

Membran-Bioreaktor-Technik kombiniert mit nachgeschalteter Ozonung – Vergleich mit konventionellen Ozonanwendungen

Maximilian Werner*, Jie Ji, Minyi Yin, Holger Lutze und Stefan Panglich

DOI: 10.1002/cite.202500040

 This is an open access article under the terms of the [Creative Commons Attribution](https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/) License, which permits use, distribution and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Mit der Novellierung der EU-Kommunalabwasserrichtlinie werden höhere Anforderungen an die Ablaufqualität von Kläranlagen geregelt. Hierzu ist eine Modernisierung bestehender Kläranlagen mit weitergehenden Reinigungsverfahren notwendig. Mit der neuartigen Verfahrenskombination aus Membran-Bioreaktor und nachgeschalteter Ozonung soll im Rahmen des Forschungsprojekts „HyFive“¹⁾ die Elimination organischer Mikroschadstoffe (OMPs) bei gleichzeitiger Betrachtung ökotoxikologischer Auswirkungen untersucht werden. Bisherige Ergebnisse zeigen, dass bei geringen Ozonkonzentrationen OMP-Eliminationsraten von 80 % erzielt werden können. Zudem konnten keine schädlichen Auswirkungen für aufnehmende Gewässer festgestellt werden.

Schlagwörter: Abwasserbehandlung, Kläranlagen, Membran-Bioreaktor, Mikroschadstoffe, Ozonung

Eingegangen: 10. März 2025; *akzeptiert:* 07. April 2025

Combination of Membrane Bioreactor and Downstream Ozonation – A Comparison to Conventional Ozone Applications

With the revision of the EU urban wastewater directive, higher requirements regarding the quality of the effluent of wastewater treatment plants (WWTPs) were defined. To meet these standards, existing WWTPs must be modernized with additional treatment processes. Within the research project „HyFive“¹⁾ an innovative process combining a membrane bioreactor (MBR) and downstream ozonation is developed to eliminate organic micropollutants (OMPs) while increasing plant capacity. The objective is to assess the feasibility of the process based on its treatment performance and the ecotoxicological impacts when treating MBR filtrate with ozone. So far derived results indicate that when applying smaller ozone concentrations, 80 % of selected OMPs can be eliminated. Furthermore, ecotoxicological investigations demonstrated that the effluent of the downstream ozonation step poses no risk to receiving water bodies.

Keywords: Membrane bioreactor, Micropollutants, Ozonation, Wastewater purification, Wastewater treatment plants

1 Einleitung

Kläranlagen (KAs) gelten als Haupteintragspfad für Emissionen organischer Mikroschadstoffe (OMPs) in die aquatische Umwelt. Der Großteil an OMPs wie Arzneimittelrückstände und Industriechemikalien wird in KAs nicht

oder nur teilweise entfernt [1]. Mit der Neufassung der EU-Kommunalabwasserrichtlinie (KARL) Anfang November 2024 wurden die Anforderungen an den Kläranlagenablauf zum Schutz der Umwelt und menschlichen Gesundheit neu definiert [2]. Durch Anpassung der kommunalen Abwasserbehandlung und des Gewässerschutzes an aktuelle Herausforderungen rücken neben der Elimination von

¹Maximilian Werner  <https://orcid.org/0000-0003-3432-5471>

(maximilian.werner2@mann-hummel.com), ²Jie Ji, ²Minyi Yin

 <https://orcid.org/0009-0000-8887-0411>, ²Prof. Holger Lutze

 <https://orcid.org/0000-0001-6386-690X>,

¹Prof. Stefan Panglich  <https://orcid.org/0000-0001-6605-5010>

¹Universität Duisburg-Essen (UDE), Abteilung Maschinenbau und Verfahrenstechnik, Lotharstr. 1, Duisburg 47057, Deutschland.

²Technische Universität Darmstadt, Institut IWAR, Franziska-Braun-Str. 7, Darmstadt 64287, Deutschland.

¹⁾HyFive – Hybride Membranprozesse als flexible und effiziente vierte Reinigungsstufe, <https://www.lanuv.nrw.de/themen/wasser/abwasser/forschungsfoerderung-zur-abwasserbeseitigung/resa> (abgefragt am 11.01.2025).

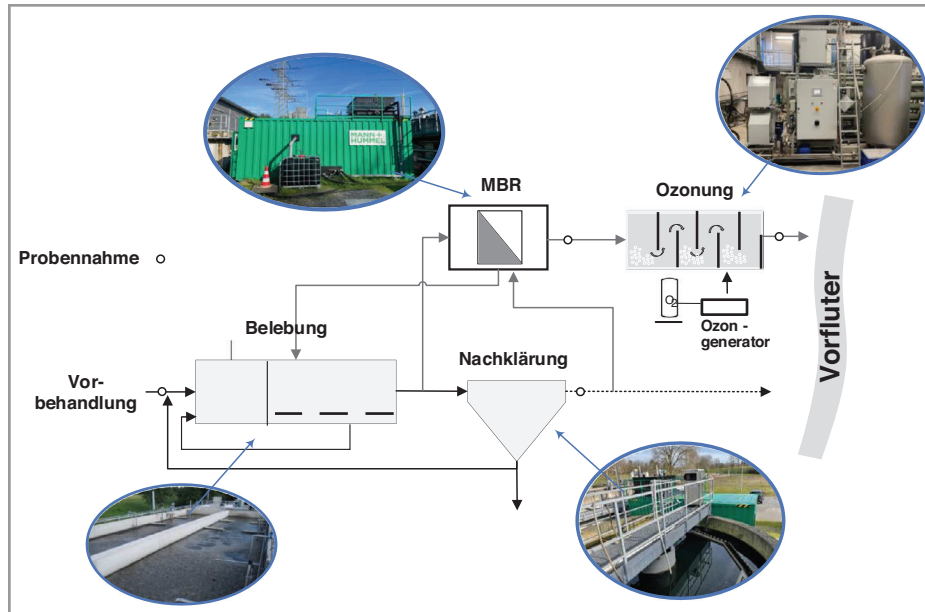


Abbildung 1. Schema des halbtechnischen Versuchsaufbaus am Technikum Dinslaken.

OMPs und einer weitergehenden Nährstoffelimination auch die Reduzierung pathogener Bakterien, Viren und antibiotikaresistenter Gene stärker in den Fokus [2, 3].

Um zukünftig Strategien für ein nachhaltiges und effizienteres Wasserressourcenmanagement umsetzen zu können, ist die Modernisierung bestehender Kläranlagen zum Erzielen höherer Ablaufqualitäten unerlässlich. Hierzu sind weitergehende Reinigungsverfahren, welche größtenteils auf Adsorptions-(Aktivkohle) und Oxidationsverfahren basieren, erforderlich [4].

Etablierte, in den letzten Jahren großtechnisch umgesetzte Verfahren zur Elimination von OMPs umfassen Adsorption durch Pulveraktivkohle (PAK)-Dosierung, Filtration über granulierten Aktivkohle (GAK) sowie Ozonungsverfahren [5, 6]. Zur Steigerung der Reinigungseffizienz und Untersuchung von Synergieeffekten werden Kombinationsverfahren wie z. B. Ozonung/GAK, Membranfiltration/PAK mit und ohne Ozonung entwickelt, um einen Kläranlagenablauf von höherer Qualität zu erzeugen [7–9].

Im Rahmen des Forschungsprojekts HyFive wird in der 1. Projektphase die Entwicklung eines Teilstrom Membran-Bioreaktors (MBR) mit nachgeschalteter Ozonung betrach-

tet [10]. Zielsetzung ist die Untersuchung der Auswirkungen der MBR-Vorbehandlung auf die nachgeschaltete Ozonung und der Vergleich dieser Kombination mit der Kombination einer der Nachklärung (konventioneller KA-Ablauf) nachgeschalteten Ozonung.

2 Material und Methoden

Die Grundlagen des Projekts bilden eine halbtechnische Versuchsanlage am Technikum des Klärwerks Emschermündung (Abb. 1) und Laborversuche am Institut IWAR der TU Darmstadt (Abb. 2). Die Versuchsanlage besteht aus einem MBR im 20-Fuß Container, welcher mit der konventionellen Belebungsstufe der Forschungskläranlage der EGLV (Emschergenossenschaft und Lippeverband) des Klärwerks Emschermündung in Dinslaken verschaltet ist. Die Gesamtversuchsanlage, MBR und konventionelle Belebungsstufe, verfügt über eine Kapazität von ca. 1000 Einwohnergleichwerten. Die MBR-Anlage ist mit einem getauchten Flachmembranmodul des Typen BIO-CEL® L-2 (480 m²) mit einer Polyethersulfon (PES)-Membran

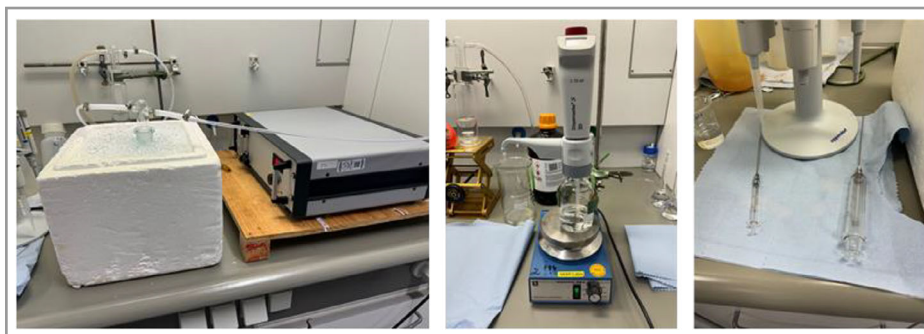


Abbildung 2. Laboraufbau Ozonversuche an der TU Darmstadt Institut IWAR.

