

Photooxidative Entfernung von biogenen Geruchsstoffen in der Trinkwasseraufbereitung aus Talsperrenwässern

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

vorgelegt von
Dipl.-Geoökol. Kristin Zoschke

Gutachter:

Herr Prof. Dr. Eckhard Worch
Technische Universität Dresden / Institut für Wasserchemie

Herr Prof. Dr. Martin Jekel
Technische Universität Berlin / Institut für Technischen Umweltschutz / Fachgebiet
Wasserreinhaltung

Dresden, 21.09.2012

Erklärung des Promovenden

Die Übereinstimmung dieses Exemplars mit dem Original der Dissertation zum Thema:

**„Photooxidative Entfernung von biogenen Geruchsstoffen in der
Trinkwasseraufbereitung aus Talsperrenwässern“**

wird hiermit bestätigt.

.....
Ort, Datum

.....
Unterschrift (Vorname Name)

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Oktober 2006 bis April 2012 während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Wasserchemie der TU Dresden. Die Arbeit basiert auf den Ergebnissen des vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) geförderten Verbundvorhabens „Erfassung der Geruchsstoffbildner in Talsperren und Einsatz neuer Verfahren zu deren Beseitigung aus Rohwässern - GERBES“, Teilprojekt B. Dieses Projekt bearbeitete ich von Oktober 2006 bis Oktober 2009. Nach einjähriger Unterbrechung durch Elternzeit entstand im Rahmen einer Förderung zur Vereinbarkeit von Familie und wissenschaftlicher Karriere des Europäischen Sozialfonds (ESF) und des Freistaates Sachsen (Fördernummer 080951822) die vorliegende Dissertation.



Vielen Dank an:

Herrn Prof. Dr. Eckhard Worch für die engagierte Betreuung meiner Arbeit, die fachlichen Diskussionen sowie vielen wertvollen Ratschläge und konstruktiven Anregungen.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Martin Jekel für seine freundliche Bereitschaft zur Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Dr. Hilmar Börnick für die vielseitige Unterstützung sowie seine jederzeit offene Tür und seine Diskussionsbereitschaft.

Die Kolleginnen und Kollegen am Institut für Wasserchemie für die tatkräftige Unterstützung, die fachlichen Diskussionen und die außerfachlichen Gespräche.

Frau Prof. Dr. Isolde Röske und Frank Ludwig vom Institut für Mikrobiologie der TU Dresden für die gute Zusammenarbeit.

Christina Engel, Carolin Richter, Norman Dietrich, Sebastian Prause und Kusitarini Trishanti, die mit ihren Diplom- und Masterarbeiten einen wichtigen Beitrag zu dieser Arbeit geleistet haben.

Die UMEX GmbH Dresden, vor allem Herrn Steffen Johné und Herrn Dr. Andreas Meyer, für die zahlreichen fachlichen Anregungen und die Bereitstellung der UV-Anlagen.

Die Landestalsperrenverwaltung Sachsen und die Drewag Stadtwerke Dresden AG für die Kooperation.

Die Kolleginnen und Kollegen an der Professur Wasserversorgung der TU Dresden, am Institut für Technische Chemie der TU Dresden, am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der TU Hamburg-Harburg sowie am DVGW-Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden für die freundliche Unterstützung bei speziellen analytischen Methoden.

