

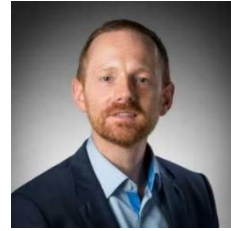
## KOLa – Kontinuierliche Ozonung mit Langsandsandfiltration für oxidative und mikrobiologische Untersuchungen an organischen Verbindungen



Oliver Happel



Garyfalia A. Zoumpouli



Jannis Wenk

O. Happel ([oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de))<sup>1</sup>, G.A. Zoumpouli ([G.Zoumpouli@bath.ac.uk](mailto:G.Zoumpouli@bath.ac.uk))<sup>2</sup>, M. Scheurer ([marco.scheurer@tzw.de](mailto:marco.scheurer@tzw.de))<sup>1</sup>, H.-J. Brauch ([brauch@tzw.de](mailto:brauch@tzw.de))<sup>1</sup>, B. Kasprzyk-Hordern ([B.Kasprzyk-Hordern@bath.ac.uk](mailto:B.Kasprzyk-Hordern@bath.ac.uk))<sup>2</sup>, J. Wenk ([J.H.Wenk@bath.ac.uk](mailto:J.H.Wenk@bath.ac.uk))<sup>2</sup>

<sup>1</sup> TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe

<sup>2</sup> Water Innovation and Research Centre (WIRC), University of Bath, BA2 7AY, UK

### Abstract

Die Untersuchung von oxidativen und biologischen Transformationsprozessen organischer Spurenstoffe ist für die Abschätzung ihres Verbleibs in der Umwelt und als Ansatzpunkt für gezielte Behandlungsstrategien in der Trinkwasseraufbereitung eine notwendige Voraussetzung. In diesem Beitrag wird die Laboranlage KOLa (Kontinuierliche Ozonung mit Langsandsandfiltration) vorgestellt, über die Prozesse der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserreinigung im Laborversuch verfolgt werden können. Durch den robusten und einfachen Aufbau der KOLa-Anlage wird ein langer wartungsfreier Betrieb ermöglicht. Anhand des Reaktionsverhaltens literaturbekannter Spurenstoffe wurde die Praxishöhe des Ansatzes überprüft. Die Ergebnisse zeigen, dass sich über die KOLa-Anlage mit wenig Aufwand die Verfahrenskombination aus Ozonung und anschließender biologisch-aktiver Sandfiltration nachstellen lässt. Es eröffnet sich hierüber ein einfacher Zugang für analytische und mikrobiologische Untersuchungen, wobei Prozessparameter in weiten Bereichen frei den jeweiligen Fragestellungen angepasst werden können.

### Einleitung

In der Vergangenheit war die Bestimmung der Elimination eines Spurenstoffs bei der Ozonung oftmals ausreichend. Aktuell wird in den Arbeiten aber immer mehr auf die Bildung oxidativer Transformationsprodukte und ihrer Charakterisierung geachtet. Dabei stehen die analytische Identifizierung und die toxikologische Bewertung der Transformationsprodukte im Vordergrund. In der Praxis der Wasseraufbereitung folgt der Ozonung fast immer eine weitere Aufbereitungsstufe (z.B. Sandfiltration oder Aktivkohlefiltration), die über ihre biologische Aktivität eine weitere Umsetzung der oftmals besser biologisch abbaubaren oxidativen Transformationsprodukte erreicht. Diese sekundären Transformationsprozesse sind im Hinblick auf die Beschreibung des gesamten Aufbereitungsprozesses daher auch zu beachten und müssen für eine umfassende Bewertung herangezogen werden.

Die Ozonung einer Wasserprobe im Laborversuch lässt sich recht gut praxisnah und innerhalb eines Arbeitstages nachstellen. Durch Dotieren des Wassers mit bekannten Spurenstoffen können oxidative Transformationsprodukte gezielt erzeugt werden. Soll jedoch auch die nachfolgende biologische Stufe in Wasserwerken im Laborversuch nachgestellt werden, kann diese nicht messtätlich „an- und ausgeschaltet“ werden. Damit sich die Biologie in einem Sandfilter adaptiert und stabilisiert, ist ein kontinuierlicher Betrieb mit einer praxisnahen Wassermatrix notwendig. Genau an dieser Stelle kommen die Vorteile der Laboranlage KOLa zu tragen, die so konzipiert ist, dass eine Ozonung mit anschließender biologisch aktiver Sandfiltration in einem kontinuierlichen Prozess ohne viel Material- und Zeitaufwand möglich ist. Diese Laboranlage wurde erstmals im Rahmen eines Posters auf der WASSER 2016 in Bamberg vorgestellt [1].

