten zu können. Bromat wird bei der Trinkwassergewinnung nur bei der Passage anaerober Untergrundpassagen maßgeblich abgebaut. Aktivkohlefilter können Bromat nur unzureichend (hoher Einfluss der Aktivkohleart auf kurze Standzeit, höhere Konzentrationen des DOC oder an Anionen wie Nitrat oder Sulfat stören) wieder zu Bromid transferieren (Bao et al. 1999, Siddiqui et al. 1994).

FAZIT

Die Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon ist eine erprobte und zuverlässige Technik zur Reduzierung des Eintrags von Mikroschadstoffen. Um diese Technik auf kommunalen Kläranlagen einzusetzen, wird ein mehrstufiges Verfahren zur Abklärung der Eignung einer Ozonung analog dem Schweizer-Vorbild vorgeschlagen. Besonders das Bromatbildungspotenzial ist im Vorfeld zu bestimmen. Gewerbliche Bromid-Einleitungen in das öffentliche Kanalnetz sollten identifiziert werden. Generell nimmt die Bromatbildung bei höheren Ozondosen zu. Besonders in Gebieten mit einer Trinkwasserversorgung aus Oberflächengewässern ist die Einhaltung des Trinkwassergrenzwertes von 10 µg_{Bromat}/L im Gewässern zu empfehlen. Bei Gewässern ohne Trinkwasserbezug kann auch die vorgeschlagene Umweltqualitätsnorm des Ökotoxizitätszentrums von 50 µg_{Bromat}/L herangezogen werden. Zur Reduzierung der Bromatbildung bei der Ozonung sind verschiedene technische Möglichkeiten anwendbar.

REFERENZEN:

- Abegglen et al. (2009): Ozonung von gereinigtem Abwasser. Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf, Studie der Eawag im Auftrag des Bundesamts für Umwelt BAFU und des AWEL Amt für Abfall, Wasser, Energie und Luft des Kantons Zürich, in enger Zusammenarbeit mit BMG Engineering AG und Hunziker-Betatech AG. (https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/02_Ozonung/2009_Schlussbericht_Regensdorf.pdf)
- Altmann, J.; Ruhl, A.S.; Zietzschmann, F. (2014): Direct comparison of ozonation and adsorption onto powdered activated carbon for micropollutant removal in advanced wastewater treatment. *Water Res.* 55, S. 185-193.
- Bao, M.L.; Griffini, O.; Santianni, D. (1999): Removal of bromate ion from water using granular activated carbon. *Water Res.* 33(13), S. 2959-2970.
- Böhler, M.; Blunsi, M.; Czekalski, N.; Fleiner, J.; Kienle, C.; Langer, M.; McArdeil, C.S.; Teichler, R.; Siegrist, H-R. (2017): Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung – ReTREAT. Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung, EAWAG Dübendorf. (https://www.micropoll.ch/fileadmin/user_upload/Redaktion/Dokumente/01_Berichte/02_Technische_Verfahren/02_Ozonung/Schlussbericht_UTF_-ReTREAT_final.pdf)
- Canonica, S.; Kohn, T.; Mac, M.; Real, F.J.; Wirz, J.; von Gunten, U. (2005). Photosensitizer Method to Determine Rate Constants for the Reaction of Carbonate Radical with Organic Compounds. *Environ. Sci. Technol.* 39, 23, 9182-9188
- Dodd M.C.; Rentsch, D.; Singer, H.P.; Kohler, H.-P.E.; von Gunten, U. (2010) Transformation of β-Lactam Antibacterial Agents during Aqueous Ozonation: Reaction Pathways and Quantitative Bioassay of Biologically-Active Oxidation Products. *Environ. Sci. Technol.* 44(15), S. 5940-5948.
- EU Richtlinie 2015/1787 (2015) und EG-Richtlinie 98/83 (1998): Richtlinie der Kommission vom 6. Oktober 2015 zur Änderung der Anhänge II und III der Richtlinie 98/83/EG des Rates über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch.
- EPA, United States Environmental Protection Agency (2009): National Primary Drinking Water Regulation Table. (https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-06/documents/npwdr_complete_table.pdf)