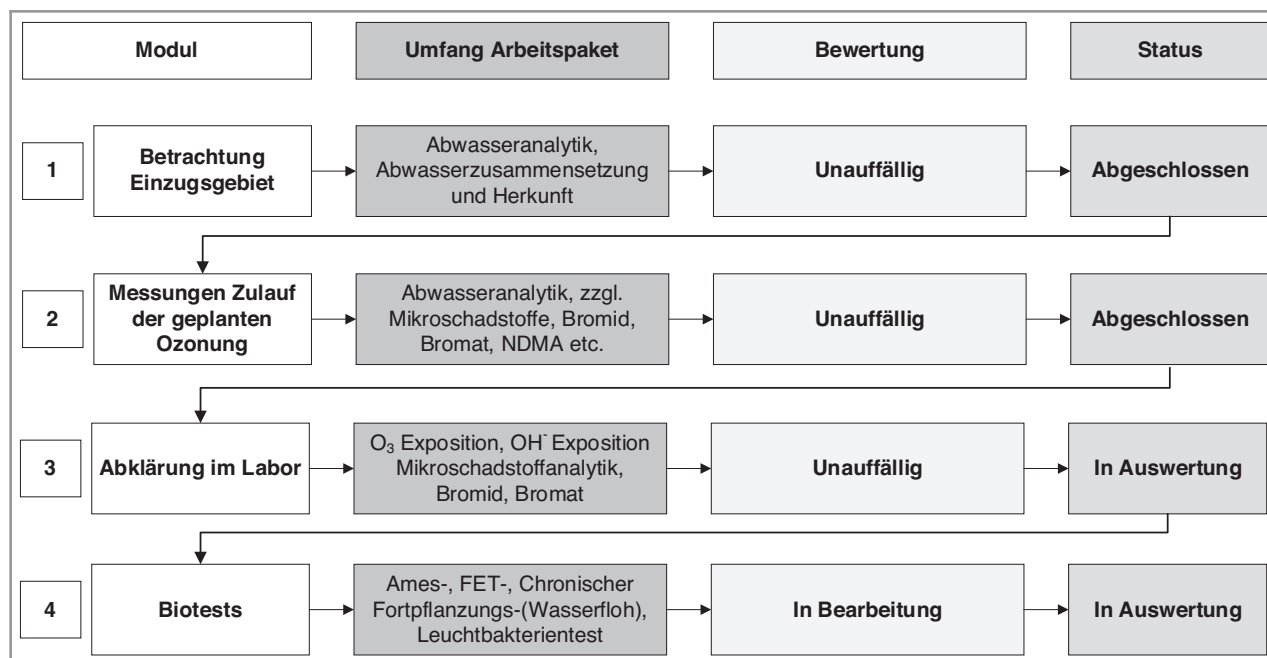


Abbildung 3. Methodik zur Untersuchung der Verfahrenseignung, angelehnt an [12].

ausgeführt. Die nachgeschaltete Ozonanlage ist mit einem Wedeco Ozonerzeuger der Modular HC-Serie ausgerüstet. Der Ozoneintrag wird durch ein Pumpe-Injektor-System (PIS) erbracht.

Zur Durchführung der Laborversuche wird ein Aufbau im Labormaßstab bestehend aus einem Ozonerzeuger der Firma Anseros Typ COM-AD-02 eingesetzt. Die Laborversuchsanlage setzt sich zusammen aus Ozonerzeuger und Ozonreaktor, einer Vorrichtung mit Eis zur Kühlung der Ozonstammmlösung im Ozonreaktor, einem Dispenser sowie einem Restozonvernichter. Die Anlage wird mit technischem Sauerstoff betrieben. Im Vergleich zu den Versuchen an der halbtechnischen Versuchsanlage wird im Labor eine Ozonstammmlösung (Ozon in Reinwasser) hergestellt, in welcher die Ozonkonzentration mittels Fotometrie genau bestimmt werden kann. Aus der Stammmlösung kann die gewählte Ozonmenge der Abwasserprobe mit Glasspritzen zudosiert werden. Auf der Schottflasche mit dem Abwasser-Ozon-Gemisch ist der Dispenser angebracht, mit welchem in definierten Zeitintervallen Proben entnommen werden (siehe Abb. 2, Mitte). Die Proben werden in mit Indigolösung versetzte Vials gefüllt, um den Verlauf des Ozonabbaus über den Versuchszeitraum und somit die Ozonexposition bestimmen zu können. Eine genaue Beschreibung der Durchführung von Ozonversuchen im Labor kann den „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärung“ entnommen werden [11].

Um die Eignung der Verfahrenskombination hinsichtlich der Reinigungsanforderungen gemäß KARL, aber auch potenziell ökotoxischer Auswirkungen auf Gewässer unter-

suchen zu können, werden an den in Abb. 1 und 2 aufgeführten Versuchsanlagen Untersuchungen zur Bewertung der Verfahrenseignung durchgeführt. Die Kriterien zur Eignungsüberprüfung sind den modular aufgebauten Empfehlungen zur „Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung“ [12], welche der Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute (VSA) 2017 veröffentlicht hat, entnommen. Angelehnt an die vier Module der Empfehlungen (siehe Abb. 3) soll die Kombination aus MBR und Ozonung zur Behandlung des Abwassers der KA überprüft und die Eignung des neuartigen Verfahrens nachgewiesen werden. Zudem sollen die Auswirkungen der MBR-Vorbehandlung auf die nachgeschaltete Ozonung identifiziert und bewertet werden. Die Abbildung zeigt zudem den Stand der Untersuchungen bei Veröffentlichung des vorliegenden Manuskripts (Abb. 3).

Der Untersuchungsumfang lässt sich in Versuche an der halbtechnischen Versuchsanlage und im Labormaßstab unterteilen. An der halbtechnischen Versuchsanlage wurden die Module 1 und 2 bereits abgeschlossen und umfassende Probenahmen durchgeführt [13, 14]. Arbeitspakete der Module 3 und 4 sind derzeit noch in Bearbeitung. Zum Vergleich der Kombination MBR und nachgeschalteter Ozonung mit der konventionellen Kombination aus Nachklärung und Ozonung wurde ein Wechselbetrieb durchgeführt (Abb. 4), in welchem jeweils über 2 h das MBR-Filtrat und anschließend der Ablauf der Nachklärung als Feed der Ozonanlage zugeschaltet und behandelt werden.

Ein Ziel des Versuchsanlagenbetriebs ist es, die zur Elimination von 80 % ausgewählter OMPs benötigte spezifische Ozonkonzentration ($Z_{\text{spez.}}$) durch die MBR-

