

BROMID IM ABWASSER

BROMATBILDUNG BEI DER OZONUNG – EINSCHÄTZUNG DER ZUKÜNFTIGEN SITUATION

Die Bromatbildung während der Ozonung von Abwasser hängt stark von der Bromidkonzentration des Abwassers und der verwendeten Ozondosis ab. Je nach Einzugsgebiet weisen Abwässer unterschiedliche und schwankende Bromidkonzentrationen auf. Bei einem Grossteil der Abwasserreinigungsanlagen wird die Bromatkonzentration im Ablauf auch nach der Inbetriebnahme einer Ozonung im niedrigen einstelligen µg/l-Bereich liegen.

*Fabian Soltermann, Eawag; Christian Abegglen, Entsorgung + Recycling Zürich;
Christian Götz, Envilab; Saskia Zimmermann-Steffens, BAFU; Urs von Gunten*, Eawag, EPFL*

RÉSUMÉ

PRÉSENCE DE BROMURE DANS LES EAUX USÉES ET RÔLE DANS LA FORMATION DES BROMATES LORS DE L'OZONATION

Pour éviter que trop de micropolluants ne passent des stations d'épuration (STEP) dans les eaux de surface, les STEP se verront ajouter d'ici 2040 un niveau d'assainissement supplémentaire. Le traitement au charbon actif et l'ozonation sont des procédés à large spectre dont l'action dans l'élimination/la transformation des micropolluants dans les eaux purifiées s'avère efficace. L'ozone, elle, se prête bien au traitement des eaux usées des communes. Toutefois, si les eaux usées industrielles représentent un volume important, des produits d'oxydation indésirables peuvent se former. Dans un tel cas, il convient de vérifier si le traitement des eaux usées par l'ozone est bien adapté. La formation des bromates qui a lieu lors de l'ozonation d'eaux usées contenant du bromure doit être prise en compte. Le bromate est persistant et écotoxicologique (critère de qualité aigu et chronique = 50 µg l⁻¹). Il joue donc un rôle dans l'approvisionnement en eau (valeur de tolérance eau potable = 10 µg l⁻¹). La présente étude porte sur l'identification et la quantification des sources de bromure pertinentes dans plusieurs grands bassins hydrographiques de Suisse. Elle met en lumière le fait que les principales sources de bromure sont l'industrie chimique, celle des déchets spéciaux et les usines d'incinération des ordures ménagères (UIOM) avec lavage des fumées par voie humide. Dans les bassins hydrographiques de STEP,

AUSGANGSLAGE

Das Parlament hat mit der Revision des Gewässerschutzgesetzes (GSchG) und der Gewässerschutzverordnung (GSchV) die Grundlagen geschaffen, um ausgewählte kommunale Abwasserreinigungsanlagen (ARA) mit einer zusätzlichen Reinigungsstufe zur Entfernung von Spurenstoffen (z. B. Arzneimittelwirkstoffe, Lebensmittelzusatzstoffe usw.) auszubauen [1, 2]. Die neuen Bestimmungen gelten seit dem 1. Januar 2016 und verfolgen drei wichtige Ziele:

- Schutz der Tier- und Pflanzenwelt
- Schutz der Trinkwasserressourcen
- Reduktion der in Nachbarstaaten abgeleiteten Fracht an Spurenstoffen (Oberliegerverantwortung)

Um diese Ziele zu erreichen, soll eine zusätzliche Reinigungsstufe bei folgenden ARA eingebaut werden:

- den grössten ARA (Reduktion der Fracht und Oberliegerverantwortung)
- den grossen ARA im Einzugsgebiet von Seen (Schutz der Seen als Trinkwasserressourcen, Badegewässer, Fischfanggebiete)
- den ARA, die in Fliessgewässer mit hohem Abwasseranteil einleiten (Schutz der Trinkwasserressourcen sowie Tier- und Pflanzenwelt)

* Kontakt: urs.vongunten@eawag.ch

Dabei obliegt es im konkreten Fall den Kantonen zu entscheiden, welche ARA eine Reinigungsstufe zur Entfernung der Spurenstoffe erhalten.

Ozon oder Pulveraktivkohle sind gut geeignete und effiziente Verfahren mit Breitbandwirkung für die Entfernung von Spurenstoffen. Beide Verfahren können die in der GSchV geforderte 80%ige Elimination der Spurenstoffe in kommunalen Abwässern erzielen [3, 4]. Bei der Behandlung von Abwässern mit Ozon muss allerdings beachtet werden, dass in gewissen Abwässern mit industriellem Anteil die Stabilität von Ozon und OH-Radikalen nicht ausreichend ist, um eine effiziente und wirtschaftliche Elimination der Spurenstoffe zu gewährleisten [5, 6]. Zudem können je nach Abwasserzusammensetzung bei der Ozonung potenziell toxische Nebenprodukte – sogenannte Oxidationsnebenprodukte – wie Bromat oder Nitrosamine (z.B. *N*-Nitrosodimethylamin [NDMA]) entstehen. Generell sind die meisten kommunalen Abwässer für eine Behandlung mit Ozon geeignet, bei einem gewissen Anteil industriellen Abwassers ist jedoch Vorsicht geboten. Für den Ausbau einer ARA mit einer Ozonung muss daher vorgängig die Eignung des Abwassers für die Behandlung mit Ozon abgeklärt werden. Dazu wurde die VSA-Empfehlung «Abklärungen zur Verfahrenseignung Ozon» entwickelt. In die Empfehlung wurden chemische sowie ökotoxikologische Untersuchungen – auch bekannt als «Ozontestverfahren» – integriert [5, 6]. Bei den chemischen Abklärungen wird unter anderem die Bromatbildung untersucht. Bromat bildet sich aus einer einzigen Vorläufersubstanz: dem unproblematischen Bromid. Es wird empfohlen, sowohl die Bromidkonzentration im Zulauf zur geplanten Ozonung wie auch die Bromatbildung im Abwasser bei verschiedenen spezifischen Ozondosen zu messen. Diese Abklärungen im Rahmen des Vorprojekts gehören zu den anrechenbaren Kosten beim Ausbau der ARA und werden zu 75% abgegolten [7].

Grundsätzlich dürfen Stoffe, die Wasser verunreinigen können, nicht in ein Gewässer eingebracht werden (Art. 6 GSchG). Bromat ist sowohl ökotoxikologisch als auch fürs Trinkwasser relevant. Das Ökotoxikologie-Zentrum der Eawag empfiehlt ein «akutes Qualitätskriterium» (AQK) und «chronisches Qualitätskriterium» (CQK) für Gewässer von $50 \mu\text{g l}^{-1}$.