- Haag, W.R.; Hoigné, J. (1983): Ozonation of bromide-containing water: kinetics of formation of hypobromous acid and bromate. *Environ. Sci. Technol.*, 17, S. 261–267.
- Heeb, M.B.; Criquet, J.; Zimmermann-Steffens, S.G.; von Gunten, U. (2014): Oxidative treatment of bromide-containing waters: Formation of bromine and its reactions with inorganic and organic compounds - A critical review. *Water Res.* 48, S. 15-42.
- Kienle, C.; Kase, R.; Schärer, M.; Werner, I. (2015) : Ökotoxikologische Biotests – Anwendung von Biotests zur Evaluatation der Wirkung und Elimination von Mikroverunreinigungen. *Aqua & Gas* Nr. 7/8, S. 18-26.
- Klaer, K.; Brückner, I.; Pinnekamp, J. (2018): Evaluating Different Options to Reduce Concentration of Bromate during Wastewater Ozonation, IWA LET Konferenz China 2018 (Posterpräsentation).
- Kurokawa Y.; Maekawa, A.; Takahashi, M.; Hayashi Y. (1990): Toxicity and Carcinogenicity of Potassium Bromate – A New Renal Carcinogen. *Environ. Health Perspect* 87, S. 309–335.
- Lahnsteiner J.; Koti, M.; Lutze, H. V.; Hell, F.; Panglisch, S.(2017): Non-RO Potable Reuse Process Design at high Bromide Concentrations. IWA 14th leading edge conference on water and wastewater technologies, 29 May - 02 Jun 2017, Florianopolis, Brazil.
- Legube, B.; Delouane, B.; Karpel Vel Leitner, N.; Luck, F. (1996): Catalytic ozonation of salicylic acid in aqueous solution: Efficiency and mechanisms. In *Proc. Reg. Conf. Ozone, UV-light, AOPs Water Treatm.*, September 24–26, 1996, Amsterdam, Netherlands, S. 509–514.
- Mari, A.; Takako, A.; Takayuki, M. (1999). Bromate removal during transition from new granular activated carbon (GAC) to biological activated carbon (BAC). *Water Res.* 33(12), S. 2797-2804.
- Oekotoxzentrum (2015): Oekotoxzentrum (2015). Environmental Quality Standard (EQS) - Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat. http://www.oekotoxzentrum.ch/media/90565/bromat_dossier_final.pdf.
- Roßkamp, E.; Dieter, H.H. (1999): Institut für Wasser-,Boden- und Lufthygiene im Umweltbundesamt, Berlin: Entstehung von Bromat bei der Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser. *Bundesgesundheitsbl.*, 42, S. 859–862.
- Schindler Wildhaber, Y.; Mestankova, H.; Schärer, M.; Schirmer, K.; Salhi, E.; von Gunten, U. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Res.* 75, S. 324-335.
- Schmidt, T.C. et al (2014): Metabolitenbildung beim Einsatz von Ozon – Phase 2. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben gerichtet an das Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MKULNV), AZ IV-7-042 600 001J, Vergabenummer 08/058.1. (https://www.lanuv.nrw.de/fileadmin/lanuv/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_TP_10-Phase2_Kurzfassung_29.12.2014.pdf)
- Schmidt, C.K.; Brauch, H.-J. (2008): N,N-Dimethylsulfamide as Precursor for N-Nitrosodimethylamine (NDMA) Formation upon Ozonation and its Fate During Drinking Water Treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 42 (17), S. 6340-6346.
- Siddiqui, M.; Amy, G.; Ozikin, K. (1994): Alternative strategies for bromate reduction from drinking water. *J. AWWA* 86(10), S. 81-96.
- Soltermann, F.; Abegglen, C.; Götz, C.; von Gunten U. (2016a): Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation. *Environ. Sci. Technol.*, 50: 9825-9834.
- Soltermann, F.; Abegglen, C.; Götz, C.; Zimmermann-Steffens, S.; von Gunten, U. (2016b): Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation. *Aqua & Gas*, Nr. 10, S. 64-71.
- Song, R.; Minear, R.; Westerhoff, P. (1996): Modelling and risk analysis of bromate formation from ozonation of bromide-containing waters. *Water Sci. Tech.* 34 (7-8), S. 79-85.
- Song, R.; Westerhoff, P.; Minear, R.; Amy, G. (1997): Bromate minimization during ozonation. *J. AWWA* 89, Nr. 6, S. 69-78.

TrinkwV (2018): Verordnung zur Neuordnung trinkwasserrechtlicher Vorschriften vom 3. Januar 2018. BGBl. I Nr. 2, S. 99-114.

von Gunten, U.; Hoigné, J. (1992): Factors controlling the formation of bromate during ozonation of bromide-containing waters. J. Water Supply – Aqua 41, S. 299–304.

von Gunten, U.; Oliveras, Y. (1998): Advanced oxidation of bromide-containing waters: bromate formation mechanisms. Environ. Sci. Technol. 32 (1), S. 63–70.

von Gunten, U. (2003a): Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. Water Res. 37, S. 1443–1467.

von Gunten, U. (2003b): Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine. Water Res. 37, S. 1469–1487.

von Gunten, U.; Salhi, E.; Schmidt, C.K.; Arnold W.A. (2010): Kinetics and mechanisms of N - nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N, N-dimethylsulfamide-containing waters: Bromide catalysis: Environ. Sci. & Technol. 44, S. 5762-5768

von Gunten, U.; Jordi, A. (2017): Ozonung: Auf die Art der Dosierung kommt es an, eawag news, 27.4.2017. (https://www.eawag.ch/de/news-agenda/news-plattform/news/news/ozonung-auf-die-art-der-dosierung-kommt-es-an/?tx_news_pi1%5Bcontroller%5D=News&tx_news_pi1%5Baction%5D=detail&cHash=a28b49a9c97c244e6677c26f01fe14a2)

VSA (2017): Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Empfehlung. Eigenverlag VSA-Schweiz.

Wilbourn, J. (1995): Toxicity of Bromate and some other brominated Compounds in Drinking Water. J. Water Supply – Aqua 13, S. 1-8.

WHO (1996): Guidelines for Drinking–Water Quality – Vol. 2: Health Criteria and other supporting information, WHO Genf.

WHO (2011): Guidelines for Drinking–Water Quality. 4th edition, WHO Genf.

Wunderlin, P.; Mestankova, H.; Salhi, E.; Schindler Wildhaber, Y.; Schäfer, M.; Schirmer, K.; von Gunten, U. (2015): Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. Aqua & Gas, Nr. 7/8, S. 25-38.

Yates, R.S.; Stenstrom, M.K. (1993) *Bromate* production in ozone contactors. AWWA 1993 Annual Conference Proceedings June 6-10 San Antonio, TX, S. 475-499.