Meine Familie und Freunde.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
1.1. Motivation	1
1.2. Zielstellung.....	2
2. Grundlagen und Literaturlauswertung	3
2.1. Geruchsstoffe im Trinkwasser	3
2.1.1. <i>Quantitative und qualitative Beschreibung von Geruch</i>	3
2.1.2. <i>Biogene Geruchsstoffe</i>	6
2.2. Aufbereitungsmethoden für geruchsstoffhaltige Rohwässer	9
2.3. Adsorption an Pulveraktivkohle	11
2.3.1. <i>Theoretische Grundlagen</i>	11
2.3.2. <i>Geruchsstoffentfernung mittels Adsorption</i>	13
2.4. Ozonung und Peroxonprozess	14
2.4.1. <i>Theoretische Grundlagen</i>	14
2.4.2. <i>Geruchsstoffentfernung mittels Ozonung</i>	15
2.5. UV-basierte Verfahren	16
2.5.1. <i>UV-Bestrahlung und direkte Photolyse</i>	16
2.5.2. <i>Photoinitierte Oxidation</i>	18
2.5.3. <i>Ozongenerierung mittels VUV</i>	21
2.5.4. <i>UV-System mit interner Ozongenerierung</i>	21
2.5.5. <i>Geruchsstoffentfernung mittels UV-basierter Verfahren</i>	22
2.6. Desinfektion und Nebenproduktbildung.....	23
2.6.1. <i>Desinfektion</i>	23
2.6.2. <i>Nebenproduktbildung: Nitrit</i>	25
2.6.3. <i>Nebenproduktbildung: Bromat</i>	25
2.6.4. <i>Nebenproduktbildung: Chlorit, Chlorat und Perchlorat</i>	26
2.6.5. <i>DOC-Abbau</i>	26
3. Material und Methoden	27
3.1. Gewässerparameter.....	27
3.2. Verwendete Wässer.....	28
3.3. Geruchsstoffanalytik.....	29
3.3.1. <i>Flüssig-Flüssig-Extraktion</i>	30
3.3.2. <i>Festphasen-Mikroextraktion</i>	30
3.3.3. <i>Trennung und Detektion mittels GC/MS</i>	31
3.4. Adsorption an Pulveraktivkohle	32
3.4.1. <i>Versuchsdurchführung</i>	32
3.4.2. <i>Adsorptionsmodellierung</i>	33
3.5. Ozonung	36
3.5.1. <i>Versuchsdurchführung</i>	36
3.5.2. <i>Ozonbestimmung</i>	36
3.6. UV-basierte Verfahren	36
3.6.1. <i>Aktinometrie</i>	36
3.6.2. <i>Biodosimetrie</i>	38

3.6.3.	<i>Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung</i>	38
3.6.4.	<i>Versuchsdurchführung</i>	39
3.7.	Bestimmung der Abbaukonstanten	42
3.8.	Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration	43
3.9.	Bewertungskriterium EE/O	45
3.10.	Desinfektion und Wiederverkeimung	45
3.11.	Weitere Spurenstoffe	46
4.	Ergebnisse und Diskussion	49
4.1.	Geruchsstoffanalytik	49
4.1.1.	<i>Qualitative Untersuchungen</i>	49
4.1.2.	<i>Quantitative Untersuchungen</i>	52
4.2.	Adsorption an Pulveraktivkohle	55
4.2.1.	<i>Adsorptionskinetik</i>	55
4.2.2.	<i>Einflussfaktoren auf den Adsorptionsprozess</i>	56
4.2.3.	<i>Modellierung des Adsorptionsprozesses</i>	62
4.2.4.	<i>Kosten für Adsorption an Pulveraktivkohle</i>	70
4.3.	Ozonung	72
4.3.1.	<i>Einflussfaktoren auf die Ozonung</i>	72
4.3.2.	<i>Kosten für die Ozonung</i>	75
4.3.3.	<i>Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration</i>	76
4.4.	UV-basierte Verfahren	78
4.4.1.	<i>Aktinometrie und Biodosimetrie</i>	78
4.4.2.	<i>Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung</i>	82
4.4.3.	<i>Geruchsstoffabbau mittels UV-Bestrahlung</i>	85
4.4.4.	<i>Geruchsstoffabbau mittels VUV-Bestrahlung</i>	87
4.4.5.	<i>Geruchsstoffabbau mittels UV/H₂O₂</i>	93
4.4.6.	<i>Geruchsstoffabbau mittels UV/Ozon</i>	97
4.4.7.	<i>Geruchsstoffabbau mittels VUV/Ozon</i>	99
4.4.8.	<i>Transformationsprodukte der Geruchsstoffe</i>	105
4.4.9.	<i>Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration</i>	106
4.4.10.	<i>Vergleich der erweiterten Oxidationsverfahren anhand EE/O</i>	116
4.5.	Weiterführende Untersuchungen	123
4.5.1.	<i>DOC-Umsetzung</i>	123
4.5.2.	<i>Desinfektion und Wiederverkeimung</i>	127
4.5.3.	<i>Nebenproduktbildung: Nitrit</i>	132
4.5.4.	<i>Nebenproduktbildung: Bromat</i>	136
4.5.5.	<i>Nebenproduktbildung: Chlorit, Chlorat und Perchlorat</i>	137
4.5.6.	<i>Abbau weiterer Spurenstoffe</i>	138
5.	Zusammenfassung und Ausblick	143
5.1.	Optimierung des UV-Systems mit interner Ozongenerierung	143
5.2.	Einordnung in den Wasseraufbereitungsprozess	145
5.3.	Potentielle Anwendungsgebiete der VUV/O ₃ -Technologie	146
5.4.	Bewertung der Aufbereitungsverfahren für geruchsstoffhaltige Rohwässer	149
6.	Literatur	155
	Abkürzungen und Symbole	171
	Anhang	173