In der Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV) hingegen wurde für Trinkwasser ein Toleranzwert von $10 \mu\text{g l}^{-1}$ festgelegt [6, 8, 9]. Unter anaeroben Bedingungen kann Bromat zwar während der Uferfiltration oder im Grundwasser abgebaut werden, in sauerstoffhaltigen Oberflächengewässern ist es aber eine stabile Verbindung [10]. Bromat ist folglich ein persistenter, ökotoxikologischer und trinkwasserrelevanter Stoff. Daher muss im Sinne einer sachgemässen und zweckmässigen Planung darauf geachtet werden, dass nur ARA mit einer Ozonung ausgebaut werden, bei denen keine oder nur eine sehr geringe Konzentration an Bromat zu erwarten ist (Art. 63 GSchG). Ziel dieser Studie ist es, einen Überblick über die Bromidkonzentrationen im Ablauf der Schweizer ARA und in den Gewässern zu gewinnen. Zudem wird das Bromatbildungspotenzial während der Abwasserbehandlung mit Ozon abgeschätzt, um den aus der Abwasserazunung resultierenden Anstieg der Bromatkonzentration in den Gewässern zu modellieren. Aufgrund dieser Erkenntnisse sollen Empfehlungen für ergänzende Untersuchungen im Rahmen der geplanten VSA-Empfehlung «Abklärungen

zur Verfahrenseignung Ozon» gemacht werden [11]. Damit soll die Planung beim Ausbau der ARA zur Elimination von Spurenstoffen unterstützt werden.

Ein zweiter Artikel wird die Möglichkeiten zur Minderung von Bromid im Einzugsgebiet von ARA aufzeigen sowie Möglichkeiten und Grenzen der Minimierung der Bromatbildung während der Ozonung von bromidhaltigem Abwasser vorstellen [12].

VORGEHEN

Die Vorgehensweise in der vorliegenden Studie bestand aus drei Schritten, die hier nur kurz beschrieben werden. Detaillierte Informationen können einer wissenschaftlichen Publikation entnommen werden [13].

1. Um die wichtigsten Bromidquellen zu identifizieren und deren Frachten abzuschätzen, wurden Bromidmassenbilanzen in verschiedenen Oberflächengewässern erstellt. Besonders hilfreich für die Abschätzung der Bromidfracht aus verschiedenen Einzugsgebieten waren dabei die Langzeitmessungen (2-Wochen-Mischproben über mehrere Jahre) des Amtes für Umwelt und

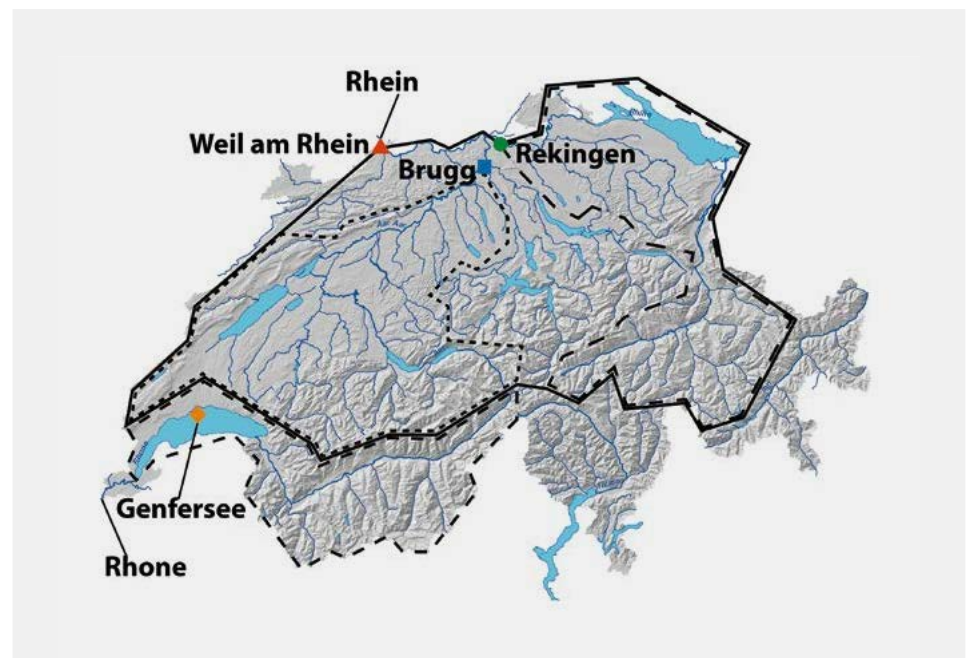


Fig. 1 Standorte der Langzeitmessstellen zur Bestimmung von Bromidfrachten und deren Einzugsgebiete: Weil am Rhein (▲, ausgezogene Linie), Rekingen (●, lang gestrichelte Linie) und Brugg (■, kurz gestrichelte Linie) sowie die Messstelle im Genfersee (◆, lang gestrichelte Linie) und deren Einzugsgebiet

Lieux des sites de mesure à long terme en vue d'établir les charges de brome et leur bassin hydrographique: Weil am Rhein (▲, pointillés), Rekingen (●, pointillés longs) et Brugg (■, pointillés courts); site de mesure du Lac Léman (◆, pointillés longs) et son bassin hydrographique

(Quelle: Gewässerkarte der Schweiz, Swisstopo)

Energie des Kantons Basel-Stadt, das Bromid im Rhein (Weil am Rhein und Rekingen) und der Aare (Brugg) misst (Fig. 1). Die durchschnittlichen Bromidfrachten im Einzugsgebiet des Genfersees konnten für die letzten Jahre anhand von aktuellen Messungen unter der Annahme abgeschätzt werden, dass der See gut durchmischt ist und das Wasser eine Aufenthaltszeit von rund zehn Jahren hat.

- Um einen Überblick über die Bromidkonzentrationen im Abwasser zu gewinnen, wurden verschiedene Messkampagnen in ARA durchgeführt, u. a. wurden die 69 grössten ARA im Kanton Zürich beprobt. Die Bromatbildung während der Ozonung wurde in Laborexperimenten für verschiedene spezifische Ozondosen untersucht und mit Literaturwerten ergänzt.
- Der durch die Ozonung von Abwasser verursachte Anstieg der Bromatkonzentrationen in Gewässern wurde modelliert. Dabei wurde ein Worst-Case-Szenario mit den folgenden Annahmen

entwickelt: (i) Trockenwetter, (ii) alle zu erweiternden ARA werden mit einer Ozonung ausgebaut und (iii) die Bromatemission beträgt für diese ARA jeweils $10 \mu\text{g l}^{-1}$. Es wurde dasselbe Abwassermodell verwendet, das bereits bei der Modellierung der Emissionen von Spurenstoffen zum Einsatz kam [9]. Im Modell werden die kumulierten Abwassermengen und die Q_{347} der jeweiligen Gewässer berücksichtigt.

RESULTATE UND DISKUSSION

BROMIDKONZENTRATIONEN IN GEWÄSSERN UND DEREN QUELLEN

Die gemessenen Bromidkonzentrationen im Rhein waren in den letzten fünf Jahren bei Rekingen ($\sim 10 \mu\text{g l}^{-1}$) deutlich tiefer als bei Weil am Rhein ($85 \pm 45 \mu\text{g l}^{-1}$) und in der Aare bei Brugg ($71 \pm 49 \mu\text{g l}^{-1}$). Der Einfluss urbaner Gebiete wird noch offensichtlicher, wenn man die Frachten betrachtet (Fig. 2). Die Bromidfrachten aus dem eher ländlichen Einzugsgebiet von Rekingen lagen in den letzten zehn

Jahren bei rund 100 t pro Jahr. Die Bromidfrachten der Aare bei Brugg und aus dem Einzugsgebiet des Genfersees waren zwar deutlich höher (400–600 t a⁻¹), aber immer noch tiefer als im Rhein bei Weil am Rhein (2000–3000 t a⁻¹). Die Bromidfrachten an den Messstellen sind weder proportional zur Fläche noch zur Bevölkerung des Einzugsgebietes. Folglich ist anzunehmen, dass ein Grossteil des in Weil am Rhein gemessenen Bromids nicht aus dem Niederschlag oder dem häuslichen Abwasser stammt.