Als Praxisbeispiel der Kombination aus Ozonung und anschließender Biologie kann die Bildung von *N,N*-Dimethylnitrosamin (NDMA) aus *N,N*-Dimethylsulfamid (DMS) im Prozess der Ozonung angeführt werden, die von Schmidt et al. beschrieben wurde [2]. Bei einem Wasserversorger wird im Anschluss an die Ozonung eine biologisch aktive Sandfiltration eingesetzt, über die sich die NDMA-Gehalte signifikant reduzieren lassen, so dass diese im Reinwasser dann weit unter dem GOW-Wert von 10 ng/L liegen. Die NDMA-Bildung aus DMS wurde in einem Forschungsvorhaben zu Pflanzenschutzmittel-Metaboliten von Happel *et al.* weiter thematisiert, wobei darin bereits die in der KOLa-Anlage verwendete OzonMicro-Zelle (Firma Innovatec) in Laborversuchen auf ihre Eignung hin untersucht wurde [3].

Für Acesulfam (ACE), einem künstlichen Süßstoff, konnten Scheurer *et al.* in einem anderen Praxisbeispiel zeigen, dass eines der ionischen Ozonungsprodukte nach dem anschließenden Aktivkohlefilter eines Wasserversorgers nicht mehr nachweisbar ist und dass es wahrscheinlich über biologische Prozesse eliminiert wird [4].

Neben diesen beiden Beispielen aus dem Bereich der Trinkwasseraufbereitung (DMS, ACE) wurde an der Universität Bath (UK) auch das Einsatzszenario der KOLa-Anlage für den Bereich der biologischen Abwasserbehandlung an ausgewählten Spurenstoffen untersucht (Carbamazepin, Diclofenac, Fluoxetin). Über den Vergleich mit den in der Literatur bereits beschriebenen Transformationsprodukten wurde die Praxistauglichkeit der KOLa-Anlage überprüft. Die Ergebnisse beider Gruppen (Karlsruhe und Bath) sowie eine detaillierte Beschreibung für den Aufbau der KOLa-Anlage wurden kürzlich in einem Artikel publiziert (Zoumpouli *et al.*), der als *Open Access Article* frei zugänglich ist [5]. Für den englischsprachigen Raum wurde statt KOLa das Akronym COMBI gewählt (*continuous ozonation merged with biofiltration*).

Ziel dieses Beitrags ist es, anhand ausgewählter Beispiele die Einsetzbarkeit der KOLa-Anlage für die Bereiche Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung im Hinblick auf eine analytisch-chemische Prozessbeschreibung vorzustellen und mit einem Ausblick auf toxikologische Untersuchungen und wirkungsbezogene Analysen zu schließen.

## Materialien und Methoden

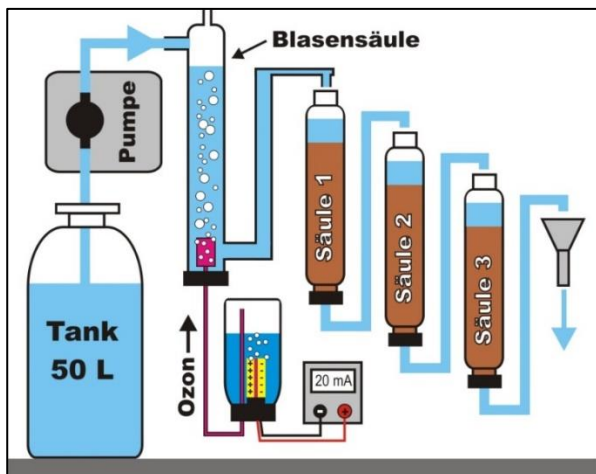


Abb. 1: Schema der KOLa-Anlage

Abbildung 1 zeigt den schematischen Aufbau der Labor-Anlage, die an den beiden Standorten in Karlsruhe und Bath (UK) aufgebaut wurde. Darin wird die Ozonung der Wassermatrix (Trinkwasser bzw. künstliches Abwasser) in einer Blasensäule im Durchfluss erreicht, wobei praxisnahe Ozondosen, Ozonrestgehalte und Kontaktzeiten eingestellt werden können. Im Anschluss daran folgen z.B. biologisch aktive Everzit- und Sandsäulen, die die biologischen Stufen nachstellen. Alternativ kann auch eine Aktivkohlefiltration realisiert werden, mit der sich die Sorption von Transformationsprodukten nachstellen lässt.

Die KOLa-Anlage wird im Dauerbetrieb mit Trinkwasser bzw. künstlicher Abwassermatrix betrieben. Damit der Energie- und Wasserverbrauch bei dieser kontinuierlich arbeitenden Kleinanlage überschaubar bleiben, werden Flussraten um 6 mL/min

(d.h. < 10 L/d) verwendet. Die Blasensäule und die Sandsäulen sind zudem so angeordnet, dass die gesamte Anlage im freien Fluss mit einer einzigen Förderpumpe und ohne weitere Ventile auskommt. Die Sandsäulen werden von oben nach unten durchflossen. Der Schlauch am unteren Ausgang der Sandsäulen läuft neben der Säule nach oben und reguliert auf Grundlage der kommunizierenden Röhren den Wasserstand in der Sandsäule. Über diese Betriebsweise laufen die Säulen nicht trocken, obwohl sie von oben nach unten betrieben werden. Zur Untersuchung der oxidativen Umsetzung einer organischen Verbindung mit anschließender biologischer Stufe wird die entsprechende Testsubstanz mit in das Zulaufwasser dotiert.

