

„Oxidativer Abbau von Schadstoffen in der Wasseraufbereitung“

Holger Lutze

Die oxidative Wasseraufbereitung umfasst die Anwendung starker Oxidationsmittel wie Chlor, Chlordioxid und Ozon. Diese Verfahren werden z.T. seit vielen Jahrzehnten in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt. Dabei wurde die Desinfektionswirkung von Ozon und Chlor nahezu zeitgleich entdeckt. Obwohl der erste großtechnische Einsatz von Ozon bereits 1906 in Nizza erfolgte¹, dominierte dennoch der Einsatz von Chlor zur Desinfektion von Trinkwasser bis in die 1970er Jahre. Erst als festgestellt wurde, dass der Einsatz von Chlor zu toxikologisch relevanten Nebenprodukten führt (chlorierte organische Verbindungen) und dass eine unzureichende Desinfektionswirkung bezüglich einiger Krankheitserreger besteht, wurde die Chlorung zunehmend durch Ozon- und UV-Desinfektion ersetzt¹. Heute ist der Einsatz von Chlor und Chlordioxid in Deutschland auf eine abschließende Desinfektion nach der Wasseraufbereitungskette beschränkt. Neben der Desinfektion gewinnt der Abbau von Schadstoffen zunehmend an Bedeutung. Zu diesen Stoffen zählen anthropogene Verbindungen, wie Pharmazeutika und Industriechemikalien, natürlich gebildete Geruchs- und Geschmacksstoffe sowie algenbürtige Toxine. Aufgrund der Restriktionen beim Einsatz von Chlor und Chlordioxid stellen ozonbasierte Verfahren hierbei einen Schwerpunkt dar. Da Ozon ein selektives Oxidationsmittel ist, hängt die Abbaubarkeit von Schadstoffen sehr von deren Molekülstruktur ab. Verbindungen, die bestimmte funktionelle Gruppen wie CC Doppelbindungen, deprotonierte Amine und aktivierte aromatische Systeme aufweisen, werden in der Regel gut durch Ozonung abgebaut.

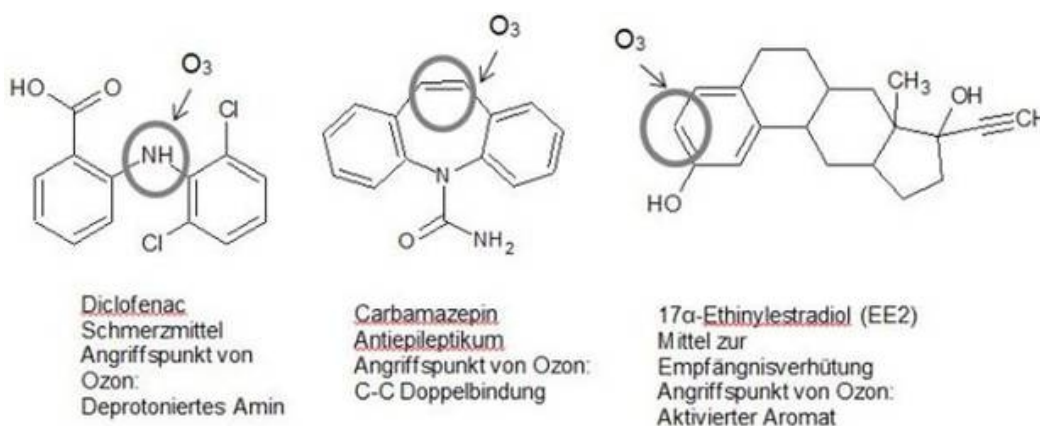


Abbildung 1: Beispiele für Angriffsstellen von Ozon an Pharmazeutika, die sehr schnell mit Ozon reagieren [2]