Eine Evaluation der Bromidquellen zeigt, dass ein erheblicher Teil des Bromids aus der chemischen Industrie stammt. Weitere wichtige Bromidquellen sind Kehrrechtverbrennungsanlagen (KVA), in denen Kunststoffe, Möbel, Konsumgüter etc., die bromierte Flammenschutzmittel enthalten, verbrannt werden. Das Brom wird dabei grösstenteils als Bromid ins Abwasser der nassen Rauchgasreinigung und in die Flugasche überführt. Ein kleiner Teil gelangt auch in die Schlacke. Somit sind auch Betriebe, welche die Flugasche oder

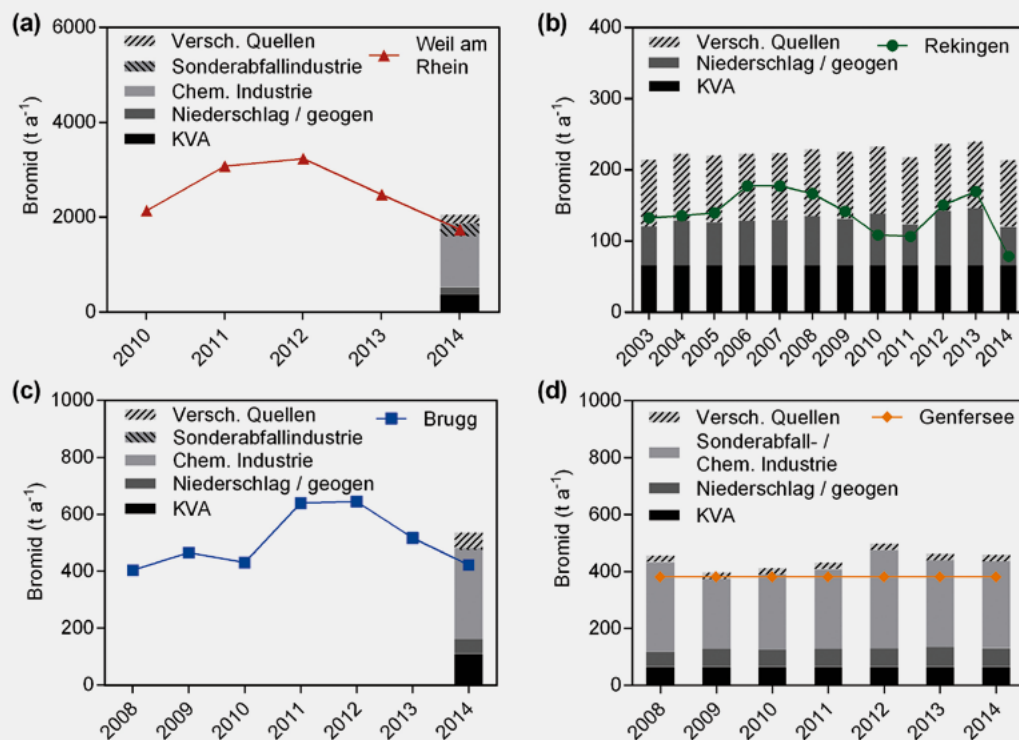


Fig. 2 Gemessene Bromidfrachten (Symbole) der letzten Jahre aus den Einzugsgebieten (Fig. 1) des Rheins bei (a) Weil am Rhein und (b) Rekingen, (c) der Aare bei Brugg und (d) des Genfersees. Für die Einzugsgebiete wurden die Bromidfrachten anhand von Messwerten und Literaturangaben von verschiedenen Bromidquellen abgeschätzt (Balkendiagramme).

Charges de bromure mesurées (symboles) ces dernières années dans les bassins hydrographiques (fig. 1) du Rhin à (a) Weil am Rhein et à (b) Rekingen, (c) de l'Aar à Brugg et (d) du Lac Léman. Dans les bassins hydrographiques, les charges de bromure ont été évaluées à partir de mesures et de références de différentes sources de bromure (graphique à colonnes).

Quelle	Prozess	Variabilität der Fracht	Bemerkungen
Grosse Bromidquellen			
Kehrichtverbrennungsanlagen	Brom aus Hausmüll (v. a. Flammschutzmittel in Kunststoff) gelangt als Bromid ins Abwasser der nassen Rauchgasreinigung, in die Flugasche und Schlacke.	kontinuierliche Fracht, z. T. wird das Abwasser chargenweise abgegeben	Das KVA-Abwasser wird teilweise nach der Aufbereitung direkt in den Vorfluter geleitet. Bromid aus KVA gelangt auch via Schlacke aus der Schwermetallfällung in die Sonderabfallindustrie oder via Flugasche und Schlacke auf Deponien.
Reaktor- und Feststoffdeponien	Bromid wird aus KVA-Flugasche, -Schlacke oder Abfällen der chemischen Industrie ausgewaschen.	erhöhte Fracht bei Niederschlagsereignissen	
Chemische Industrie	Brom ist eine häufige Abgangsgruppe bei der Synthese und wird auch zur Herstellung von bromierten Produkten verwendet.	sehr hohe kurz- und langfristige Variabilität, je nach Produktionscharge	
Sonderabfallindustrie	Sonderabfallverbrennungen mit nasser Rauchgasreinigung (Verbrennung von Kunststoffen, halogenierten Lösungsmitteln usw.) und nasschemische Aufbereitung von bromidhaltigen Schlacken und Flüssigkeiten.	sehr hohe kurz- und langfristige Variabilität, je nach Produktionscharge	
Niederschlag	Bromid aus marinen Aerosolen	je nach Niederschlag	Die Bromidkonzentration im Niederschlag der Schweiz ist mit $\sim 1\text{--}5 \mu\text{g l}^{-1}$ gering im Vergleich zu küstennahen Gebieten.
Mittlere Bromidquellen			
Papier-, Stahl und Lebensmittelindustrie	Desinfektion von halboffenen Kühlkreisläufen oder Produktionsprozessen mit bromhaltigen Bioziden (Bromid als Abgangsgruppe)	kontinuierliche Fracht, selten wird das Abwasser chargenweise abgegeben	Häufig werden brombasierte Biozide verwendet.
Kleine Bromidquellen			
Hallen- und Freibäder	Bromierte Desinfektionsmittel werden selten eingesetzt. In ganz seltenen Fällen wird unterbromige Säure mittels Oxidation von NaBr hergestellt.	Die kontinuierliche Fracht (Wasseraustausch) ist gering. Bei Beckenrevisionen kann die Fracht kurzzeitig ansteigen.	Bromierte Desinfektionsmittel kommen mehrheitlich in privaten Bädern zum Einsatz.
Solebäder	Weisen oft einen geringen Bromidgehalt auf.	Die kontinuierliche Fracht (Wasseraustausch) ist gering. Bei Beckenrevisionen kann die Fracht kurzzeitig ansteigen.	
Exkrememente Mensch	Die Bromidfracht wird auf $7\text{--}8 \text{ mg d}^{-1}$ Einwohner ⁻¹ geschätzt.	kontinuierliche Fracht	
Nicht relevante Bromidquellen			
Konsumprodukte (Kosmetika, Shampoo, Waschmittel, ...)	Produkte enthalten teilweise bromierte Zusatzstoffe (Konservierungsmittel, Biozide), welche Bromid abgeben können.	kontinuierliche Fracht	
Strassensalz und Industriesalz	Verwendung von Salz in der Industrie oder als Tausalz	je nach Verwendung des Salzes	Der Bromid-Anteil im Schweizer Salz ist sehr gering ($10\text{--}15 \text{ mg}_{\text{Bromid}}/\text{kg}_{\text{Salz}}$, Rheinsaline).
Landwirtschaft	Teilweise werden bromierte Pestizide und selten NaBr oder KBr als Düngemittel verwendet.	saisonale Fracht	Gelangt selten in die ARA.
Zementwerke	Alternative Brennstoffe (Hausmüll und teilweise Sonderabfall) werden verbrannt, allerdings ohne nasse Rauchgasreinigung, weshalb kein bromidhaltiges Wasser anfällt.		Zementwerke können in Zukunft potenziell mit nasser Rauchgasreinigung ausgerüstet werden.
Potenzielle Quellen, nicht relevant in der Schweiz			
Landwirtschaft	Einsatz von Methylbromid (Pestizid)	saisonale Fracht	nicht mehr zugelassen in der Schweiz
Öl- und Gas-Bohrindustrie	CaBr_2 , NaBr und ZnBr_2 werden als Additive bei Bohrungen verwendet.	je nach Betrieb kontinuierlich oder chargenweise	zurzeit vermutlich nicht relevant für die Schweiz
Fotoindustrie	verwendet für Fotofilme und Silberpapier		Die Bedeutung dieser Quelle hat stark abgenommen und ist für die Schweiz aktuell wohl nicht relevant.