1. Einleitung

1.1. Motivation

„Trinkwasser muss appetitlich sein und nach seiner äußeren Beschaffenheit zum Genuss anregen. Es soll daher farblos, klar, kühl, geruchlos und von gutem Geschmack sein“ [DIN 2000].

Die organoleptische Qualität von Trinkwasser wird weltweit immer wieder durch das Auftreten von Geruchs- und Geschmacksstoffen beeinträchtigt. Auftretender Geruch und Geschmack gelten bei den Trinkwasserverbrauchern als Zeichen für eine mangelnde Sicherheit und Hygiene des Trinkwassers und deshalb führen Beeinträchtigungen dieser Parameter häufig zu Beschwerden der Verbraucher. Bei der Trinkwassergewinnung aus Talsperrenwässern, die in Deutschland jährlich etwa 0,55 Mrd. m³ Trinkwasser bereitstellt, treten regelmäßig vor allem erdige oder modrige Geruchsbeeinträchtigungen auf. Die Entfernung der Geruchsstoffe stellt eine besondere Herausforderung für die Trinkwasseraufbereitung dar. Die meisten Wasserwerke setzen Adsorption an Pulveraktivkohle als zusätzlichen Aufbereitungsschritt zur Entfernung der unerwünschten Organoleptika ein. Die Dosierung von Pulveraktivkohle führt zu erhöhten Kosten für den Aufbereitungsprozess, verkürzt die Filterlaufzeiten und verursacht Rückstände, die deponiert oder verbrannt werden müssen. Eine vielversprechende Alternative sind UV-basierte Verfahren, die zusätzlich zur Spurenstoffentfernung eine gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers bieten. Quecksilber-Niederdruckstrahler mit einer Emission bei 254 nm eignen sich gut für den Einsatz zur Desinfektion und durch Modifikation der Strahlerummantelung kann eine zusätzliche Emissionslinie bei 185 nm erhalten werden. Diese Emission im Bereich des Vakuum-UV (VUV) kann sowohl zur Photolyse von Wasser und Erzeugung von hochreaktiven Hydroxylradikalen als auch zur Generierung von Ozon aus Sauerstoff in der Gasphase genutzt werden. Eine Einleitung des Ozons in die wässrige Phase führt zu einer Erhöhung der Desinfektions- und Oxidationsleistung des UV-Systems. In einem neuartigen Reaktorsystem werden Ozonerzeugung und Bestrahlung der wässrigen Phase mit nur einer Strahlungsquelle realisiert. Vorteile dieses UV-Systems mit interner Ozongenerierung sind der Verzicht auf Chemikalieneinsatz, ein geringer Wartungsaufwand und die Vermeidung von Rückständen (Schlämme, Konzentrate, Abluft). Die neuartige Technologie könnte als effektive und zugleich wirtschaftliche Alternative zu herkömmlichen Verfahren der Desinfektion und Geruchsstoffkontrolle in der Trinkwasseraufbereitung aus Talsperrenwässern etabliert werden.