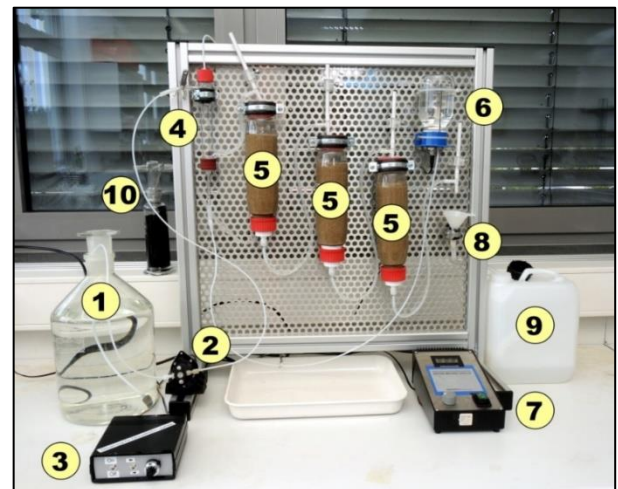


Abb. 2: Foto einer transportablen KOLa-Anlage mit (1) Tank, (2) Pumpe, (3) Pumpensteuerung, (4) Ozon-Blasensäule, (5) Sandsäulen, (6) Ozon-Mikrozelle, (7) Steuerung Ozon-Mikrozelle, (8) Ablauf, (9) Abfallbehälter, (10) Ozonvernichtung

Der Aufbau wurde auf einem Aluminium-Lochblech in einem Aluminiumrahmen realisiert, über den die Positionierung und Anzahl der Säulen flexibel der Aufgabenstellung angepasst werden kann (Abbildung 2). Als Pumpe eignen sich z.B. eine Zahnradpumpe, eine Magnet-Membran-Dosierpumpe oder eine Taumelkolbenpumpe. Diese Typen zeigten im Dauerbetrieb stabile Flussraten.

Zur Ozonerzeugung wird die elektrochemische Spaltung des Wassers an einer speziellen Polymermembran in der Ozon-MicroZelle (Fa. Innovatec Gerätetechnik GmbH, Rheinbach, Deutschland) genutzt. Die Zelle wird mit Konstantstrom betrieben, wobei über die Stromhöhe die Produktionsleistung an Ozon in einem weiten Bereich eingestellt werden kann. Die Elektrolyse findet in einer separaten Flasche statt, die mit Reinstwasser befüllt ist. Neben Sauerstoff und Wasserstoff bildet sich auch das gewünschte Ozon. Die Gase sammeln sich im oberen Bereich der Flasche und werden über leichten Überdruck in einen Schlauch und schließlich durch die Glasfritte am Boden der Blasensäule in das zu ozonierende Wasser in der Blasensäule gedrückt. Am oberen Gasausgang der Blasensäule ist ein Schlauch angeschlossen, der das überschüssige Gas in einen Abzug oder einen Ozonvernichter

leitet. Zum kontinuierlichen Betrieb über mehrere Monate sind gelegentlich nur die aktiven Bauteile (Wasserpumpe und Ozon-Micro-Zelle) auf Funktion zu überprüfen, sowie die Nachfüllung des Wassertanks durchzuführen.

Nach vielen Wochen Betriebszeit mit Karlsruher Trinkwasser (ca. 18 °dH) als Matrix kommt es in der obersten Sandschicht der Säulen zu einer leichten Verblockung und hierdurch zu einem erhöhten Fließwiderstand. Als Abhilfe wird in diesen Fällen die obere Sandschicht mit einem Spatel durchmischt und gelockert. In Summe kann aber auf Grundlage der mittler-

weile mehrjährigen Erfahrungen der wartungsarme Betrieb bestätigt werden.

In Tabelle 1 werden ausgewählte technischen Daten zur KOLa-Anlage aufgelistet. Die Werte variieren nach der jeweiligen Aufgabenstellung und sind in diesem Sinne als Vorschläge für die eigenen Fragestellungen aufzufassen. Weitere Details zu beiden Anlagen (TZW und Uni Bath, UK) sind in [5] zu finden. Da die Anlagen kaum Platz, Infrastruktur und Wartung benötigen, können auch leicht Langzeitversuche vor Ort (z.B. im Wasserwerk) realisiert werden.