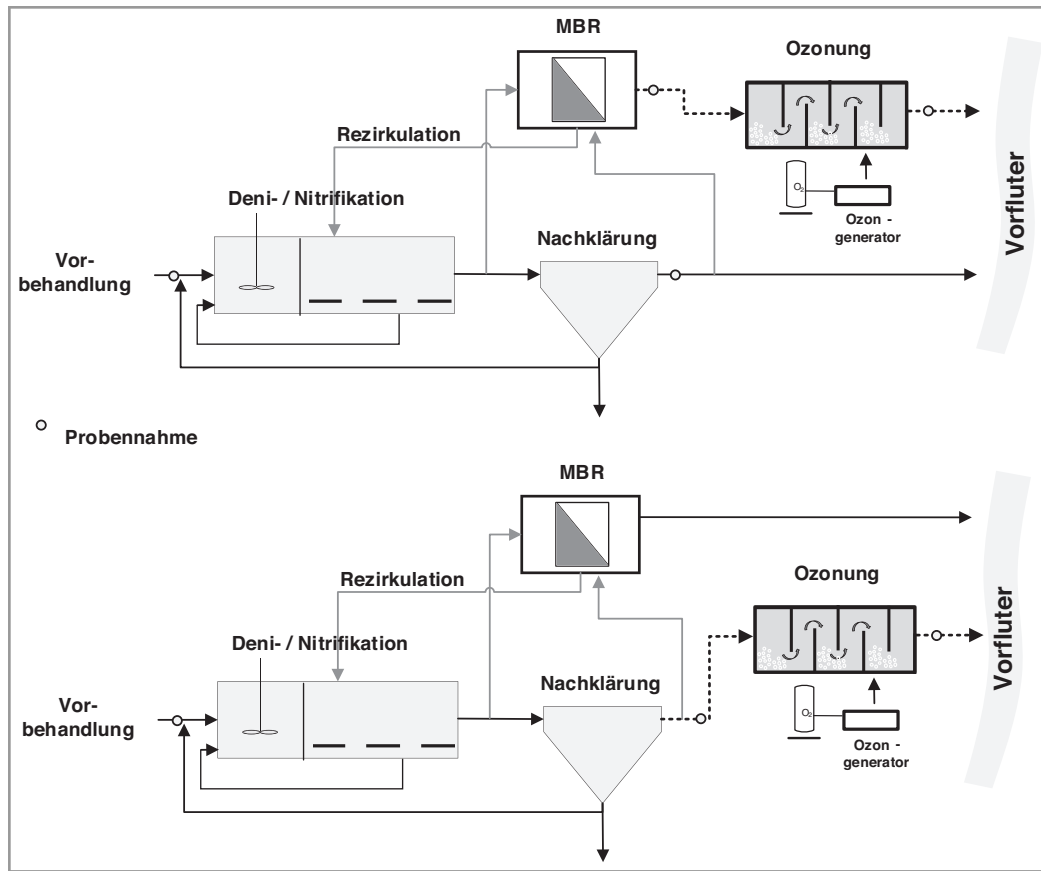


Abbildung 4. Wechselbetrieb MBR und nachgeschaltete Ozonung vs. konventionelle Kombination.

Vorbehandlung so weit wie möglich zu reduzieren ($Z_{\text{spez.}} < 0,3 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$; DOC steht für „dissolved organic carbon“). Die versuchsbegleitende Analytik umfasst alle OMPs der EU-Liste [3], das Antibiotikum Sulfamethoxazol, Standardabwasserparameter, Oxidationsnebenprodukte (Nitrosamine, Bromat) sowie Biotests zur Einschätzung der ökotoxikologischen Wirkung. In Tab. 1 sind der Analytikumfang und die Probentypen den jewei-

ligen Versuchsanlagen mit entsprechenden Betriebsmodi zugeordnet.

Die Standardprobenahme zur Bewertung der Reinigungsleistung der Gesamtanlage erfolgt als 24-h Mischproben. Beim Vergleichsbetrieb im Wechsel zwischen Ozonung des MBR-Filtrats und anschließend Ozonung des konventionellen KA-Ablaufs werden 2-h Mischproben entnommen, um eine ähnliche Abwasserzusammensetzung zu erhalten.

Im Labor werden im Rahmen von Ozonversuchen der Ablauf der konventionellen Kläranlage und das MBR-Filtrat behandelt. Die eingesetzten Ozonkonzentrationen liegen mit $Z_{\text{spez.}} = 0,3\text{--}0,8 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ im gängigen Bereich großtechnischer Ozonanlagen zur Abwasserbehandlung [9, 15]. Ziel der Versuche ist die Identifizierung der Wirkmechanismen von Ozon bei unterschiedlichen Vorbehandlungen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Eine Übersicht der Versuchsphasen, MBR mit nachgeschalteter Ozonung (Standardbetrieb), Wechselbetrieb und Laborversuche ist in Abb. 5 dargestellt.

Tabelle 1. Analytikumfang halbtechnische Versuchsanlage und Labormaßstab.

Parameter	Labormaßstab	Halbtechnische Versuchsanlage	
		Standardbetrieb	Wechselbetrieb
Probentyp	24-h Mischprobe	24-h Mischprobe	2-h Mischprobe
OMPs	+	+	+
DOC und SAK	+	+	+
NO ₂	+	+	–
Bromid und Bromat	+	+	–
Nitrosamine	–	+	–
Ames Fluktuationstest	–	+	+

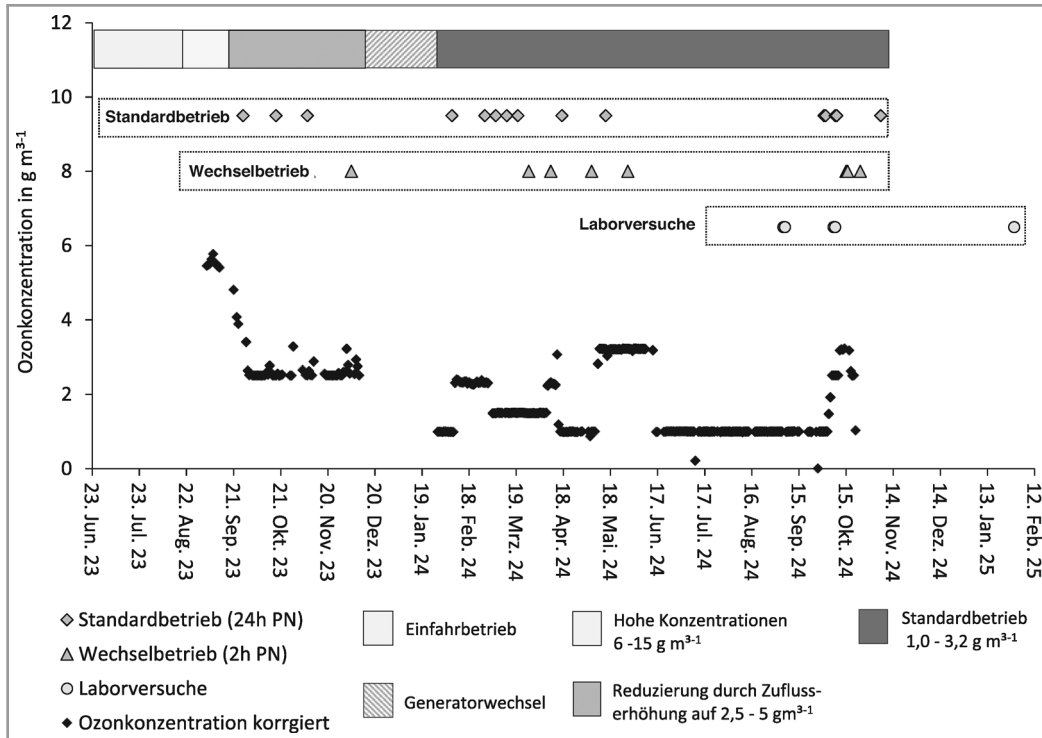


Abbildung 5. Versuchsphasen zur Untersuchung der Verfahrenskombination.

Nach anfänglichem Einfahrbetrieb der Versuchsanlage und Einstellen einer initialen Ozonkonzentration wurden erste Probenahmen durchgeführt. Im Zeitraum Ende 2023 bis Anfang 2024 fand ein Ozongeneratorwechsel statt, da aufgrund guter Ergebnisse eine weitere Reduzierung der Ozonkonzentration unter 3 g m^{-3} untersucht werden sollte.

Durch regelmäßige Probenahmen über den gesamten $Z_{\text{spez.}}$ -Bereich von $0,2\text{--}0,8 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ und der versuchsbegleitenden Analytik wurde das Arbeitspaket des Moduls 2 (siehe Abb. 3) abgeschlossen. Die Kriterien von Modul 3 werden im Rahmen der Ozonversuche im Labor abgeklärt.

Zur Überprüfung, ob es sich am Tag der Probenahme um Regenwetter (RW)- oder Trockenwetter (TW)-Zulauf handelte, wurden die Zulaufwassermengen zur Versuchsanlage gemäß ATV DVWK A 198 ausgewertet [16]. An 9 von 16 Tagen der 24-h Mischprobenahmen lag RW vor. Von den 2-h Mischproben beim Wechselbetrieb ($n = 9$) lag an zwei Probenahmetagen RW vor. Die Proben zur Untersuchung im Labor wurden ausschließlich an TW-Tagen entnommen.

Der Ergebnisteil umfasst die Auswertung der OMP-Eliminationsraten, Oxidationsnebenprodukte (Nitrosamin- und Bromat-Bildung) an der halbtechnischen Versuchsanlage und im Labormaßstab.

3.1 Mikroschadstoffelimination

Zur Bewertung und Einordnung der Elimination von OMPs wurden im letzten Jahrzehnt eine Reihe von Stofflisten untersucht und veröffentlicht. Neben der EU-Stoffliste [3] sind die Listen der Kompetenzzentren Baden-Württemberg [17] und Nordrheinwestfalen [18] sowie die in der Schweiz verwendete Liste, welche der EU-Liste entspricht, zu nennen. Da die Stofflisten teilweise unterschiedliche Typen und Anzahl an Stoffen umfassen, wird zur Vereinfachung im Folgenden keine Differenzierung nach Stofflisten vorgenommen, sondern die Gesamtheit der analysierten Stoffe 13 OMPs (EU-Liste + Sulfamethoxazol) hier als HyFive-Liste benannt, betrachtet.