Ein interessanter Aspekt der Ozonung ist die Bildung hochreaktiver Hydroxylradikale ($\bullet\text{OH}$) [1]. $\bullet\text{OH}$ gehören zu den stärksten Oxidationsmitteln, die in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden, und reagieren sehr schnell mit einer Vielzahl von Substanzen. Dadurch ist auch der Abbau von Stoffen möglich, die kaum mit Ozon reagieren (Verfahren, die auf der Reaktion von $\bullet\text{OH}$ basieren, werden Advanced Oxidation Processes genannt (AOP))¹. Viele Röntgenkontrastmittel (z.B. Iopromid und Iopamidol) beispielsweise weisen kaum Angriffsstellen für Ozon auf, werden jedoch zu einem gewissen Grad über die intrinsisch

gebildeten $\bullet\text{OH}$ abgebaut. 2 zeigt eine Abschätzung des Abbaus einiger ausgewählter Schadstoffe für die konventionellen Ozonung. Die roten Flächen zeigen dabei den Anteil des Ozons am Gesamtabbau dieser Substanzen, während die blauen Flächen den Anteil der $\bullet\text{OH}$ -Reaktionen darstellen.

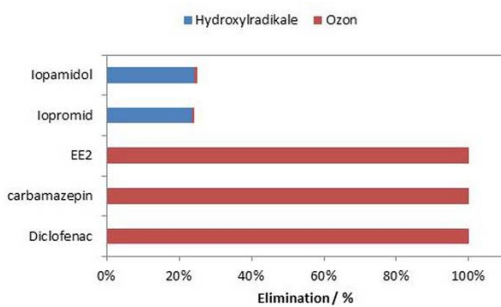


Abbildung 2: Abbau verschiedener Pharmazeutika in der konventionellen Ozonung zur Trinkwasserproduktion (abgeschätzt für eine Ozondosierung von 1 mg L^{-1})

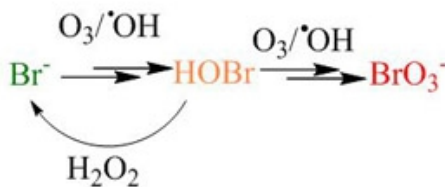


Abbildung 3: Bildung von Bromat in ozonbasierter Prozesse. Die unterbromige Säure (HOBr) wird in Gegenwart von H_2O_2 zu Bromid reduziert, wodurch die Reaktion zu Bromat minimiert wird (vereinfachte Darstellung).

Carbamazepin, Diclofenac und 17α -Ethinylestradiol (EE2) weisen typische Zielstrukturen auf, die eine schnelle Reaktion mit Ozon begünstigen, und werden unter typischen Bedingungen der Trinkwasseraufbereitung weitgehend abgebaut. Die Röntgenkontrastmittel Iopamidol und Iopromid reagieren nicht mit Ozon, werden jedoch in diesem Beispiel zu ca. 30% *via* $\bullet\text{OH}$ transformiert. Es gibt jedoch auch Schadstoffe, die kaum mit $\bullet\text{OH}$ reagieren. Dies trifft zum Beispiel auf perfluorierte Tenside (PFT) zu [3]. Daher ist der Einsatz oxidativer Verfahren zur Elimination solcher Verbindungen nicht sinnvoll. Es gibt allerdings andere sehr effektive Verfahren zur Spurenstoffelimination, die genutzt werden können, um diese Stoffe zu entfernen. Hierzu zählen Membranfiltration und der Einsatz von Aktivkohle.

Beim Einsatz oxidativer Verfahren müssen unerwünschte Nebeneffekte berücksichtigt werden. Ein großer Nachteil ozonbasierter Prozesse ist die Bildung des potenziell kanzerogen wirkenden Bromats (BrO_3^- ; EU und US-EPA Trinkwassergrenzwert $10 \mu\text{g/L}$). Bromat wird dabei durch die Oxidation von Bromid (Br^-) gebildet, bei der sowohl Ozon als auch $\bullet\text{OH}$ beteiligt sind [4]. Da nahezu jede Trinkwasserressource Bromid enthält, muss die

Bromatbildung beim Einsatz von Ozon immer berücksichtigt werden. Ist Bromat einmal gebildet, kann es im Rahmen der Wasseraufbereitung kaum entfernt werden. Daher ist es wichtig, dessen Entstehung zu kontrollieren[2]. Die Bromatbildung in der Ozonung kann durch Hinzudosieren von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) in gewissen Grenzen kontrolliert werden [4, 5]. H_2O_2 reagiert dabei mit einem Zwischenprodukt der Reaktionskette von Bromid zu Bromat (unterbromige Säure (HOBr) [4]). Dabei wird HOBr zu Bromid reduziert und somit die Bromatbildung minimiert [4, 6].