1.2. Zielstellung

Das saisonale Auftreten von Geruchsstoffen hat einen negativen Einfluss auf die organoleptische Qualität von Rohwasser aus Trinkwassertalsperren. In oligo- bis mesotrophen Talsperren werden Geruchsstoffe hauptsächlich von benthischen Cyanobakterien freigesetzt. Die qualitative und quantitative Erfassung der wichtigsten Geruchsstoffe ist eine wichtige Grundlage für das Verständnis der Geruchsstoffproblematik. Die für Talsperrenwässer übliche Trinkwasseraufbereitung, bestehend aus Flockung, Filtration und Desinfektion, bietet keine ausreichende Entfernung der Organoleptika, so dass derzeit meist Adsorption an Aktivkohle zur Entfernung der saisonal auftretenden Geruchsstoffe eingesetzt wird. Eine Zielstellung der vorliegenden Arbeit ist die Modellierung der Adsorption der Geruchsstoffe an Pulveraktivkohle unter praxisnahen Bedingungen, um die erforderliche Pulveraktivkohlemenge zur Entfernung der organoleptischen Beeinträchtigung vorausberechnen zu können. Ein weiterer Schwerpunkt liegt auf der Untersuchung photooxidativer Verfahren hinsichtlich ihrer Eignung zur Geruchsstoffentfernung. Unter anderem wird ein innovatives UV-System mit interner Ozongenerierung, welches durch die UMEX GmbH Dresden und das Institut für Wasserchemie der TU Dresden entwickelt wurde, eingesetzt. Die UV-Bestrahlung soll dabei gleichzeitig die Oxidation der Spurenstoffe sowie die Desinfektion des Rohwassers gewährleisten. Es soll untersucht werden, inwieweit das neuartige Verfahrens- und Anlagenkonzept in die Trinkwassergewinnung integriert werden kann. Anforderungen an das System mit interner Ozongenerierung sind neben der Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration, die Vermeidung unerwünschter Nebenprodukte, die gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers sowie ein moderater Kosten- und Energieaufwand.

Die Zielstellung der vorliegenden Arbeit umfasst folgende Punkte:

- Erfassung der vorkommenden Geruchsstoffe in Trinkwassertalsperren
- Untersuchungen zur Adsorption der vorkommenden Geruchsstoffe an Pulveraktivkohle und Modellierung des Adsorptionsprozesses unter den Bedingungen im Wasserwerk
- Systematische Untersuchungen zum Abbau der Geruchsstoffe mittels UV-Bestrahlung sowie UV-basierten erweiterten Oxidationsverfahren
- Erprobung und Optimierung des neuartigen UV-System mit interner Ozongenerierung und Einsatz zum Abbau der Geruchsstoffe
- Erfassung möglicher Nebenprodukte und Bestimmung der Desinfektionsleistung der UV-Systeme
- Vergleichende Bewertung der Verfahren zur Entfernung der Geruchsstoffe

2. Grundlagen und Literaturlauswertung

Dieses Kapitel befasst sich mit der Beschreibung von Geruchsbeeinträchtigungen sowie der analytischen Erfassung von Organoleptika. Anschließend wird auf verschiedene Verfahren der Trinkwasseraufbereitung und deren Eignung zur Entfernung von Geruchsstoffen näher eingegangen. Die Verfahren Adsorption und Ozonung sowie die UV-basierten Verfahren, die in der vorliegenden Arbeit näher untersucht wurden, werden ausführlicher behandelt.

2.1. Geruchsstoffe im Trinkwasser

2.1.1. *Quantitative und qualitative Beschreibung von Geruch*

Zur quantitativen Beschreibung der Geruchsbeeinträchtigung eines Wassers wird der Geruchsschwellenwert TON (threshold odour number) nach DIN EN 1622 herangezogen. Zur Ermittlung des Wertes wird die Wasserprobe (Volumen A) mit geruchsfreiem Wasser (Volumen B) verdünnt, bis kein Geruch mehr wahrnehmbar ist. Der Geruchsschwellenwert berechnet sich nach Gl. 2.1 [Schlett, 2002; DIN EN 1622]. Analog dazu kann auch der Geschmacksschwellenwert TFN (threshold flavour number) bestimmt werden.

$$\text{TON} = \frac{(B + A)}{A} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

Ein geruchsfreies Wasser hat den Geruchsschwellenwert $\text{TON} = 1$ und $\text{TON} = 3$ (bei 23 °C) ist in der Trinkwasserverordnung als Grenzwert festgelegt. Der Geschmack des Trinkwassers soll „für den Verbraucher annehmbar und ohne anormale Veränderung“ [TrinkwV 2001] sein. Um das Geruchspotential einzelner Substanzen zu beschreiben, wird die Geruchsschwellenkonzentration (threshold odour concentration) genutzt, die angibt, ab welcher Konzentration eine Chemikalie organoleptisch wahrgenommen werden kann [Suffet, 1995].