**Tabelle 1:** Technische Daten zu den beiden KOLa-Anlagen

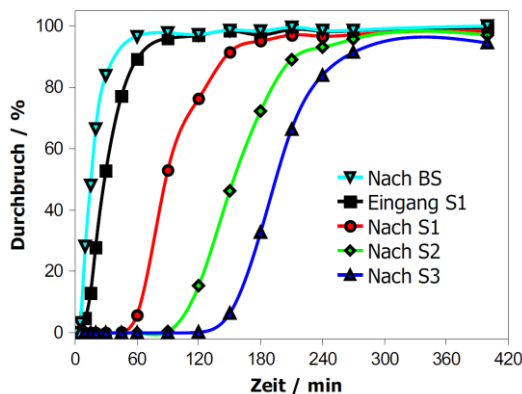
| Parameter                         | Wert                   |
|-----------------------------------|------------------------|
| Ozonerzeuger                      | 4er OzonMicroZelle     |
| Betriebsspannung der Ozonzellen   | bis 24 V               |
| Betriebsstrom der Ozonzellen      | 10 mA bis 200 mA       |
| Betriebsmedium für Ozonzellen     | Reinstwasser           |
| Lebenszeit der Elektrolyse-Zellen | mehrere Monate         |
| Produktionsleistung an Ozon       | ca. 1 mg/min           |
| Volumen der Blasensäule           | 45 mL bzw. 60 mL       |
| Flussrate durch Anlage            | 3 mL/min bzw. 6 mL/min |
| Leer-Volumen je Sandsäule         | 375 mL bzw. 660 mL     |
| Wassertausch in Gesamtanlage      | in ca. 5 h             |

## Ergebnisse

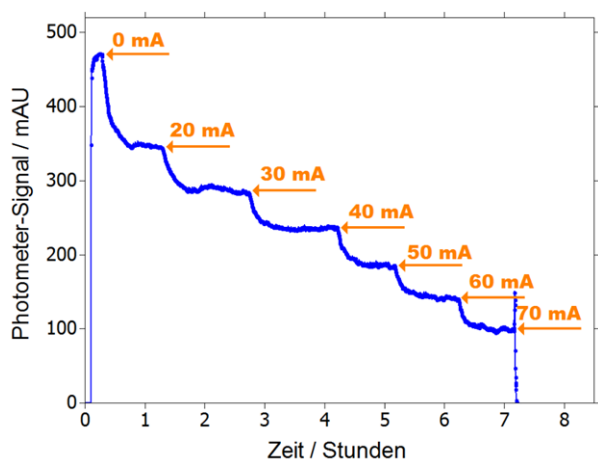
### Kontaktzeiten in Blasensäule und Sandsäulen

Eine wichtige Kenngröße der Anlage ist die Verweilzeit des Wassers in den einzelnen Stufen. Zur Beschreibung des Fließverhaltens wurde ein Tracer-Versuch mit Fluorescein bei einer Flussrate von 6 mL/min in der TZW-Anlage durchgeführt, dessen Ergebnis in Abbildung 3 zu sehen ist. Die Kontaktzeit in der Ozon-Blasensäule beträgt ca. 30 Minuten. Die Kontaktzeit der Wasserprobe in einer biologisch aktiven Sandsäule etwa 1 Stunde. Für den Ausgang der letzten Säule S3 ist nach etwa 3 Stunden der halbe, nach etwa 5 Stunden der komplette Durchbruch erreicht.

Neben der Kontaktzeit spielen bei der Ozonung insbesondere die Ozondosis und die Ozonkonzentration am Ausgang der Blasensäule eine wichtige Rolle. Die Ozonkonzentration lässt sich leicht über die photometrische Indigo-Methode nach DIN 38408 durch Auffangen des Wassers aus der Blasensäule direkt in den Messzylinder bestimmen. Zur Bestimmung der Dosis wurde statt Trinkwasser eine Indigolösung definierter Konzentration durch die Blasensäule gepumpt. Im Gegenstrom durchströmen die ozonhaltigen Gasbläschen die Lösung, wobei angenommen wird, dass in Gegenwart des hohen Indigogehalts eine maximale Umsetzung mit Ozon (d.h. ein maximaler Übergang des Ozons in die wässrige Phase) eintritt. In Abhängigkeit von der Ozondosis findet durch Reaktion von Indigotrisulfonat mit Ozon ein Ausbleichen der Farbe statt, was über ein LED-Durchflussphotometer bei 595 nm verfolgt wurde (Abbildung 4). Die weitergehenden Rechenschritte sind in der *Supplementary Information* von [5] beschrieben.