Die Bildung von Bromat lässt sich in einem realen System kaum vorhersagen. Es ist allerdings möglich, anhand einfacher Laborversuche das Bromatbildungspotenzial eines ozonbasierten Prozesses zu bestimmen. 4 zeigt die experimentell ermittelte Bildung von Bromat in einem Talsperrenwasser. Bei diesen Versuchen wurde bei einer Dosierung von 1 mg/L Ozon H_2O_2 in verschiedenen stöchiometrischen Verhältnissen dosiert. Ein stöchiometrisches Verhältnis von 1 bedeutet beispielsweise, dass H_2O_2 und Ozon in gleichen Teilen dosiert wurden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei diesem Wasser der Bromatgrenzwert bei einer Dosierung von 1 mg/L überschritten werden kann, wenn kein H_2O_2 hinzugegeben wird. Die Dosierung von H_2O_2 in einem überstöchiometrischen

Verhältnis bezogen auf Ozon ($\approx 1,5$) verringert effektiv die Bromatbildung und könnte die Einhaltung der Trinkwassergrenzwerte für Bromat ermöglichen. Die Kombination von Ozon und H_2O_2 wird auch Peroxonprozess genannt.

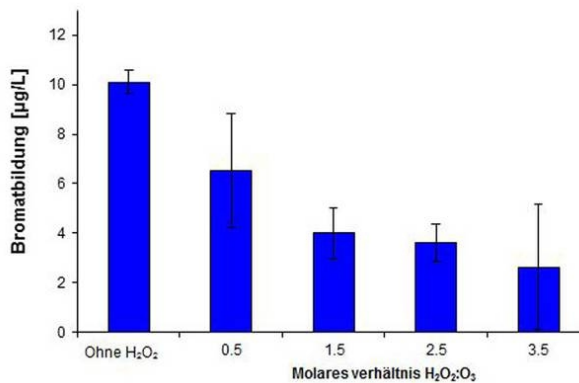


Abbildung 4: Bildung von Bromat in der Ozonung eines Oberflächenwassers, Ozondosierung: 1 mg/L, Trinkwassergrenzwert von Bromat 10 $\mu g/L$

Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass Ozon ebenfalls mit Wasserstoffperoxid unter Bildung von $\bullet OH$ reagiert. Dadurch wird der Abbau ozonrefraktärer Verbindungen einerseits begünstigt, andererseits geht ein Teil der Oxidationskraft und Desinfektionswirkung des Ozons verloren. Vor allem bei hohen Bromid Konzentrationen kann es dazu kommen, dass Ozon zur oxidativen Aufbereitung von Trinkwasser daher nicht mehr angewendet werden kann. Sollen dennoch Schadstoffe oxidativ entfernt werden, kann dies über Verfahren geschehen, die auf H_2O_2 basieren. Mittels der Kombination von H_2O_2 und UV-Strahlung können

ebenfalls $\bullet OH$ gebildet werden, die wiederum zum Abbau von Schadstoffen genutzt werden können. In diesem Verfahren (auch als UV/ H_2O_2 bezeichnet) wird kein Bromat gebildet [5]. Aus diesem Grund wurde die erste Anlage dieser Art in Andijk (NL) in Betrieb genommen.