Die OMP-Eliminationsrate der Gesamtanlage setzt sich aus der Elimination der biologischen Reinigungsstufe (konventionelle Belebung + MBR) und der 4. Reinigungsstufe (nachgeschaltete Ozonung) zusammen. Um die Eliminationsrate der biologischen Reinigungsstufe bewerten zu können, wurden Proben an den in Abb. 1 dargestellten Probenahmestellen entnommen. Die aus 16 Probenahmen ermittelte mittlere OMP-Eliminationsrate der biologischen Reinigungsstufe lag für die betrachtete HyFive-Liste bei 26,9 %. Der Abgleich mit einem seit 2014 durchgeführten

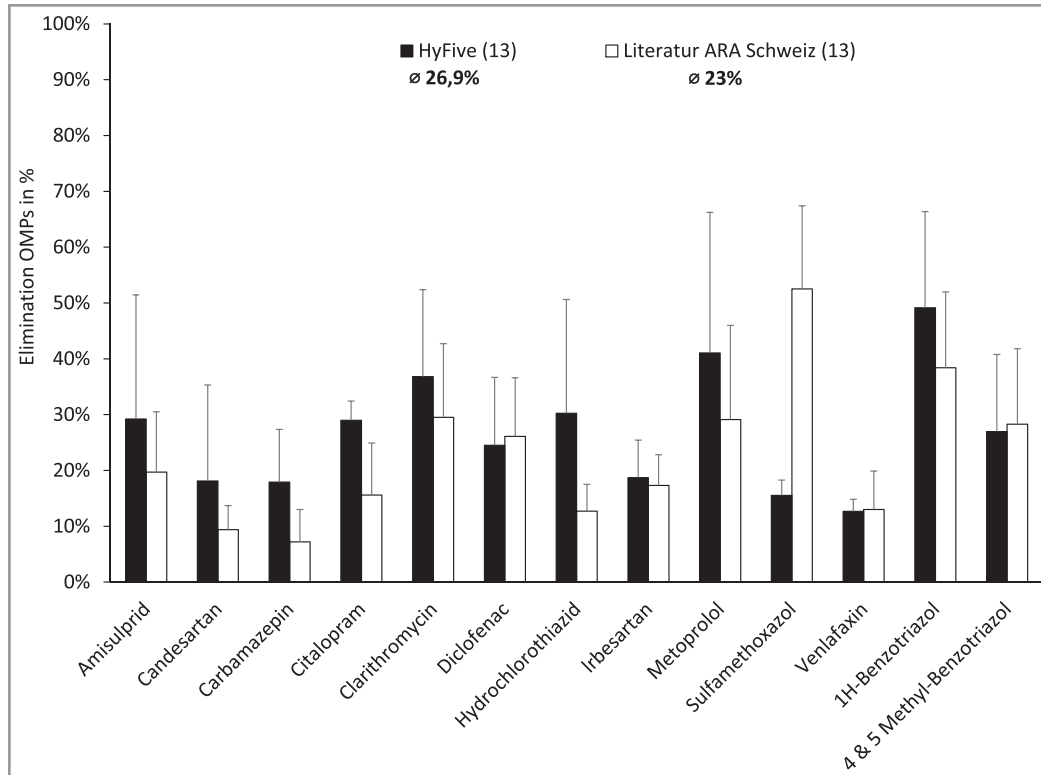


Abbildung 6. Elimination von OMPs in der biologischen Reinigungsstufe, Versuchsanlage vs. Literatur.

Messprogramm, Umfang 42 Stoffe und Gesamtanzahl der Messungen ca. 12 700, an 36 Schweizer KAs des Kanton Vaude ist in Abb. 6 abgebildet [19].

Die Abweichung der mittleren OMP-Elimination in der biologischen Reinigungsstufe der HyFive Versuchsanlage liegt mit 3 % nur geringfügig über dem Literaturwert von 23 %, allerdings zeigen die Einzelwerte mehr oder wenige große Abweichungen. Aufgrund der sehr viel höheren Datendichte wurden zur Bestimmung der OMP-Elimination der Gesamtversuchsanlage (Bilanzierung von Zulauf biologische Reinigungsstufe zu Ablauf Ozonung) die Zulaufkonzentrationen der gemessenen Einzelstoffe je Probenahme mit den aus der Literatur entnommenen Eliminationen korrigiert.

In Abb. 7 ist die OMP-Elimination der Gesamtversuchsanlage mit zugehöriger $Z_{\text{spez.korr.}}$, welche nach [20] Nitrit-korrigiert wurden, dargestellt.

Neben der Elimination der Stoffe aus der HyFive-Liste wurde zum Vergleich der EU Best Mix abgebildet. Dieser präsentiert die Auswahl der sechs Stoffe der EU-Liste (Kategorie 1 und 2), welche die höchsten Eliminationen aufweisen. Beim Vergleich liegen die Eliminationsraten der EU-Liste, bedingt durch die Stoffauswahl, bei jeder Messung über denen der HyFive-Liste. Die Gesamtabweichung beträgt im Mittel jedoch nur 2 %. In Summe lag an 9 der 16 Probenahmen ein RW-Abfluss vor. Diese sind für die Elimina-

tionsraten der HyFive-Liste gekennzeichnet und können auf die Werte der EU-Liste übertragen werden.

Nach bisherigem Forschungsstand und unter Berücksichtigung der entsprechenden Stoffliste kann mit der Kombination MBR/Ozonung eine mittlere OMP-Elimination von 80 % mit einer $Z_{\text{spez.korr.}}$ von 0,2–0,3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}^{-1}$ erzielt werden. Zu beachten ist, dass im unteren $Z_{\text{spez.korr.}}$ -Bereich nur eine repräsentative Messung (bei 0,2 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}^{-1}$) vorliegt. Bei der Messung mit $Z_{\text{spez.korr.}}$ von 0,07 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}^{-1}$ lag am Vortag der Probenahme eine Störung im Schlammkreislauf der Versuchsanlage vor. Hierdurch wurde die biologische Reinigung beeinträchtigt und ein Nitrit-Gehalt von ca. 0,22 mg L^{-1} ermittelt. Dies führte rechnerisch zu einer geringen $Z_{\text{spez.korr.}}$ und resultierte in einer ebenso geringen Eliminationsrate. Bei den Messungen zwischen 0,2–0,3 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}^{-1}$ herrschte bis auf eine Messung durchweg RW vor, sodass die Eliminationsraten durch Verdünnungseffekte unterbewertet sind.

Bei der konventionellen Ozonung des KA Ablaufs werden zur OMP-Elimination $Z_{\text{spez.}}$ von 0,4–0,8 $\text{mgO}_3/\text{mgDOC}^{-1}$ abhängig von der Abwasserzusammensetzung empfohlen [9, 15]. Um die Ergebnisse der Verfahrenskombination aus MBR und nachgeschalteter Ozonung umfassend untersuchen und weiter verifizieren zu können, wurde ein Vergleichsbetrieb mit einer Ozonung des Ablaufes der

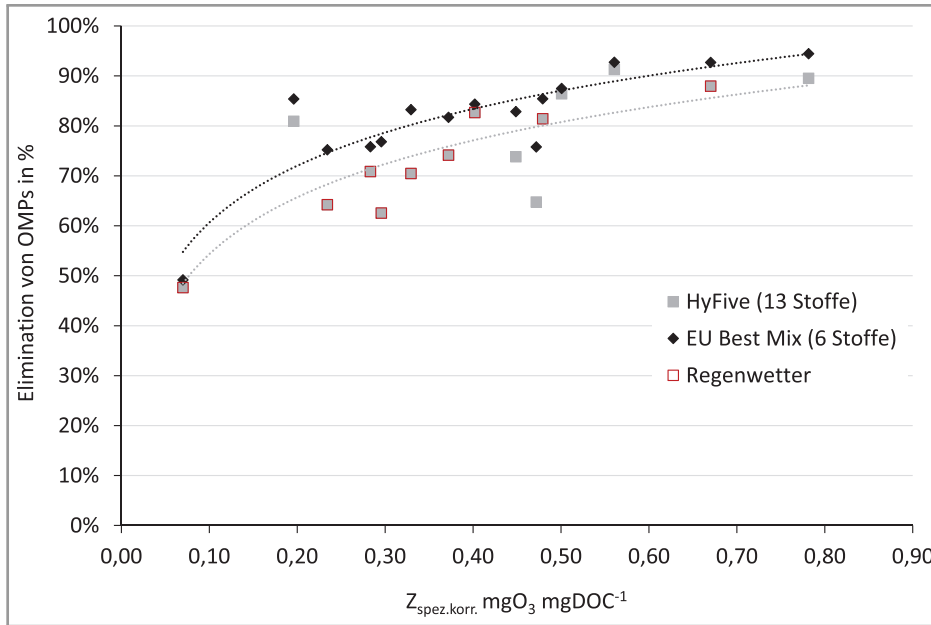


Abbildung 7. OMP-Elimination der Gesamtanlage.

Nachklärung durchgeführt. Der sogenannte Wechselbetrieb setzte sich aus einer jeweils 2 h andauernden Beschickung der Ozonanlage mit (1) MBR-Filtrat, gefolgt von einer einstündigen Pause und (2) Ablauf Nachklärung zusammen.