**Abb. 3:** Tracer-Versuch (0,5 mg/L Fluorescein in Trinkwasser) zur Bestimmung der Verweilzeiten in den Stufen der KOLa-Anlage bei einer Flussrate von 6 mL/min

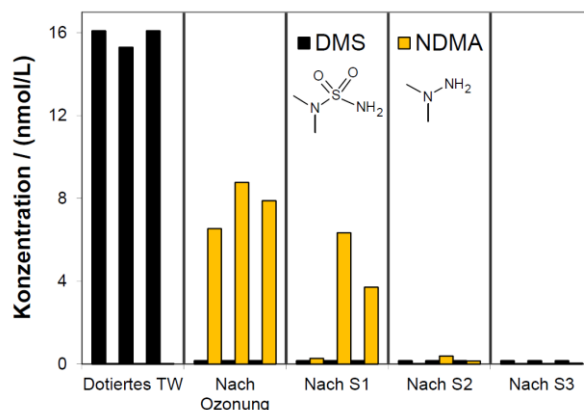


**Abb. 4:** Ausbleichen von Indigotrisulfonat in Abhängigkeit des Zellstroms der OzonMicroZelle (= Ozondosis) per photometrischer Durchflussmessung

### Beispiele aus der Trinkwasseraufbereitung

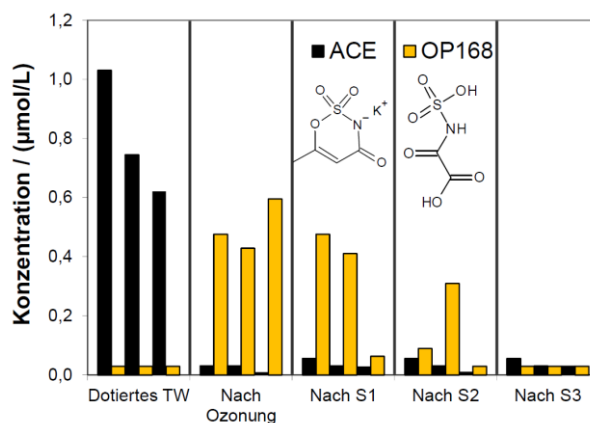
Als erstes Anwendungsbeispiel für den Bereich der Trinkwasseraufbereitung soll die oxidative Umsetzung von DMS, einem nicht-relevanten Metaboliten des PSM Tolyfluanid, zu NDMA durch Ozon mit nachfolgender biologischer Stufe vorgestellt werden. Als Dotierung des Trinkwassers wurden  $\beta(\text{DMS}) = 2 \mu\text{g/L}$  gewählt. Diese Größenordnung liegt noch in einem umweltrelevanten Bereich. Die Ozondosis lag deutlich höher, um ausreichend hohe Gehalte an NDMA zu bilden. Unter optimalen Bedingungen können bei dieser Reaktion ca. 50 mol% NDMA gebildet werden.

In Abbildung 5 sind die Ergebnisse von drei Probenahmen über einen Zeitraum von 4 Monaten dargestellt. Unter den gewählten Bedingungen erfolgte in allen Fällen eine quantitative Elimination von DMS, wobei NDMA-Gehalte um 600 ng/L am Ausgang der Blasensäule nachgewiesen werden konnten. Für die Säule S1 wurde Everzit, für die Säulen S2 und S3 wurde Sand verwendet. Beide Materialien stammten aus einem seit vielen Jahren betriebenen Zweischichtfilter eines Wasserversorgers und wurden ohne weitere Reinigung in der Anlage eingesetzt. Durch die Messungen konnte gezeigt werden, dass über den gesamten Zeitraum am Ausgang der KOLA-Anlage der NDMA-Gehalt unter 2 ng/L liegt, d.h. eine Eliminierung von >99 % erreicht wurde. Da sich NDMA nicht über Sorption entfernen lässt, ist diese Eliminierung der biologischen Transformation zuzuschreiben.



**Abb. 5:** KOLA-Umsetzung von DMS ( $2 \mu\text{g/L} = 16 \text{ nmol/L}$ ) zu NDMA (ca. 600 ng/L) in TW über einen Zeitraum von vier Monaten sowie die weitere Umsetzung des NDMA auf biologisch aktiven Filtersäulen (Probenahmen nach 7, 24 und 97 Tagen)

Als zweites Beispiel wird die Umsetzung des künstlichen Süßstoffs Acesulfam (ACE) zu dem Transformationsprodukt OP168 in den Stufen der KOLA-Anlage vorgestellt. OP168 ist eine Carbonsäure, die über die Ozonung von ACE gebildet wird [6]. Auch hier konnte die weitere Transformation der ansonsten in wässriger Lösung recht beständigen Verbindung OP168 in den Sandsäulen beobachtet werden (Abbildung 6). Es wird ein etwa 50%iger molarer Umsatz von ACE zu OP168 am Ausgang der Blasensäule gefunden, wobei OP168 über die drei Filterstufen quantitativ weiter umgesetzt wird. Auch in diesem Fall werden biologische Prozesse als Ursache der Eliminierung angenommen.