Tab. 1 Zusammenstellung potenzieller Bromidquellen, die im Rahmen dieser Studie untersucht wurden. Die Bromidemissionen resultieren aus verschiedenen Prozessen und weisen folglich auch unterschiedliche Variabilitäten auf.

Regroupement de plusieurs sources de bromure potentielles étudiées dans le cadre de la présente étude. Les émissions de bromure sont dues à différents processus et présentent de ce fait différentes variabilités.

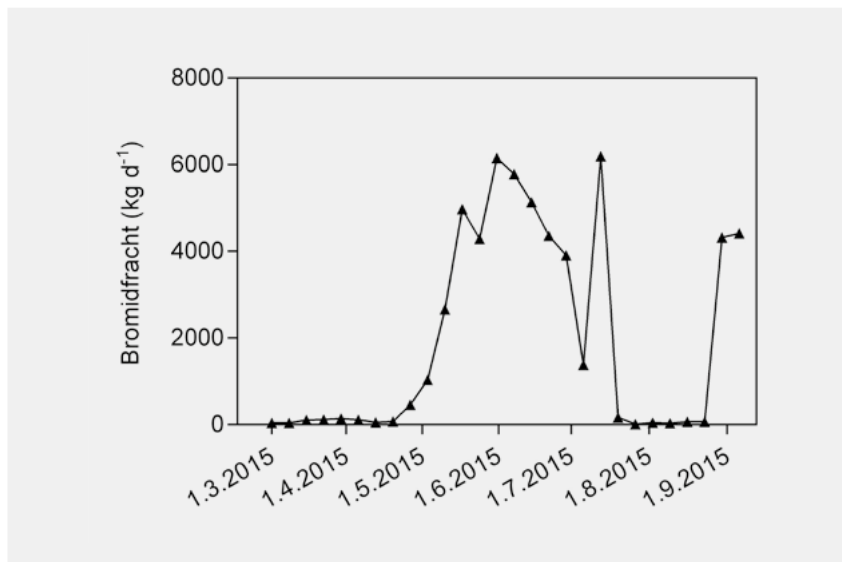


Fig. 3 Tägliche Bromidfracht einer ARA mit chemischer Industrie im Einzugsgebiet (berechnet aus Wochenmischproben)

Charge quotidienne de bromure d'une STEP avec industrie chimique dans le bassin hydrographique (calculée à partir d'échantillons mixtes hebdomadaires)

die gefällten Schwermetalle aus der nasen Rauchgasreinigung aufbereiten (Sonderabfallindustrie) oder die Flugasche und Schlacke lagern (Deponien), bedeutende Bromidemittenten. Die Massenbilanzen in Fig. 2 zeigen die wichtigsten Bromidquellen für die grossen Einzugsgebiete. In Gewässern und ARA mit geringen Wassermengen können jedoch auch kleinere Bromidquellen die Bromid-

konzentration deutlich erhöhen. Aus der guten Übereinstimmung der abgeschätzten (Symbole) und der gemessenen (Balkendiagramme) Bromidfrachten in Fig. 2 wird ersichtlich, dass zumindest für die grossen Einzugsgebiete die wesentlichen Bromidquellen eruiert wurden. Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Relevanz verschiedener Bromidquellen, die in dieser Studie evaluiert wurden. Bromidquellen,

welche die Frachten in Gewässern mit grossen Einzugsgebieten prägen, wurden als grosse Bromidquellen eingestuft. Solche, die mittlere oder kleinere Gewässer oder Einzugsgebiete von ARA wesentlich beeinflussen können, sind als mittlere Bromidquellen aufgeführt. Beispielsweise können offene Kühlkreisläufe in der Papier-, Stahl- oder Lebensmittelindustrie mittlere Bromidquellen sein. Es gilt jedoch zu berücksichtigen, dass die Bromidemission oft sehr stark von den Prozessen und den eingesetzten Produkten abhängt. Aus diesem Grund kann die Bromidemission sehr dynamisch sein, mit zeitlich variablen Mustern. Fig. 3 zeigt ein Beispiel aus der chemischen Industrie, in dem die Bromidfracht im Abwasser (ermittelt aus Wochenmischproben) je nach Produktion um mehr als einen Faktor 100 variiert.