Die OMP-Elimination der Ozonung wurde für beide Zulaufarten anhand von 2-h Mischproben bestimmt. Für den Umfang von neun Probenahmen konnte eine im Mittel um 15 % höhere Eliminationsrate bei Ozonbehandlung des MBR-Filtrats verglichen mit dem Ablauf der Nachklärung ermittelt werden. Dies entspricht in etwa der Differenz im DOC der beiden Abwassertypen. Abb. 8 zeigt die Eliminationsraten der beiden Zulaufarten in Relation zueinander für einen $Z_{spez.}$ -Bereich von 0,18–0,84 $\text{mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$.

Die Ergebnisse des Wechselbetriebs bestätigen, dass bei Vorbehandlung durch einen MBR bei nahezu gleicher $Z_{spez.}$

höhere Eliminationen im Vergleich zur konventionellen Ozonung erzielt werden können.

Der Schwerpunkt der Laborversuche lag auf der Bearbeitung und Auswertung der Ergebnisse zu Modul 3. Grundlage hierzu bilden die Ergebnisse und Erkenntnisse aus den Modulen 1 und 2. Die labortechnischen Untersuchungen wurden an 24-h Mischproben aus MBR-Filtrat und Ablauf konventioneller KA (Nachklärung) durchgeführt. Für den $Z_{spez.korr.}$ -Bereich 0,3–0,8 $\text{mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ wurden die O_3 - sowie OH-Radikal-Expositionen aufgenommen. Zur Quantifizierung des OMP-Abbaus wurde die Stoffauswahl gemäß EU-Liste (12 Stoffe [3]) ohne Clarithromycin; Analyse von Clarithromycin war nicht möglich mit LC-MS/MS (liquid chromatography-tandem mass spectrometry) analysiert.

In Abb. 9 sind die im Labor mit Ozonversuchen ermittelten OMP-Eliminationsraten der Proben Ablauf

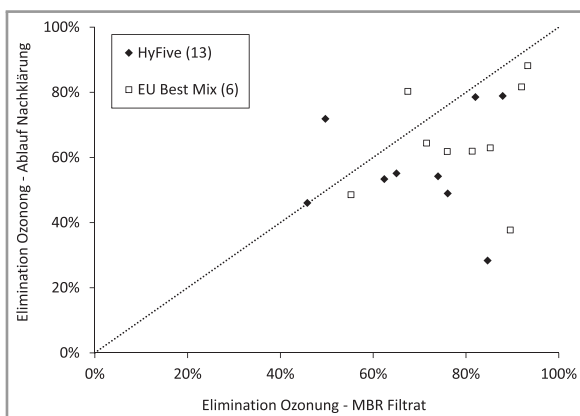


Abbildung 8. Vergleich Eliminationsleistung Wechselbetrieb MBR-Filtrat vs. Ablauf Nachklärung.

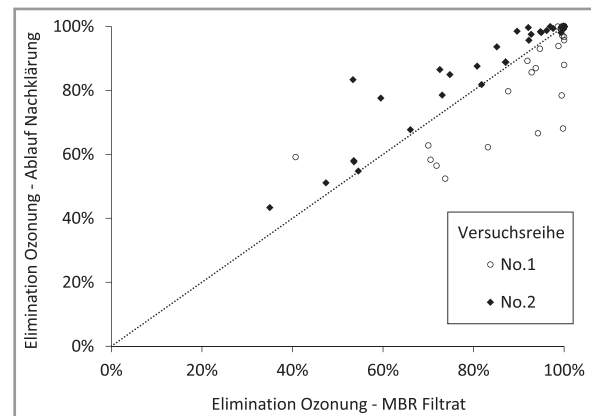


Abbildung 9. Elimination von OMPs – Ozonung im Labormaßstab Ablauf Nachklärung vs. MBR-Filtrat.

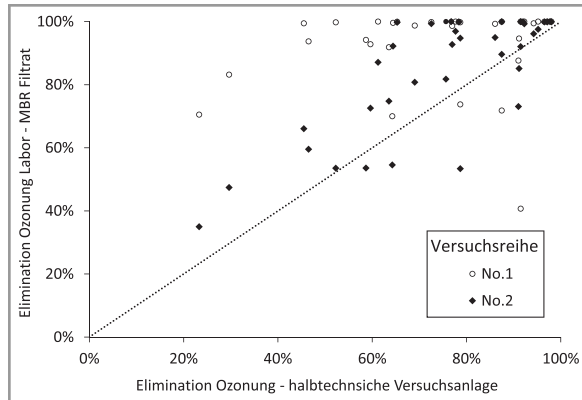


Abbildung 10. Vergleich OMP-Elimination im Labormaßstab mit halbtechnischer Versuchsanlage.

Nachklärung und MBR-Filtrat gegeneinander aufgetragen. Auf Basis von zwei Probenahmen wurden die Versuchsreihen No. 1 und No. 2 für beide Abwassertypen durchgeführt. Die Eliminationsraten der Versuchsreihe No. 1 weisen auf einen höheren Abbau von OMPs bei Behandlung des MBR-Filtrats mit Ozon hin. Bei zusätzlicher Betrachtung der Ergebnisse der Versuchsreihe No. 2 liegen die Eliminationsraten für beide Abwassertypen im gleichen Bereich bzw. für einzelne Stoffe leicht höher beim Ablauf Nachklärung. Dies kann auf die Änderung der abwasserspezifischen Zusammensetzung (OMP-Konzentrationen, organische Inhaltstoffe, partikuläre Stoffe im Ablauf der Nachklärung) zurückgeführt werden. Zur weiteren Abklärung werden zusätzliche Untersuchungen vorgenommen.

Zur Einordnung der OMP-Elimination im Labor wurde ein Vergleich mit Ergebnissen der halbtechnischen Versuchsanlage für die Ozonbehandlung des MBR-Filtrats erstellt. Hierzu wurden die OMP-Eliminationsraten des gleichen $Z_{\text{spez.korr.}}$ -Bereichs (0,3–0,8 $\text{mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$) gegenübergestellt. Da im Labor nur 11 der 12 EU-Stoffe gemessen werden konnten, wurden beim Vergleich mit der halbtechnischen Versuchsanlage auch nur diese einbezogen.

In Abb. 10 sind die Eliminationen abhängig vom Versuchsmaßstab gegeneinander aufgetragen. Hierzu wurde die Elimination der OMPs aus zwei Versuchsreihen (No. 1 und No. 2) im Labor angesetzt. Aus den Ergebnissen an der halbtechnischen Versuchsanlage wurden je $Z_{\text{spez.korr.}}$ Daten zur OMP-Elimination aus drei Messreihen verwendet. Für die Mehrheit der untersuchten Stoffe liegt unabhängig von der Versuchsreihe eine höhere Elimination bei

Ozonversuchen im Labormaßstab vor. Dies ist mit den statischen Bedingungen im Labor (keine Änderung der Abwasserzusammensetzung) und einem besseren Ozoneintrag durch Direktzugabe in die Abwasserproben zu erklären.

3.2 Oxidationsnebenprodukte

Sowohl im Labor als auch an der halbtechnischen Versuchsanlage wurden für ausgewählte Probenahmen, als 24-h Mischproben, im $Z_{\text{spez.korr.}}$ -Bereich von 0,07–0,80 $\text{mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ Oxidationsnebenprodukte untersucht. Die Analysen umfassten gemäß der Module 2 und 3 (siehe Abb. 3) Bromid, Bromat und Nitrosamine. Unter dem Summenbegriff Nitrosamine wurde eine Gruppe von Stoffen (u. a. *N*-Nitroso-dimethylamin (NDMA), -methylethylamin (NMEA), -diethylamin (NDEA), -di-*n*-propylamin (NDPA), -di-*iso*-propylamin (NDIPA), -di-*n*-butylamin (NDBA), -morpholin (NMOR), -piperidin (NPIP), -pyrrolidin (NPYR) erfasst, die eine kanzerogene Wirkung haben [21]. Im Folgenden sind die Ergebnisse der untersuchten Oxidationsnebenprodukte dargestellt.

3.2.1 Bromid und Bromat

Bromid wird bei der Ozonung in Bromat umgewandelt, das karzinogen wirken kann. Höhere Ozonkonzentrationen führen typischerweise zu höherer Bromatbildung [22]. Der Grenzwert für Bromat im Trinkwasser liegt in Deutschland bei 10 $\mu\text{g L}^{-1}$ [23].