In oxidativen Prozessen bedeutet der „Abbau“ eines Schadstoffes in der Regel eine Veränderung der Molekülstruktur. Man spricht hierbei auch von einer Transformation. Wie bereits erwähnt, führt der Einsatz von Chlor zur Bildung chlorierter Transformationsprodukte, was zu einer Erhöhung der Toxizität führen kann [7]. Reaktionen von Ozon mit Schadstoffen führen häufig zu einer Erhöhung des Sauerstoffanteils der Molekülstruktur, was die Toxizität dieser Verbindungen herabsetzen und zudem die biologische Abbaubarkeit verbessern kann [7]. Bisherige Untersuchungen zeigen, dass beispielsweise die östrogene Wirkung eines Stoffes durch Ozon effektiv verringert werden kann [8]. Es gibt aber auch erste Beispiele für die Bildung von Transformationsprodukten, die in Reaktionen mit Ozon entstehen und eine höhere toxikologische Relevanz als die Ausgangssubstanzen zeigen. Dabei kann es zum Beispiel zur Bildung krebserregender Nitrosamine kommen [9].

Die Bildung von Transformations- und Nebenprodukten, deren toxikologische Bedeutung sowie ihr Verhalten in der Wasseraufbereitung wird auf lange Sicht ein wichtiger Punkt für die Anwendung und Weiterentwicklung oxidativer Verfahren sein, zumal es hierzu derzeit noch erhebliche Wissenslücken gibt [10]. Zudem muss bei der Beurteilung auch der erforderliche Energieaufwand berücksichtigt werden, der sowohl die Kosten der Verfahren als auch den Carbon Footprint beeinflusst.

Kontakt:



Dr. Holger Lutze

Universität Duisburg-Essen
Universitätsstr. 5
45141-Essen
Tel.: +49 (0)201 183-6779
E-Mail: holger.lutze@uni-due.de

Schlauer Fuchs

Unsere Schlaue-Fuchs-Frage zu diesem Beitrag lautete:

Die Bildung welches Stoffes ist ein großer Nachteil ozonbasierter Prozesse in der Trinkwasseraufbereitung?

Literatur:

[1] von Sonntag, C.; von Gunten, U., *Chemistry of ozone in water and wastewater treatment*. IWA Publishing: **2012**.

[2] von Gunten, U., *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*. Water Res. **2003**, 37, (7), 1443-1467.

[3] Schröder, H. F.; Meesters, R. J. W., *Stability of fluorinated surfactants in advanced oxidation processes - A follow up of degradation products using flow injection-mass spectrometry, liquid chromatography-mass spectrometry and liquid chromatography-multiple stage mass spectrometry*. J. Chromatogr. A **2005**, 1082, (1 SPEC. ISS.), 110-119.

[4] von Gunten, U., *Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine*. Water Res. **2003**, 37, (7), 1469-1487.

[5] von Gunten, U.; Oliveras, Y., *Advanced oxidation of bromide-containing waters: Bromate formation mechanisms*. Environ. Sci. Technol. **1998**, 32, (1), 63-70.

[6] von Gunten, U.; Oliveras, Y., *Kinetics of the reaction between hydrogen peroxide and hypobromous acid: Implication on water treatment and natural systems*. Water Res. **1997**, 31, (4), 900-906.

[7] von Gunten, U., *Verminderung der Konzentration an Spurenstoffen - was leistet die Trinkwasseraufbereitung?* Gas Wasser und Abwasser **2005**, 1, 53-59.

F Huber, M. M.; Ternes, T. A.; von Gunten, U., *Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol*. Environ. Sci. Technol. **2004**, 38, (19), 5177-5186.

[9] Schmidt, C. K.; Brauch, H. J., *N,N-dimethylsulfamide as precursor for N-nitrosodimethylamine (NDMA) formation upon ozonation and its fate during drinking water treatment*. Environ. Sci. Technol. **2008**, 42, (17), 6340-6346.

[10] Schmidt, T. C.; Lutze, H.; Merkel, W., *Möglichkeiten und Grenzen oxidativer Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung und Abwasserbehandlung*. Energie/Wasser-Praxis **2010**, 6, 20-25.