SCHWANKENDE BROMIDKONZENTRATIONEN IN ABWASSERREINIGUNGSANLAGEN

Um die Variabilität der Bromidkonzentrationen in ARA besser zu kennen, wurde die Bromidkonzentration in Tagesmischproben im Ablauf von acht verschiedenen ARA über unterschiedliche Zeiträume (mehrere Wochen bis zu einem Jahr) gemessen (Fig. 4a). Die Bromidkonzentrationen in den ARA variierten während den Messreihen um jeweils nicht mehr

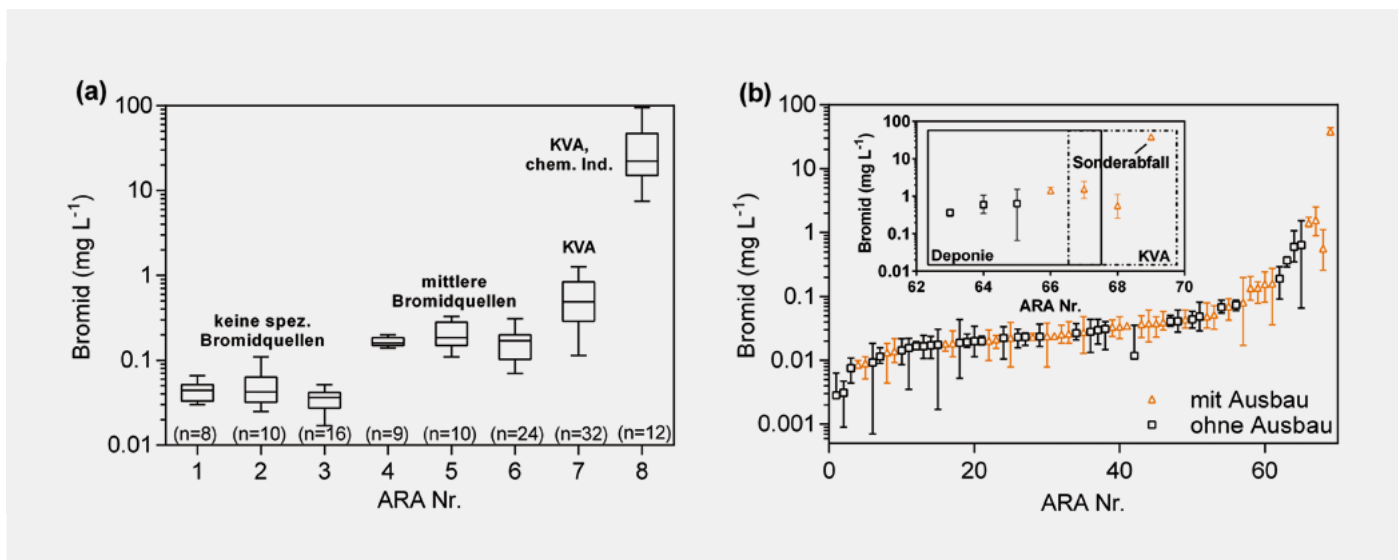


Fig. 4 (a) Variation der Bromidkonzentrationen in Tagesmischproben von acht ARA. Die Proben wurden über einen Zeitraum von mehreren Wochen bis zu einem Jahr genommen (n = Anzahl Proben). (b) Bromidkonzentrationen in 69 ARA, die jeweils dreimal im Abstand von ca. drei Monaten beprobt wurden (Symbole = Mittelwerte, Fehlerbalken = Minimal- und Maximalwert). ARA in Orange werden gemäss der GSchV-Kriterien 1-3 (Anhang 3.1, Ziffer 2, Nr. 8) in Zukunft mit einer Ozonung oder einer PAK-Stufe ausgebaut [2].

(a) Variation des concentrations de bromure de huit STEP sous forme d'échantillons mixtes quotidiens. Les échantillons ont été prélevés sur une période s'étendant de plusieurs semaines à un an (n = nombre d'échantillons). (b) Variations de bromure dans 69 STEP, échantillons prélevés trois fois à des écarts d'environ trois mois (symboles = valeurs moyennes, barres d'erreurs = valeurs minimale et maximale). A l'avenir, les STEP en orange seront agrandies selon les critères 1 à 3 de l'OEaux (annexe 3.1, ch.2, n° 8), c'est-à-dire avec une ozonation ou une étape de CAP [2].

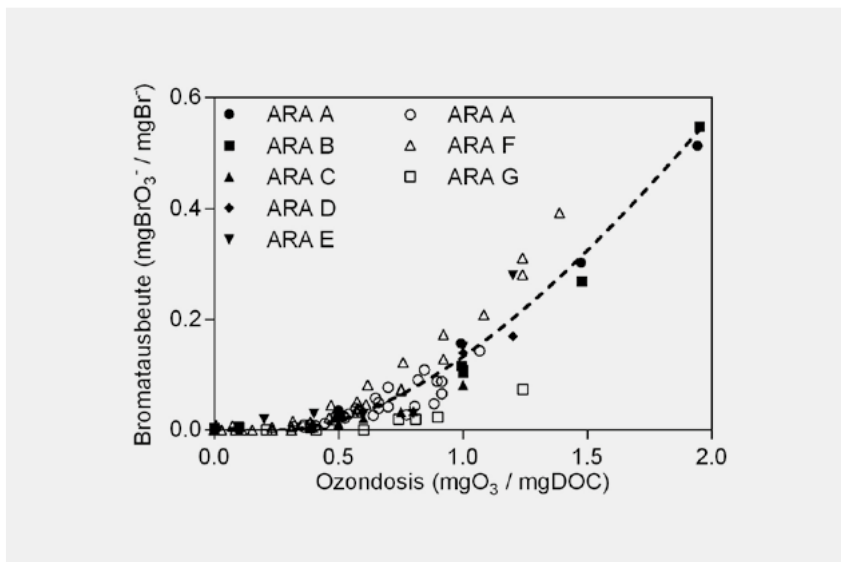


Fig. 5 Bromatausbeute bei der Ozonung von Abwässern aus verschiedenen ARA (volle Symbole: diese Studie; leere Symbole: Literatur; Linie: Näherungspolynom). Die Bromatausbeute steigt erst für eine spezifische Ozondosis $>0,4-0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ nahezu linear mit der spezifischen Ozondosis an. Die Bromatausbeute war unabhängig von der Bromidkonzentration ($40-700 \mu\text{g l}^{-1}$, je nach Abwasser).

Rendement en bromate lors de l'ozonation d'eaux usées de différentes STEP (symboles pleins: présente étude; symboles vides: référence; ligne: polynôme de proximité). Le rendement en bromate n'augmente que dans le cas où la dose d'ozone $>0,4-0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg COD}$ et de façon quasiment parallèle à la dose d'ozone. Il est indépendant de la concentration de bromure ($40-700 \mu\text{g l}^{-1}$, suivant les eaux usées analysées).

als einen Faktor 5. Dies ist sicherlich auch darauf zurückzuführen, dass Bromidspitzen durch die Hydraulik der ARA (Aufenthaltszeit des Wassers ~ 1 Tag) geglättet werden. *Figur 4a* zeigt ebenfalls, dass es trotz der geringen Variabilität der Bromidkonzentrationen innerhalb einer ARA grosse Unterschiede zwischen den einzelnen ARA gibt. So kann angenommen werden, dass die ARA 1-3 über keine speziellen Bromidquellen in ihren Einzugsgebieten verfügen ($[\text{Br}^-] \leq 100 \mu\text{g l}^{-1}$). Die ARA 4-6 ($[\text{Br}^-] \sim 100-400 \mu\text{g l}^{-1}$) haben vermutlich mittlere Bromidquellen im Einzugsgebiet, während ARA 7 und 8 ($[\text{Br}^-] > 400 \mu\text{g l}^{-1}$) eine KVA beziehungsweise eine KVA und chemische Industrie im Einzugsgebiet haben. Die Bromidkonzentrationen im Abwasser sind also deutlich durch die Bromidquellen im Einzugsgebiet geprägt. Sämtliche ARA haben eine Hintergrundkonzentration von Bromid aus dem Trinkwasser ($\sim 5-60 \mu\text{g l}^{-1}$) [12] und dem häuslichen Abwasser ($\sim 20 \mu\text{g l}^{-1}$). Bromidkonzentrationen über $100 \mu\text{g l}^{-1}$ sind meist auf einzelne Bromidquellen zurückzuführen. Um diese Aussagen breiter abzustützen und einen Überblick der durchschnittlichen Bromidkonzentration zu erhalten, wurden in den 69 grössten ARA des Kantons Zürich über