An der halbtechnischen Versuchsanlage wurde bei vier Probenahmen im Zulauf zur Ozonung (MBR-Filtrat) eine mittlere Bromidkonzentration von 60 $\mu\text{g L}^{-1}$ gemessen (siehe Abb. 11). Bei der Probenahme für die Dosierung von $Z_{\text{spez.korr.}} = 0,4 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ lag ein RW-Tag

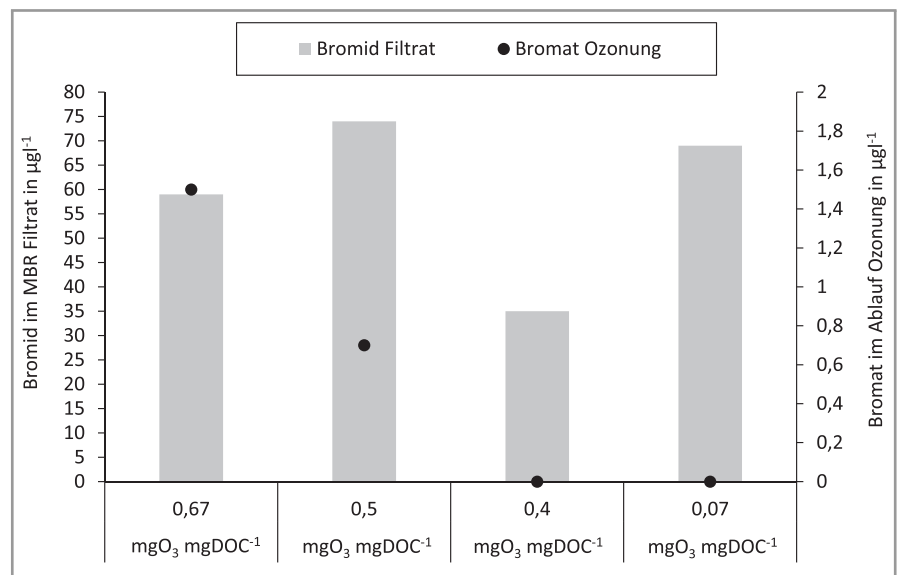


Abbildung 11. Bromid- und Bromatanalysen – halbtechnische Versuchsanlage.

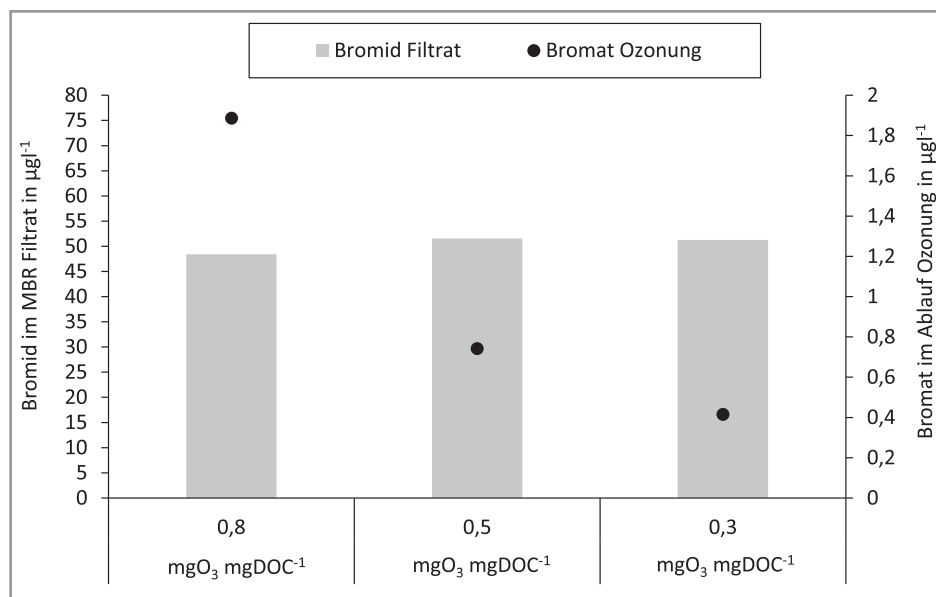


Abbildung 12. Mittlere Bromid- und Bromat-Konzentrationen – Laborversuche.

vor, sodass hier die geringste Bromidkonzentration ermittelt wurde. Die höchste Bromatkonzentration im Ablauf der Ozonung von $1,6 \mu\text{g L}^{-1}$ wurde bei einer $Z_{\text{spez.korr.}}$ von $0,67 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ gemessen. Mit abnehmender $Z_{\text{spez.korr.}}$ nahmen auch die Bromatkonzentrationen bis hin zur Bestimmungsgrenze ab.

Die Bromid- und Bromat-Analysen der Laborversuche sind in Abb. 12 aufgeführt. Die mittlere Bromidkonzentration lag mit $50 \mu\text{g L}^{-1}$ im ähnlichen Größenbereich wie bei den Messungen an der halbtechnischen Versuchsanlage. Auch der Trend der Bromatbildung, abnehmend mit kleineren $Z_{\text{spez.korr.}}$, entspricht dem typischen Verlauf gleichartiger Versuche [24]. Beim Vergleich der Bromatbildung wird deutlich, dass bei den Laborversuchen höhere Konzentrationen gemessen wurden. Als Erklärung können unterschiedliche Aufenthaltszeiten (im Labor-Batchversuch) und Ozoneintrag genannt werden.

Abwässer, welche gemäß den Kriterien der Verfahrenseignung der VSA [12] als unklar oder ungeeignet eingestuft wurden, wiesen meist auch hohe Bromidkonzentrationen auf [19]. Die aus Abwasserproben der halbtechnischen Versuchsanlage gemessenen Bromidkonzentrationen können daher gemäß der Referenzwerte der VSA-Empfehlungen als unauffällig eingeordnet werden [12] (unter $100 \mu\text{g L}^{-1}$: unauffällig; 100 bis $400 \mu\text{g L}^{-1}$: unklar; über $400 \mu\text{g L}^{-1}$: auffällig).

3.2.2 Nitrosamine

Im Gegensatz zu Bromat können Nitrosamine unter aeroben Bedingungen (z. B. biologische Nachbehandlung) abgebaut werden [21]. Werden Nitrosamine nicht abgebaut, könnten diese über aufnehmende Gewässer in Trinkwasserressour-

cen gelangen [21]. Ein von der WHO empfohlener Richtwert für NDMA im Trinkwasser wurde mit 100 ng L^{-1} angegeben [25]. In Kalifornien liegt die Meldepflicht für Trinkwasser bei 10 ng L^{-1} [26].

Nitrosamine können bei Vorkommen entsprechender Vorläufersubstanzen durch Ozonung gebildet werden. In kommunal geprägtem Abwasser liegen im Ablauf der konventionellen biologischen Reinigung Nitrosamine häufig als NDMA und NMOR vor [9, 27, 28]. NDMA kann sowohl aus Amin-Vorläufersubstanzen (sehr geringe Ausbeute), Hydrazinen (z. B. unsymmetrisches Dimethylhydrazin und Semicarbazide) oder auch Sulfonamid-funktionellen Gruppen – Dimethylsulfamid (sehr hohe Ausbeuten $\geq 50 \%$) entstehen [29–31]. Maßgeblich für die Bildung von NDMA sind somit die Konzentrationen der Vorläufersubstanzen, welche bei kontinuierlich betriebenen Anlagen durch wechselnde Abwassermatrix zu unterschiedlichen Ausbeuten führen [29, 32]. Untersuchungen an den KA Regensdorf [33] und Wüeri [27] ergaben, dass Nitrosamine, insbesondere NDMA, gut biologisch abbaubar sind. Für NMOR hingegen konnte kein Abbau nachgewiesen werden.

An der halbtechnischen Versuchsanlage konnten im Zu- (MBR-Filtrat) und Ablauf der Ozonung von neun Nitrosaminen nur NDMA und NMOR gemessen werden (siehe Abb. 13). NDEA wurde bei $Z_{\text{spez.korr.}}$ von $0,5 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ nach der Ozonung ($6,9 \text{ ng L}^{-1}$) und bei $0,7 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ vor der Ozonung ($9,8 \text{ ng L}^{-1}$) detektiert. Im Zulauf der Ozonung lagen die mittleren Konzentrationen für NDMA bei 34 ng L^{-1} , NMOR $7,5 \text{ ng L}^{-1}$ und im Ablauf bei 18 ng L^{-1} und $6,25 \text{ ng L}^{-1}$. Aufgrund von Matrixeffekten und der Messunsicherheit der Analyseverfahren kann die NMOR-Konzentration vor und nach Ozonung als unverändert angesehen werden. Dies ist konform mit Erfahrungen aus der Praxis [27, 33].

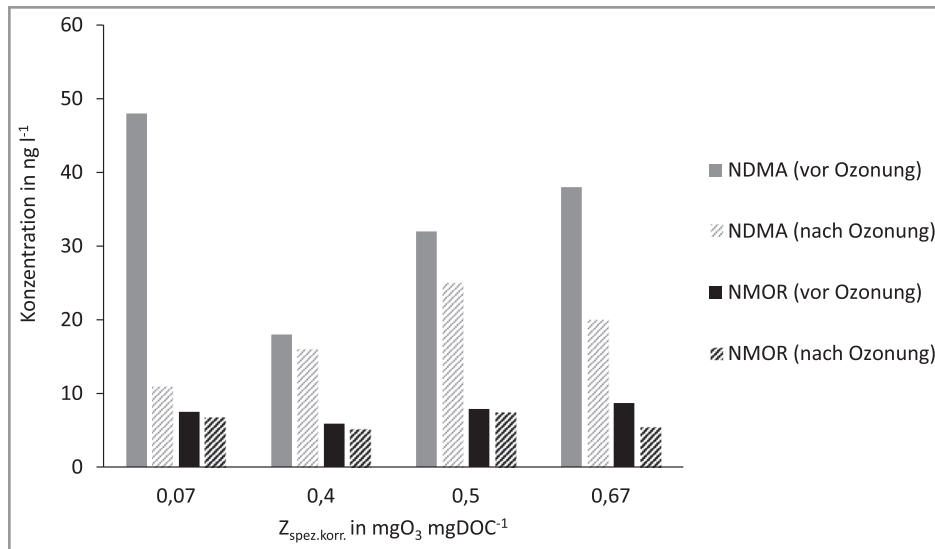


Abbildung 13. NDMA- und NMOR-Konzentration in Zu- und Ablauf zur Ozonung.