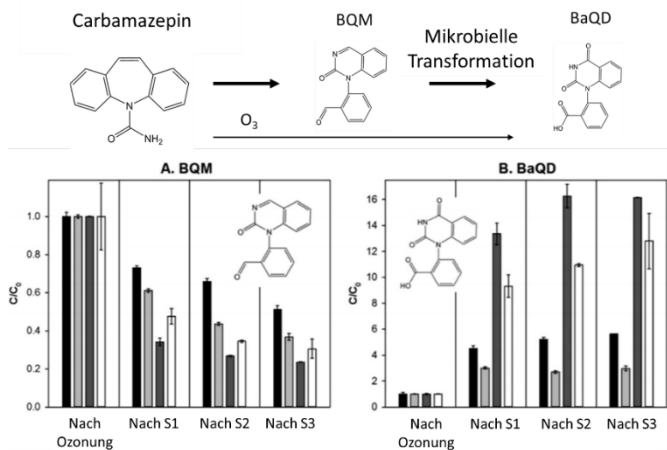
**Abb. 6:** KOLA-Umsetzung von ACE (ca.  $100 \mu\text{g/L}$ ) zu OP168 in TW über einen Zeitraum von mehreren Monaten sowie die Umsetzung des OP168 auf biologisch aktiven Filtersäulen (Probenahmen erfolgten an den Tagen 24, 27 und 93)

### Beispiele aus der Abwasserbehandlung

Als erstes Beispiel aus der weitergehenden Abwasserbehandlung mit Ozon wurde das Psychopharmakon Carbamezpin und seine Transformationsprodukte untersucht. Zur Etablierung der Biologie der Filtersäulen wurde die KOLA-Anlage zunächst eine Woche mit filtriertem Kläranlagenabfluss betrieben. Für die Versuchsdurchführung wurde anschließend synthetisches



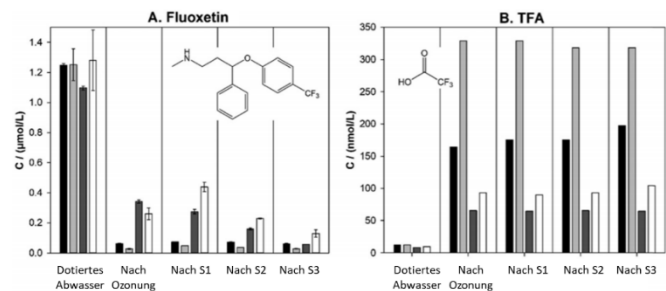
Abwasser verwendet. Unter den Versuchsbedingungen von  $\beta(\text{Ozon}) = 1 \text{ mg/L}$  bis  $2 \text{ mg/L}$  und einer Kontaktzeit von 10 min wurden 99 % des zudosierten Carbamazepins umgesetzt. Hierbei bildete sich neben einigen geringfügigen Ozonungsprodukten das Hauptprodukt BQM, sowie das Nebenprodukt BaQD. Die relativen Konzentrationsverläufe von BQM und BaQD innerhalb der Filtersäulen sind in Abbildung 7 dargestellt. Die BQM-Konzentration nahm während der Passage durch die Filtersäulen kontinuierlich ab, wobei die Abnahme innerhalb der ersten Säule vermutlich wegen höherer Sauerstoffverfügbarkeit durch Ozonzerfall stärker ausfiel. Die Entfernungsleistung für BQM nahm mit der Versuchsdauer aufgrund der Anpassung der Mikrobiologie innerhalb der Filtersäulen zu. Adsorption konnte als Entfernungsmechanismus ausgeschlossen werden, da das System zunächst drei Wochen equilibriert wurde und die Durchbruchkurven der Ausgangssubstanz Carbamazepin mit denen für Fluorescein übereinstimmten. Die BaQD-Konzentration nahm während der Säulenpassage in der Regel zu und korrespondierte mit der Entfernung von BQM. Dies deutet darauf hin, dass es sich bei dem gebildeten BaQD um ein mikrobielles Transformationsprodukt von BQM handelt [7]. Sowohl BQM als auch BaQD haben toxikologische Relevanz. Dieses Beispiel verdeutlicht die Notwendigkeit, neben den Ausgangssubstanzen auch das Schicksal primärer und sekundärer Transformationsprodukte während der oxidativen Wasserbehandlung zu verfolgen.