mehrere Monate verteilt je drei Tagesmischproben im Ablauf der Nachklärung gemessen (*Fig. 4b*). Dabei wird ersichtlich, dass rund drei Viertel der ARA relativ geringe Bromidkonzentrationen ($\leq 100 \mu\text{g l}^{-1}$) und somit keine wesentlichen Bromidquellen im Einzugsgebiet haben. ARA mit Bromidkonzentrationen von $100-400 \mu\text{g l}^{-1}$ haben Industriegebiete als potenzielle Bromidquellen im Einzugsgebiet. ARA mit $[\text{Br}^-] > 400 \mu\text{g l}^{-1}$ im Abwasser haben alle bekannte, grosse Bromidquellen (KVA, Sonderabfallindustrie oder Deponien) im Einzugsgebiet. *Figur 4b* illustriert auch, dass die ARA, die gemäss den Kriterien 1-3 der GSchV [7] ausgebaut werden sollten, gleichmässig über die ganze Bandbreite der Bromidkonzentrationen verteilt sind. Bei der Interpretation der Daten muss berücksichtigt werden, dass die Bromidkonzentration einer ARA aus der Bromidkonzentration im Trinkwasser und der zusätzlichen Fracht aus Bromidquellen im Einzugsgebiet der ARA zusammengesetzt ist. Im Kanton Zürich liegt die Bromidkonzentration im Trinkwasser bei $\sim 10-30 \mu\text{g l}^{-1}$.

BROMATBILDUNG WÄHREND DER OZONUNG

Bei der Ozonung kann Bromid durch Ozon und OH-Radikale zu Bromat oxidiert wer-

den [13]. Das Ausmass der Bromatbildung ist dabei primär von der spezifischen Ozondosis und der Bromidkonzentration abhängig. Um die zu erwartende Bromatbildung besser abschätzen zu können, wurde die Bromatausbeute während der Ozonung von Abwässern aus sieben ARA untersucht (*Fig. 5*). Die Bromidkonzentrationen in diesen Abwässern variierten je nach Anlage von 40 bis $700 \mu\text{g l}^{-1}$. *Figur 5* veranschaulicht, dass die Bromatbildung ab einer spezifischen Ozondosis im Bereich von $0,4-0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ (Knickpunkt der Bromatbildung) deutlich ansteigt. Es wird angenommen, dass bei spezifischen Dosen $<0,4 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ das Ozon primär mit schnell reagierenden Substanzen oder funktionellen Gruppen des natürlichen oder abwasserbürtigen organischen Materials reagiert. Erst danach wird Bromid durch Ozon oxidiert. Für spezifische Ozondosen oberhalb des Knickpunkts steigt die Bromatausbeute nahezu linear mit der spezifischen Ozondosis an. Wie stark der Anstieg der Bromatausbeute ist, hängt von der Matrix des Abwassers ab. Allerdings weicht nur ein Abwasser (ARA G, von chemischer Industrie beeinflusst) deutlich vom Gros der untersuchten Abwässer ab. Erfahrungswerte haben gezeigt, dass der geforderte Abbau der Spurenstoffe von 80% mit einer spezifischen Ozondosis von $\leq 0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg DOC}$ erreicht werden sollte. Bei den Abwässern A-G lag die Bromatausbeute für diese Ozondosis bei $\leq 5\%$ (w/w). Bei Abwässern mit aussergewöhnlicher Matrix kann es sein, dass die Ozon- oder OH-Radikal-Stabilität stark vermindert ist [1]. In diesen Abwässern ist zwar die Oxidation von Bromid zu Bromat geringer als erwartet, aber der Abbau der Spurenstoffe ist ebenfalls deutlich vermindert.

MODELLIERUNG DES ANSTIEGS DER BROMATKONZENTRATION IN SCHWEIZER GEWÄSSERN

Die Bromatkonzentrationen in Oberflächengewässern der Schweiz liegen normalerweise unter der Bestimmungsgrenze von $0,25 \mu\text{g l}^{-1}$ [17]. Nur 4 der 70 auf Bromid untersuchten ARA wiesen auch ohne Ozonung zeitweise Bromatkonzentrationen $>5 \mu\text{g l}^{-1}$ auf. Folglich ist die Bromatbelastung der Oberflächengewässer durch Abwasser zurzeit vernachlässigbar. Um abzuschätzen, wie stark die Bromatkonzentration durch die Abwasserbehandlung mit Ozon in Schweizer Oberflächengewässern maxi-

mal ansteigen könnte, wurde ein Worst-Case-Szenario entwickelt. Dazu wurde ein Modell verwendet, welches die kumulierten Abwasseranteile der Gewässer bei Trockenwetter berücksichtigt. Es wurde zudem angenommen, dass sämtliche ARA, die gemäss den GSchV-Kriterien 1–3 ausgebaut werden müssen, eine Ozonung installieren. Die Bromatkonzentration im Ablauf dieser ARA wurde mit $10\mu\text{g l}^{-1}$ angenommen. Dies ist deutlich höher als die erwartete Bromatkonzentration im Ablauf vieler ARA, entspricht sie doch z. B. einer Bromatausbeute von 20% bei einer Bromidkonzentration von $50\mu\text{g l}^{-1}$ oder einer Ausbeute von 5% bei einer Bromidkonzentration von $200\mu\text{g l}^{-1}$ (s. vorherige Abschnitte).

In *Figur 6* wird deutlich, dass unter Worst-Case-Bedingungen die Bromatkonzentration in kleineren Gewässern nahe der Konzentration im ARA-Ablauf liegen kann, da diese Gewässer teilweise Abwasseranteile von $>50\%$ aufweisen. Unter solchen Umständen würde sich eine Ozonung des Abwassers demnach erheblich auf die Bromatkonzentration im Gewässer auswirken und die Nutzung dieser Wasserressource zu Trinkwasserzwecken erschweren. Ins-

besondere wenn das Oberflächenwasser zur Trinkwassergewinnung nochmals mit Ozon behandelt wird. Im Gegensatz dazu würde die Bromatkonzentration in den grossen Flüssen Rhein und Rhone auch bei Trockenwetter nur geringfügig ansteigen ($\sim 0,27\mu\text{g l}^{-1}$ in der Rhone bei Genf und $\sim 0,35\mu\text{g l}^{-1}$ im Rhein bei Basel). In den grossen Flüssen wären damit selbst unter Worst-Case-Bedingungen die Ökologie und Trinkwassergewinnung nicht gefährdet. Grundsätzlich gilt aber, dass der Eintrag des persistenten Bromats aufgrund der Sorgfaltspflicht und des Verschmutzungsverbots minimiert werden muss.