Ergebnisse von Untersuchungen an konventionellen Ozonanlagen wiesen größtenteils eine Zunahme der NDMA-Konzentration um ca. 5–15 ng L^{-1} nach der oxidativen Behandlung auf [27, 32]. Der in den vorliegenden Versuchen beobachtete Rückgang der NDMA-Konzentration bei Ozonung des MBR-Filtrats über den untersuchten $Z_{\text{spez.korr.}}$ -Bereich von 0,07–0,67 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ könnte auf folgende, für die Verfahrenskombination spezielle Randbedingungen zurückgeführt werden: geringeres Vorkommen von Vorläufersubstanzen, hohes Schlammalter von ≥ 35 Tagen und geringe DOC-Konzentration (Mittel 4,9 mg L^{-1}), pH-Wert von > 7 sowie eine geringe Aufenthaltszeit im Kontaktreaktor von 15–20 min.

Gemäß den Erkenntnissen aus mehrjährigen Erfahrungen an 33 KAs in der Schweiz [21] kann die Nitrosaminbildung an der halbtechnischen Versuchsanlage mit NDMA-Konzentrationen im Ablauf der Ozonung von $< 20 \text{ ng L}^{-1}$ als unauffällig eingestuft werden. Ein Hinweis auf nennenswerte industrielle Einleitungen liegt nicht vor.

4 Fazit

In der 1. Phase des Forschungsprojekts HyFive wurde die Verfahrenskombination aus MBR und nachgeschalteter Ozonung im halbtechnischen Versuchs- und Labormaßstab hinsichtlich ihrer Eignung in Anlehnung an die „Empfehlungen zur Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung“ [12] der VSA untersucht. Hierbei wurde die Reinigungsleistung des Verfahrens anhand der Elimination von OMPs und der Bildung von Oxidationsnebenprodukten bewertet.

An der halbtechnischen Versuchsanlage wurde für eine Auswahl von 13 OMPs die mittlere Elimination in der konventionellen Belebung von 26,9 % ermittelt. Beim Abgleich mit umfangreichen Untersuchungen zur biologischen Eli-

mination von OMPs an 36 KAs in der Schweiz lag nur eine geringfügige Differenz von 3,9 % vor.

Für den Nitrit-korrigierten $Z_{\text{spez.}}$ -Bereich von 0,07–0,78 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ wurde mit einem Umfang von 16 Probenahmen die OMP-Eliminationsrate der Gesamtversuchsanlage bewertet. Bei $Z_{\text{spez.korr.}}$ von 0,2–0,3 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ können 80 % ausgewählter OMPs eliminiert werden. Auf konventionellen Ozonanlagen werden hierzu, abhängig von der Abwasserzusammensetzung, $Z_{\text{spez.}}$ von 0,4–0,8 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ empfohlen [9, 15].

Zur Verifizierung möglicher Vorteile der MBR-Vorbehandlung auf die nachgeschaltete Ozonung wurde ein Vergleichs-/Wechselbetrieb durch Ozonung des MBR-Filtrats und zeitversetzt des konventionellen KA-Ablaufs durchgeführt. Anhand von neun Probenahmen konnte für den $Z_{\text{spez.}}$ -Bereich von 0,18–0,84 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ eine um 15 % höhere Eliminationsrate der OMPs bei Ozonung des MBR-Filtrats festgestellt werden. Dies entspricht der Differenz im DOC beider Abwassertypen.

Die Untersuchungen zur Abklärung im Labor wurden mit den Versuchsreihen No. 1 und No. 2 an zwei Proben je Abwassertyp für einen $Z_{\text{spez.korr.}}$ -Bereich von 0,3–0,8 $\text{mgO}_3 \text{ mgDOC}^{-1}$ durchgeführt. Im Durchgang No. 1 konnte ein höherer Abbau von OMPs bei Behandlung des MBR-Filtrats mit Ozon nachgewiesen werden. Die Ergebnisse der Versuchsreihe No. 2 zeigen für beide Abwassertypen Eliminationsraten im selben Größenbereich. In der Einzelstoffbetrachtung wurden dennoch Unterschiede bzgl. der Eliminationsraten ermittelt. Weitere Untersuchungen im Labor werden derzeit durchgeführt.

Bei Gegenüberstellung der OMP-Eliminationsraten von Labor- und halbtechnischem Versuchsmaßstab liegen für die Mehrheit der untersuchten Stoffe höhere Eliminationsraten bei Ozonbehandlung im Labor vor. Als Ursache hierfür können statische Bedingungen im Labor (keine

Änderung der Abwasserzusammensetzung) und der bessere Ozoneintrag durch Direktzugabe genannt werden. Das Ergebnis ist konform mit Erkenntnissen aus der Praxis an drei Schweizer KAs [24].

Anhand der Untersuchungen von Oxidationsnebenprodukten bei Behandlung des MBR-Filtrats mit Ozon an der halbtechnischen Versuchsanlage wurden Bromid, Bromat und Nitrosamine im Zu- sowie Ablauf der Ozonung gemessen. Bedingt durch die geringe mittlere Bromidkonzentration von $50 \mu\text{g L}^{-1}$ im Zulauf der Ozonung wurde selbst bei der höchsten $Z_{\text{spez.korr.}}$ von $0,8 \text{ mgO}_3\text{mgDOC}^{-1}$ weder im Labor noch an der halbtechnischen Versuchsanlage eine nennenswerte Bromatbildung ($\leq 2 \mu\text{g L}^{-1}$) ermittelt. Das Bromatbildungspotenzial für das untersuchte Abwasser ist daher als sehr gering einzustufen.

Von neun untersuchten Stoffen aus der Gruppe der Nitrosamine konnten im Zulauf zur Ozonung überwiegend nur NDMA und NMOR gefunden werden. Auffällig bei der Ozonung des MBR-Filtrats war die Abnahme der NDMA-Konzentration (im Mittel um 16 ng L^{-1}) unabhängig von der eingesetzten $Z_{\text{spez.korr.}}$. Einflussfaktoren könnten das hohe Schlammalter von ≥ 35 Tagen durch Einsatz des MBRs, geringe DOC-Konzentrationen sowie ein mittlerer pH-Wert von > 7 im MBR-Filtrat sein. Dies könnte zur Reduzierung von NDMA-Vorläuferstoffen führen, wodurch die weitere Bildung von NDMA in der Ozonung gehemmt und eine Reduzierung begünstigt werden kann.

Auf Basis bisheriger Ergebnisse können positive Effekte auf die Ozonung bei Einsatz eines MBRs, welcher sich zudem bei Implementierung im Teilstrom zur Steigerung der Anlagenkapazität und hydraulischen Entlastung der Nachklärung eignet, abgeleitet werden.

Bezüglich der Versuche zur OMP-Elimination im Labor und der Reduzierung von NDMA durch Ozonung an der halbtechnischen Versuchsanlage sollten Untersuchungen im Rahmen weiterer Forschung fortgeführt werden. Mit noch ausstehenden Ergebnissen der Biotests kann die Eignungsprüfung des Kombinationsverfahrens zeitnah abgeschlossen werden.

Danksagung

Unser Dank gilt dem Ministerium für Klimaschutz, Umwelt, Landwirtschaft, Natur- und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen (MUNV) für die Förderung des „HyFive“ Forschungsprojekts (17-04.02.01-6b/2020). Besonderer Dank kommt dem Personal des Technikums Dinslaken auf dem Klärwerk Emschermündung der Emschergenossenschaft/Lippeverband für die jederzeit tatkräftige Unterstützung zu. Auch dem Projektteam des Forschungsprojekts ist für die sehr gute Zusammenarbeit zu danken.

Open access Veröffentlichung ermöglicht und organisiert durch Projekt DEAL.