**Abb. 7:** KOLa-Umsetzung der Carbamazepin-Transformationsprodukte BQM und BaQD (relative Konzentration) über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Carbamazepin-Konzentration vor Ozonung  $2,5 \mu\text{mol/L} \pm 0,2 \mu\text{mol/L}$ , 99%ige Umsetzung von Carbamazepin mit Ozon. Die Probenahmen erfolgten an den Tagen 22, 28, 42 und 54

Im zweiten Beispiel aus dem Bereich der Abwasserbehandlung wird die Umsetzung des Antidepressivums Fluoxetin (Handelsnamen Fluctin/Fluxet [Deutschland], Prozac [USA]) vorgestellt. Fluoxetin wurde ausgewählt, da es kürzlich als Vorläufersubstanz von Trifluoressigsäure (TFA) während der Wasseraufbereitung identifiziert wurde [8]. TFA kann zu adversen Effekten bei Wasserorganismen führen. Bei Boutonnet *et al.* sind Ergebnisse zur Toxizität von TFA in verschiedenen biologischen Testsystemen enthalten [9]. Generell wird bei fast allen Unter-

suchungen eine niedrige Toxizität festgestellt. Als niedrigster Wert wurde mit  $120 \mu\text{g/L}$  ein reversibler Effekt auf das Wachstum der Alge *Selenastrum capricornutum* festgestellt. Weiterhin gilt TFA als nicht biologisch abbaubar, weshalb keine Umsetzung innerhalb der Filtrationssäulen erwartet wird. Die Resultate der Versuche sind in Abbildung 8 dargestellt. Fluoxetin wurde zu 75 % bis 95 % durch Ozonung abgebaut, gefolgt von einem geringen weiteren Abbau während der Säulenpassage. Zwischen 8 mol% bis 26 mol% Fluoxetin (Ausgangskonzentration =  $1,2 \mu\text{mol/L} \pm 0,1 \mu\text{mol/L}$ ) wurden zu TFA umgesetzt. TFA-Bildung korrelierte mit dem Abbau von Fluoxetin. Circa  $10 \text{ nmol/L}$  TFA konnte bereits im dotierten synthetischen Abwasser nachgewiesen werden, was auf eine gewisse Hintergrundkonzentration der Substanz hindeutet [8]. Unsere Versuche zeigten außerdem auf, dass weitere Matrixkomponenten zur TFA-Bildung durch Ozonung in ähnlicher Größenordnung führten. Wie erwartet, konnte kein Abbau von TFA beobachtet werden, was unterstreicht, dass TFA, welches während der Ozonung in Anwesenheit von fluoridierten Substanzen entsteht, nicht durch Biofiltration entfernt werden kann.



**Abb. 8:** KOLa-Umsetzung von Fluoxetin zu Trifluoressigsäure (TFA) über einen Zeitraum von mehreren Monaten. Innerhalb der Filtrationssäulen erfolgte keine weitere Umsetzung von TFA. Probenahmen erfolgten an den Tagen 22, 28, 42 und 54

## Zusammenfassung und Ausblick

In der Praxis der Wasseraufbereitung folgt nach einer Ozonung typischerweise eine Filterstufe, die biologisch aktiv ist. Biofiltration dient zur Stabilisierung des Wassers, zusätzlich werden toxikologisch kritische Transformationsprodukte eliminiert. Die positive Wirkung kann an mehreren Beispielen aus der Praxis belegt werden. Im Zuge der Untersuchung und Bewertung von Transformationsprodukten sollte dieser Schritt daher in Laborversuche integriert werden.

Die beschriebene KOLa-Anlage ist in ihrem Aufbau transportabel, flexibel und wartungsarm gestaltet und erlaubt den Dreischritt aus Spurenstoffelimination (= Edukt), oxidativer Stufe (= primäre Transformationsprodukt) und biologische Stabilisierung (= sekundäre Transformationsprodukte) in Laborversuchen nachzustellen. Aus den Bereichen der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung wurde an Stoffbeispielen gezeigt, dass mit dieser Anlage literaturbekannte Fallbeispiele nachgestellt werden können. Diese Möglichkeit eröffnet durch Dotierungsversuche in unbelastete Wasser-matrices experimentelle Bedingungen, wie sie in einer Großanlage nicht realisiert werden können.

Die bislang vorgestellten Ergebnisse beziehen sich auf die analytisch-chemische Charakterisierung von Substanzen im Prozess der Aufbereitung, wobei literaturbekannte Edukte mit ihren Transformationsprodukten über eine Target-Analytik verfolgt wurden. Als Erweiterung und insbesondere für das Auffinden von bislang noch nicht beschriebenen Transformationsprodukten bietet sich die Untersuchung über eine Non-Target-Analytik (z.B. per LC-TOF) an. Gerade hier sind die Vorzüge der Laboranlage hervorzuheben, da zur statistischen Auswertung auf bequeme Weise dotierte und nicht-dotierte Proben generiert werden können.

In Bezug auf die Bewertung von technischen Aufbereitungsverfahren ist besonders die toxikologische Sicherheit des Wassers von Bedeutung. Auch wenn über Non-Target-Analysen eine komplette qualitative und quantitative Charakterisierung der in den Proben enthaltenen Substanzen möglich wäre, fehlte letztlich immer noch deren toxikologische Bewertung. Auch hier kann die KOLa-Anlage zielführend eingesetzt werden, indem Proben aus den unterschiedlichen Prozessstufen mittels Bioassays untersucht werden.