FAZIT UND EMPFEHLUNGEN ZU DEN ABKLÄRUNGEN

Rhein und Rhone transportieren zusammen jährlich 2500–3500t Bromid aus der Schweiz ins Ausland. Ein Grossteil dieses Bromids stammt aus der chemischen Industrie, der Sonderabfallindustrie und den KVA. Diese Quellen haben auch einen signifikanten Einfluss auf die Bromidkonzentration in ARA. Zusätzlich können aber auch andere Bromidquellen (z. B. Deponien, Papier- und Stahlindust-

rie etc.) die Bromidkonzentration in ARA wesentlich beeinflussen, auch wenn sie für die Massenbilanz der Schweiz eine untergeordnete Rolle spielen. Grundsätzlich ist Bromid eine unbedenkliche Substanz und beeinflusst Süsswasserorganismen erst ab einer hohen Konzentration ($>1\text{mg l}^{-1}$) negativ [15].

Viele ARA haben keine spezifische Bromidquelle in ihrem Einzugsgebiet und folglich eine Bromidkonzentration von $\leq 100\mu\text{g l}^{-1}$ im Abwasser. Bei ARA mit Bromidquellen im Einzugsgebiet kann die Bromidkonzentration jedoch stark variieren und deutlich höher liegen (bis zu $\sim 40\text{mg l}^{-1}$). Bei einer Ozonung des Abwassers kann Bromid teilweise zu Bromat oxidiert werden. Für spezifische Ozondosen von 0,4–0,6 mg $\text{O}_3/\text{mg DOC}$ wird $\leq 5\%$ (w/w) des Bromids zu Bromat oxidiert. Folglich wird bei der Anwendung solcher Ozondosen und einer tiefen Bromidkonzentration ($\leq 100\mu\text{g l}^{-1}$) im Abwasser nur eine Bromatkonzentration im niedrigen einstelligen $\mu\text{g/l}^{-1}$ -Bereich erwartet. Bei erhöhten Bromidkonzentrationen im Abwasser oder hohen Ozondosen können jedoch erhöhte Bromatkonzentrationen resultieren.

Da Bromat eine persistente, ökotoxikologische und trinkwasserrelevante Substanz ist, muss deren Emission minimiert werden. Bei der Behandlung von kommunalem Abwasser mit Ozon zum Abbau von Spurenstoffen wird praktisch kein Bromat gebildet. Auch in einem Worst-Case-Szenario (alle aufgerüsteten Kläranlagen emittieren $10\mu\text{g l}^{-1}$ Bromat) wird sich die Ozonung von Abwasser nicht negativ auf die Qualität der grossen Oberflächengewässer auswirken, da die berechnete Worst-Case-Konzentration von Bromat in der Rhone und im Rhein ($<0,5\mu\text{g l}^{-1}$) deutlich unter dem «akuten Qualitätskriterium» (AQK) und dem «chronischen Qualitätskriterium» (CQK) für Gewässer (je $50\mu\text{g l}^{-1}$) liegt. Dennoch gilt es, die Bromatbildung in jedem Fall sorgfältig abzuklären und gegebenenfalls auf eine Ozonung zu verzichten.

In der Empfehlung «Abklärungen Verfahrenseignung Ozonung» des VSA wird geraten, die Bromatbildung bei der Abwasserazonung vor der Planung einer Ozonung abzuklären [11]. Die Resultate dieser Studie haben gezeigt, dass die Bromatbildung in einzelnen ARA stark erhöht sein kann. Unter diesen Umständen ist die Elimination von Spurenstoffen mit-

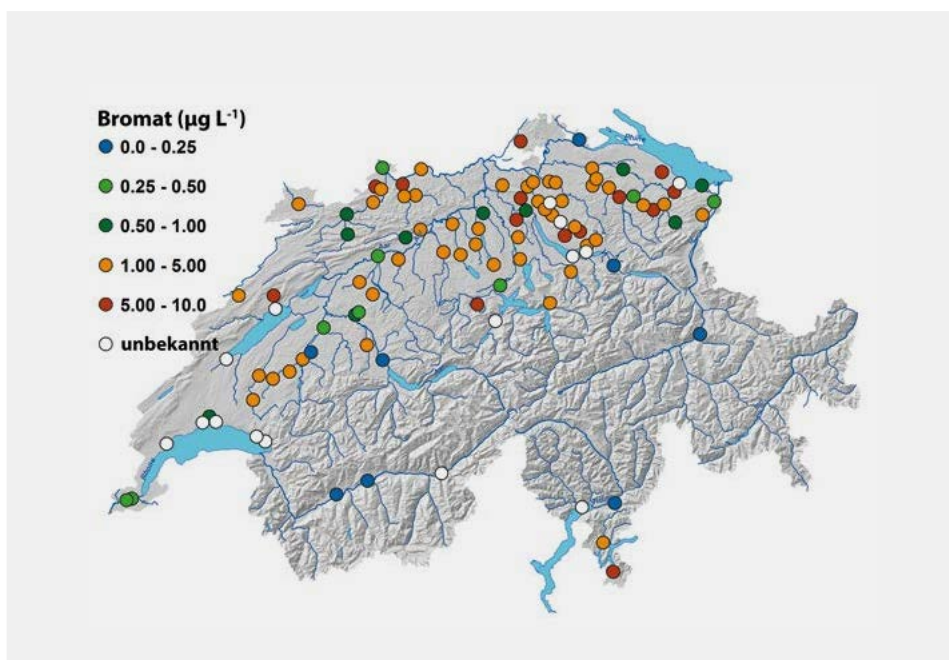


Fig. 6 Modellierte Bromatkonzentrationen in den Gewässern für Trockenwetter und eine Bromatemitteion von $10\mu\text{g l}^{-1}$ aus allen ARA, die gemäss GSchV-Kriterien 1–3 aufgerüstet werden sollten. Für ARA, die direkt in einen See oder ein Gewässer mit unbekanntem Q_{347} emittieren, wurden keine Bromatkonzentrationen berechnet (weisse Symbole). (Quelle: Gewässerkarte der Schweiz, Swisstopo)

Concentrations modelées de bromate dans les eaux par temps sec et émission de bromate de $10\mu\text{g l}^{-1}$ dans toutes les STEP à équiper conformément aux critères 1 à 3 de l'OEaux. Aucune concentration de bromate n'a été calculée pour les STEP qui émettent directement dans un lac ou un cours d'eau et dont le Q_{347} n'est pas connu (symboles blancs).

tels eines aktivkohlebasierten Verfahrens geeigneter. Um die Bromatbildung bei der Ozonung von Abwasser abzuklären, wird ein Vorgehen in mehreren Schritten vorgeschlagen:

1. Schritt:

Abklärung potenzieller Bromidquellen
Abklären, ob potenzielle Bromidquellen im Einzugsgebiet vorhanden sind (Tab. 1, die jedoch nicht abschliessend ist). Dadurch kann auch die Variation der Bromidfracht und die Möglichkeit einer Elimination von Bromidquellen besser abgeschätzt werden.