Abkürzungen

DOC	dissolved organic carbon
EGLV	Emschergenossenschaft/Lippeverband
GAK	granulierte Aktivkohle
KA	Kläranlage
KARL	EU-Kommunalabwasserrichtlinie
LC-MS/MS	liquid chromatography - tandem mass spectrometry
MBR	Membran-Bioreaktor
NDBA	N-Nitroso-di-n-butylamin
NDEA	N-Nitroso-diethylamin
NDIPA	N-Nitroso-di-iso-propylamin
NDMA	N-Nitroso-dimethylamin
NDPA	N-Nitroso-di-n-propylamin
NMEA	N-Nitroso-methylethylamin
NMOR	N-Nitroso-morpholin
NPIP	N-Nitroso-piperidin
NPYR	N-Nitroso-pyrrolidin
OMPs	organische Mikroschadstoffe
PAK	Pulveraktivkohle
PES	Polyethersulfon
PIS	Pumpen-Injektor-System
RW	Regenwetter
SAK ₂₅₄	spektraler Absorptionskoeffizient bei 254 nm
TW	Trockenwetter
VSA	Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute
WWTP	wastewater treatment plant
$Z_{\text{spez.}}$	spezifische Ozonkonzentration
$Z_{\text{spez.korr.}}$	spezifische Ozonkonzentration Nitrit-korrigiert

Literatur

- [1] M. Jekel et al., Selection of organic process and source indicator substances for the anthropogenically influenced water cycle, *Chemosphere* **2015**, *125*, 155e167. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.025>
- [2] H. Lyko, gwf wasser, Abwasser EU-Kommunalabwasserrichtlinie (KARL) final verabschiedet - gwf-wasser.de, **2024**.
- [3] *Richtlinie des Europäischen Parlaments und des Rates über die Behandlung von kommunalem Abwasser (Neufassung)*, Brüssel, 26.10.2022 COM (2022), 541 final.
- [4] R. I. L. Eggen, et al., Reducing the Discharge of Micropollutants in the Aquatic Environment: The Benefits of Upgrading Wastewater Treatment Plants, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (14), 7683–7689. DOI: <https://doi.org/10.1021/es500907n>
- [5] Kläranlagenausbau in Baden-Württemberg – Aktueller Stand, 2024, Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg (KOMS BW). https://koms-bw.de/cms/content/media/2024_04_KarteBWSpurenstoffelimination.pdf (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [6] ARA mit MV Stufe, November **2023**, <https://micropoll.ch/Mediathek/liste-der-aras-mit-mv-stufe/>, <https://micropoll.ch/>

- ch/Mediathek/karte-der-ara-mit-mv-stufe/, VSA Plattform Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen.
- [7] V. Kohlgrüber et al., Machbarkeitsstudie RedOx – Reduzierung des Ozon-Oxidationsaufwandes für Spurenstoffe in Kombination mit Aktivkohlefiltration im Klärwerk Köln-Rodenkirchen, *ResA II Projekt AZ.: 7202978586*, **2022**.
- [8] S. Krause, et al., DBU Abschlussbericht Projekt AZ3963/01-2. https://opac.dbu.de/ab/DBU-Abschlussbericht-AZ-34963_01-Hauptbericht.pdf, Juli **2023** (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [9] DWA-Themen, Einsatz der Ozonung zur Spurenstoffelimination auf kommunalen Kläranlagen, Erfahrungen, verfahrenstechnische Aspekte und offene Fragen, November **2022**, T2/2022. ISBN 978-3-96862-533-1
- [10] S. Panglisch, Universität Duisburg-Essen, **2021**, F&E-Projekte zur Abwasserbeseitigung HyFive – Hybride Membranprozesse als flexible und effiziente vierte Reinigungsstufe https://www.uni-due.de/imperia/md/images/wassertechnik/projektskizze_hyfive_final.pdf (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [11] A. Zappatini, C. Götz, A. Piazzoli, Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Arbeitsanweisung zur Durchführung der Abklärungen, **2020**. https://micropoll.ch/wp-content/uploads/2021/06/SOP-Ozonung-Version-210209_final.pdf (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [12] P. Wunderlin, J. Grelot, *Abklärung Verfahrenseignung Ozonung – Empfehlung*, VSA-Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen», Glattbrugg **2021**.
- [13] M. Werner, M. Hetschel, L. Matthies, G. Hoffmann, G. Schertzing, A. Nocker, J. Schoth, S. Panglisch, B. Teichgräber, Impact of a hybrid MBR process on downstream ozonation to further purify wastewater, *The 19th IWA Leading Edge Conference on Water and Wastewater Technologies*, Essen, Juni **2024**.
- [14] M. Werner, G. Hoffmann, M. Hetschel, S. Panglisch, Comparing the effect of MBR pretreatment on downstream ozonation with conventional ozone applications in wastewater treatment, *EuroMembrane*, Prague, September **2024**.
- [15] Plattform «Verfahrenstechnik Mikroverunreinigungen», www.micropoll.ch, Faktenblatt – Aktueller Stand Ozonung, Oktober **2022**.
- [16] ATV-DVWK-A 198, Vereinheitlichung und Herleitung von Bemessungswerten für Abwasseranlagen, April **2003**, ATV-DVWK Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V. ISBN 3-924063-48-6
- [17] Handlungsempfehlungen für die Vergleichskontrolle und den Betrieb von Verfahrenstechniken zur gezielten Spurenstoffelimination, Kompetenzzentrum Spurenstoffe Baden-Württemberg 03/2018. <https://koms-bw.de/publikation/koms-handlungsempfehlungen-vergleichskontrolle-und-den-betrieb-von-verfahrenstechniken-zur-gezielten-spurenstoffelimination/> (Aufgerufen am 10.03.2025)
- [18] Anleitung zur Planung und Dimensionierung von Anlagen zur Mikroschadstoffelimination, Stand 01.09.2016, 2. überarbeitete und erweiterte Auflage, Kompetenzzentrum Mikroschadstoffe NRW.
- [19] Canton de Vaud, Département de l'environnement et de la sécurité, Direction de l'environnement industriel, urbain et rural (2022): Micropolluants dans les stations d'épuration vaudoises. https://www.vd.ch/fileadmin/user_upload/accueil/fichiers_pdf/2021_juillet_actus/Rapport-micropolluants-STEP-final-pages-individuelles.pdf (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [20] J. Pinnekamp, M. Letzel, L. Palmowski, RiSKWa-Leitfaden, Begriffe und Definitionen zu ausgewählten Technologien zur Elimination von Spurenstoffen und Krankheitserregern aus Abwasser. Ergebnisse des Querschnittsthemas „Abwassertechnik“, DECHEMA, Bundesministerium für Bildung und Forschung, **2015**.
- [21] J. Grelot, P. Wunder, H. Bley, Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung – Erkenntnisse aus mehrjährigen Erfahrungen, *Aqua & Gas* **2020**, N 10.
- [22] F. Soltermann, et al., Bromid im Abwasser: Bromatbildung bei der Ozonung – Einschätzung der zukünftigen Situation, *Aqua & Gas* **2016**, 10, 64–71.
- [23] Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung – TrinkwV), Ausfertigungsdatum: 20.06.2023, Anlage 2.
- [24] A. Piazzoli, P. Wunderlin, J. Grelot, U. Von Gunten, *Beurteilung Repräsentativität Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung*, Dübendorf und Zofingen, November **2022**. https://envilab.ch/fileadmin/files/documents/Fachartikel/2023_Beurteilung_Verfahrenseignung_Ozonung.pdf (Aufgerufen am 10.03.2025)
- [25] WHO Guidelines for Drinking-water Quality, 3rd ed., Vol. 1, *Recommendations incorporating the 1st and 2nd addenda*, Geneva **2008**. ISBN 978 92 4 154761 1
- [26] NDMA and other Nitrosamines – Drinking Water Issues, Department of Public Health. www.cdph.ca.gov/drinkingwater/NDMA.html, CDPH **2009** (Aufgerufen am 13.01.2025)
- [27] J. Hollender et al., Elimination of Organic Micropollutants in a Municipal Wastewater Treatment Plant Upgraded with a Full-Scale Post-Ozonation Followed by Sand Filtration, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 7862–7869. DOI: <https://doi.org/10.1021/es9014629>
- [28] M. Krauss, P. Longrée, F. Dorusch, C. Ort, J. Hollender, Occurrence and removal of N-nitrosamines in wastewater treatment plants, *Water Res.* **2009**, 43 (17), 4381–4391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.06.048>
- [29] C. K. Schmidt, H. J. N. Brauch, N-Dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, 42, 6340–6346. DOI: <https://doi.org/10.1021/es7030467>
- [30] U. Von Gunten, E. Salhi, C. K. Schmidt, W. A. Arnold, Kinetics and mechanisms of N-nitrosodimethylamine formation upon ozonation of N,N-dimethylsulfamide containing waters: bromide catalysis, *Environ. Sci. Technol.* **2010**, 44 (15), 5762–5768. DOI: <https://doi.org/10.1021/es1011862>
- [31] K. Kosaka, M. Asami, Y. Konno, M. Oya, S. Kunikane, Identification of Antiyellowing Agents as Precursors of N-Nitrosodimethylamine Production on Ozonation from Sewage Treatment Plant Influent, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 5236–5241. DOI: <https://doi.org/10.1021/es900227g>
- [32] M. Böhrer et al., Biologische Nachbehandlung von kommunalem Abwasser nach Ozonung - ReTREAT, *Abschlussbericht für das Bundesamt für Umwelt (Bafu) im Rahmen eines Projektes der Technologieförderung*, Eawag, Dübendorf, **2017**.
- [33] C. Abegglen et al., *Ozonung von gereinigtem Abwasser, Schlussbericht Pilotversuch Regensdorf*, Dübendorf, 16. Juni **2009**.