In dem vom DVGW geförderten und kürzlich abgeschlossenen Forschungsvorhaben »WBA-BeReit« wurden Proben der KOLa-Anlage erstmals per wirkungsbezogener Analytik (WBA) untersucht [10]. Die Wässer wurden über zwei Verfahren angereichert (SPE- und Vakuum-Konzentration), die Extrakte anschließend per Dünnschichtchromatographie (HPTLC) getrennt und die erhaltenen Banden mit verschiedenen Assays direkt auf der HPTLC-Platte untersucht (Biolumineszenz-Hemmtest per *Aliivibrio fischeri*, antibakterielle Wirkung per *Bacillus subtilis*, östrogene Wirkungen per YES-Test, neurotoxische Wirkungen per Acetylcholinesterase-Hemmtest und genotoxische Wirkungen per umu-Test). Zusätzlich dazu wurden auch Banden extrahiert und im standardisierten umu-Test in Mikrotiterplatten untersucht. Es ist geplant, ausgewählte Ergebnisse aus diesen Untersuchungen zu einem späteren Zeitpunkt in den *Mitt. Umweltchem. Ökotox.* zu veröffentlichen.

## Literatur

- [1] O. Happel, P. Brendel, B. Schmutz, M. Scheuer, H.-J. Brauch, KOLa – Kontinuierliche Ozonung mit Langsam-sandfiltration, Tagungsband-Abstract zu einem Poster auf der „WASSER 2016“ in Bamberg, **2016**, 433-438.
- [2] C.K. Schmidt, H.-J. Brauch, *N,N*-Dimethylsulfamid as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment, *Environmental Science & Technology*, **2008**, 42, 6340-6346.
- [3] O. Happel, S. Mertineit, H.-J. Brauch, H.-G. Wunderlich, E. Dölling, T. Grummt, M. Kramer, C.K. Schmidt, Bewertung von Transformationsprodukten bei der Trinkwasseraufbereitung. Abschlussbericht zum Forschungsvorhaben. *TZW-Schriftenreihe*, Band 60, **2013**, ISSN 1434-5765.

- [4] M. Scheurer, M. Godejohann, A. Wick, O. Happel, T. Ternes, H.-J. Brauch, W. Ruck, F.T. Lange, Structural elucidation of main ozonation products of the artificial sweeteners cyclamate and acesulfame, *Environmental Science and Pollution Research*, **2012**, 19, 1107-1118.
- [5] G.A. Zoumpouli, M. Scheurer, H.-J. Brauch, B. Kasprzyk-Hordern, J. Wenk, O. Happel, COMBI, continuous ozonation merged with biofiltration to study oxidative and microbial transformation of trace organic contaminants, *Environmental Science: Water Research and Technology*, **2019**, 5(3), 552-563.
- [6] E.M. Buchner, O. Happel, C.K. Schmidt, M. Scheurer, B. Schmutz, M. Kramer, M. Knauer, S. Gartiser, H. Hollert, Approach for analytical characterization and toxicological assessment of ozonation products in drinking water on the example of acesulfame, *Water Research*, **2019**, 135, 357-368.
- [7] U. Hübner, B. Seiwert, T. Reemtsma, M. Jekel, Ozonation products of carbamazepine and their removal from secondary effluents by soil aquifer treatment – Indications from column experiments, *Water Research*, **2014**, 49, 34-43.
- [8] M. Scheurer, K. Nödler, F. Freeling, J. Janda, O. Happel, M. Riegel, U. Müller, F.R. Storck, M. Fleig, F.T. Lange, A. Brunsch, H.-J. Brauch, Small, mobile, persistent: Trifluoroacetate in the water cycle - Overlooked sources, pathways, and consequences for drinking water supply, *Water Research*, **2017**, 126, 460-471.
- [9] J.C. Boutonnet, P. Bingham, D. Calamari, Ch. de Rooij, J. Franklin, T. Kawano, J.-M. Libre, A. McCulloch, G. Malinverno, J.M. Odom, G.M. Rusch, K. Smythe, I. Sobolev, R. Thompson, J.M. Tiedje, Environmental risk assessment of trifluoroacetic acid, *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, **1999**, 5(1), 59-124.
- [10] WBA-BeReit – Wirkungsbezogene Analytik (WBA) als neuer Ansatz zur orientierenden Bewertung organischer Spurenstoffe in Rohwasserressourcen zur Trinkwassergewinnung und bei Aufbereitungsprozessen, DVGW-Forschungsvorhaben W201518, 07/2017 bis 06/2019.

## Kontaktadresse

Dr. Oliver Happel  
Abteilung Wasserchemische Forschung  
TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser  
Karlsruher Straße 84 / 76139 Karlsruhe / Germany  
T +49 (0)721 9678-155 / F +49 (0)721 9678-104  
[oliver.happel@tzw.de](mailto:oliver.happel@tzw.de) / [www.tzw.de](http://www.tzw.de)