2. Schritt:

Bromidmessungen im Zulauf der Ozonung
Bromidmessungen im Ablauf der ARA. Aufgrund der Mischung und Verdünnung ist für das Ökosystem und die Trinkwasserressource vor allem die langfristige, durchschnittliche Bromatbelastung entscheidend. Da die Bromidfracht aus bedeutenden Quellen (z. B. chem. Industrie, Sonderabfallind.) zeitlich sehr stark variieren kann, wird eine Messung von Wochenmischproben über einen Zeitraum von 3 bis 6 Monaten empfohlen.

3. Schritt:

Charakterisierung der Bromatbildung
Um die Bromatkonzentration im Abwasser durch die Ozonung abzuschätzen, sollte neben der Bromidkonzentration auch die abwasserspezifische Bromatbildung während der Ozonung untersucht werden. Dies gibt wichtige Hinweise, wie die Ozonung optimal betrieben werden kann. Es wird empfohlen, mindestens drei Proben des ARA-Ablaufs von verschiedenen Tagen mit mindestens fünf spezifischen Ozondosen (im Bereich ~0,3–~1,5 mg O₃/mg DOC) zu behandeln, um den Knickpunkt und den Anstieg der Bromatbildung zu definieren.

Die Abklärungen in den Schritten 1 bis 3 erlauben es abzuschätzen, ob die Bromatbildung bei der Ozonung von Abwasser in einer spezifischen ARA aktuell ein Problem darstellt. Es muss bedacht werden, dass sich dieses Bild ändern kann, sobald sich neue Betriebe als potenzielle Bromidquellen im Einzugsgebiet ansiedeln. Deshalb sollte Bromid und Bromat im Betrieb mithilfe eines Überwachungskonzepts weiter gemessen werden, auch wenn sich die Anlage in den Vorabklärungen als unbedenklich erwiesen hat.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bundesgesetz über den Schutz der Gewässer (Gewässerschutzgesetz, GSchG), SR 814.20 (Stand 1.1.2016)
- [2] Gewässerschutzverordnung (GSchV), SR 814.201 (Stand 1.10.2015)
- [3] Abegglen, C. und Siegrist, H. (2012): Mikroverunreinigungen aus kommunalem Abwasser. Bundesamt für Umwelt (BAFU), Bern
- [4] Bundesamt für Umwelt (BAFU) (2014): Erläuternder Bericht zur Änderung der Gewässerschutzverordnung. Eidgenössisches Departement für Umwelt, Verkehr, Energie und Kommunikation (UVEK)
- [5] Schindler Wildhaber, Y. et al. (2015): Novel test procedure to evaluate the treatability of wastewater with ozone. *Water Research*, Vol. 75, S. 324–335
- [6] Wunderlin, P. et al. (2015): Behandelbarkeit von Abwasser mit Ozon. *Aqua & Gas*, No 7/8, S.28–38
- [7] Vollzugshilfe Finanzierung. www.bafu.admin.ch/publikationen/publikation/01852/index.html?lang=de
- [8] Oekotoxzentrum: Environmental Quality Standard (EQS): Vorschlag des Oekotoxzentrums für: Bromat. Schweizerisches Zentrum für angewandte Ökotoxikologie Eawag-EPFL
- [9] Fremd- und Inhaltsstoffverordnung (FIV), SR 817.021.23 (Stand 1.10.2015)
- [10] Hijnen, W.A.M. et al. (1995): Bromate removal in a denitrifying bioreactor used in water treatment. *Water Research*, Vol. 33 (4), S. 1049–1053
- [11] VSA-Empfehlung «Abklärungen zur Verfahrenseignung Ozon», in Anhörung
- [12] Soltermann, F. et al. (in Vorbereitung): What options are there to reduce bromate formation during wastewater ozonation? *Water Research*
- [13] Soltermann, F. et al.: Bromide sources and loads in Swiss surface waters and their relevance for bromate formation during wastewater ozonation, (akzeptiert von *Environmental Science & Technology*)
- [14] Ort, C. et al. (2009): Model-Based Evaluation of Reduction Strategies for Micropollutants from Wastewater Treatment Plants in Complex River Networks. *Environmental Science & Technology*, Vol. 43 (9), S. 3214–3220
- [15] von Gunten, U. und Salhi, E. (2003): Bromate in Drinking Water A problem in Switzerland? *Ozone: Science & Engineering* 25(3): 159–166
- [16] von Gunten, U. und Hoigné, J. (1994): Bromate formation during ozonation of bromide-containing waters: Interaction of ozone and hydroxyl radical reactions. *Environmental Science & Technology*, Vol. 28 (7), S. 1234–1242
- [17] Salhi, E. (2015): Eawag. Nicht veröffentlicht
- [18] World Health Organization (WHO) (2009): Bromide in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality

> SUITE DU RÉSUMÉ

les sources de bromure moins importantes peuvent aussi aboutir à des concentrations nettement plus élevées dans les eaux usées. Les mesures effectuées dans 69 STEP du canton de Zurich ont montré que la majorité (~80%) ne révélait pas de source importante de bromure dans le bassin hydrographique et que les concentrations en bromure n'y étaient que de $\leq 100 \mu\text{g l}^{-1}$ pendant la décantation. Dans le cas des UIOM avec lavage des fumées par voie humide, des décharges de l'industrie chimique ou de celle des déchets spéciaux, le bromure était cependant présent dans les bassins hydrographiques en concentrations largement plus élevées ($0,4\text{--}40 \text{ mg l}^{-1}$) pendant la décantation. Afin d'estimer la formation des bromates lors de l'ozonation, les eaux usées de différentes STEP ont subi ce processus. Résultats: la formation des bromates n'augmente sensiblement qu'à partir d'une dose bien spécifique d'ozone ($0,4\text{--}0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg COD}$) pour suivre ensuite une courbe quasiment linéaire au fur et à mesure de la progression de l'ozone. À $0,6 \text{ mg O}_3/\text{mg COD}$, qui est une dose typique du traitement d'eaux usées communales, $\leq 5\%$ (w/w), du bromure se transforme en des bromates. La concentration des bromates dans une STEP pratiquant l'ozonation devrait donc être limitée aux chiffres les plus bas en $\mu\text{g/l}$. La hausse des concentrations des bromates dans les eaux de surface suisses a été mesurée à l'aide d'un modèle de flux de substances. Dans les pires conditions, il faut s'attendre à une hausse pouvant aller presque jusqu'à $10 \mu\text{g l}^{-1}$ dans les eaux purifiées présentant une dilution très faible. Dans les cours d'eau d'un certain débit, dont les eaux purifiées présentent habituellement une dilution plus importante, on ne prévoit qu'une hausse modique de la concentration des bromates ($<0,5 \mu\text{g l}^{-1}$). L'ajout d'un niveau d'élimination des micropolluants dans une STEP doit respecter les principes de la planification. Il est fortement conseillé de procéder à l'évaluation de la formation des bromates avant la planification et l'intégration d'un niveau d'ozonation dans le cadre des clarifications relatives à l'adéquation des procédés d'ozonation, en suivant les étapes ci-après:

1. identification des sources de bromure dans le bassin hydrographique;
2. mesure hebdomadaire du bromure sous forme d'échantillons composites, au début de l'ozonation prévue et pendant 3 à 6 mois;
3. caractérisation de la formation des bromates en laboratoire, au moyen d'essais d'ozonation (3 échantillons, 5 doses d'ozone).