Die qualitative Beschreibung von Geruchsbeeinträchtigungen ist ebenfalls in DIN EN 1622 beschrieben und kann bei der routinemäßigen Untersuchung des Trinkwassers mit durchgeführt werden, um anormale Veränderungen auszuschließen. Suffet et al. [1999, 2004] entwickelten das sog. ‚Drinking Water Taste and Odor Wheel‘, welches die qualitative Beschreibung von organoleptischen Beeinträchtigungen unterstützt und auftretende Geruchs- und Geschmackswahrnehmungen übersichtlich darstellt (Tabelle 1). Das ‚Drinking Water Taste and Odor Wheel‘ unterscheidet acht Geruchsklassen, vier Geschmacksklassen und eine Beschreibung des Mundgefühls. Zudem sind Chemikalien angegeben, die repräsentativ für die jeweilige Klasse sind oder als Verursacher der jeweiligen Wahrnehmung in Trinkwasser nachgewiesen wurden (gekennzeichnet durch *) [Suffet, 2004]. Eine Studie der American Water Works Association (AWWA) ergab, dass die häufigsten Geruchsbeeinträchtigungen den Klassen ‚chlorig‘ (75 % der angegebenen Fälle) und ‚erdig‘ (63 %) zugeschrieben werden und Beschwerden der Verbraucher meist im Sommer auftreten [Suffet, 1995].

Tabelle 1: Qualitative Beschreibung von Geruch und Geschmack von Trinkwasser nach dem ‚Taste and Odour Wheel‘ [Suffet, 2004].

	Klasse	Beschreibung	Chemikalien
Geruch	chemisch	nach Lösungsmittel (süßlich) nach organ. Chemikalien (süß) nach Plastik süßlich (medizinisch) süßlich (fruchtig) nach Schuhcreme nach Petroleum nach Lack nach Benzin nach Farbe/Spachtelmasse	Methyl- <i>tertiär</i> -butylether (MTBE)* <i>m</i> -Xylol Methylmethacrylat 2-Ethyl-4-methyl-1,3-dioxolan* 2-Ethyl-5,5'-dimethyl-1,3-dioxolan Cumol 1,3-Pentadien Indan Butylhydroxytoluol (BHT) Alkylbenzol
	medizinisch	medizinisch	Chlorphenole*, Bromphenole*, Iodmethane*
	fischig/ranzig	verrotteter Fisch ranziger Fisch ranzig schweißig	Trimethylamin 2,4-Heptadienal* Octanal 3-Methylbutanal
	fruchtig/blumig	süß fruchtig, nach Orange nach Geranien nach Gurke	4-Nonylphenol Decanal Diphenylether <i>trans</i> -2- <i>cis</i> -6-Nonadienal*
	sumpfig/faulig	nach verrottender Vegetation sumpfig nach verrotteten Eiern nach Zwiebel	Dimethyldisulfid* Dimethyltrisulfid* Schwefelwasserstoff* Propan-2-thiol*
	grasig/holzartig	grasig (frisch, süß bis scharf) grasig (frisch, scharf) nach Heu, holzig (süßer) Tabak	Essigsäurehex-3-enylester* <i>cis</i> -3-Hexenol* β -Cyclocitral* β -Cyclocitral*
	nach Chlor oder Ozon	nach Chlor/Bleiche nach Schwimmbad nach Ozon	freies Chlor*, Monochloramin* Dichloramin* gelöstes Ozon*
	erdig/modrig	erdig muffig/modrig muffig/modrig, nach Kork	Geosmin*, 2-Isopropyl-3-methoxypyrazin (IPMP), 2-Methylisoborneol (MIB)* halogenierte Anisole*
	Geschmack	bitter	bitter
salzig		salzig	Natriumchlorid
süß		süß	Zucker
sauer		sauer	Zitronensäure
Mundgefühl		kühlend, metallisch, scharf, ölig, kreibend, kribbelnd, trocknend, astringierend	Menthol Aluminiumsulfat

Die Art des auftretenden Geruchs oder Geschmacks gibt häufig einen Hinweis auf die Quelle der Beeinträchtigung und kann eine Gefährdung der Trinkwasserressource sowie Störungen in der Trinkwasseraufbereitung oder im Verteilungsnetz signalisieren [Watson, 2004]. Wird die Beeinträchtigung als chlorig wahrgenommen, so wird sie meist durch die bei der Trinkwasserdesinfektion eingesetzten Chemikalien oder deren Reaktionsprodukte, beispielsweise hypochlorige Säure, Hypochlorit, Monochloramin oder Dichloramin, hervorgerufen. Fruchtlige oder blumige Gerüche können durch Aldehyde, die während der Ozonung entstehen, oder Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen hervorgerufen werden. Desinfektionsnebenprodukte wie Bromphenole, Chlorphenole und Methylodid weisen einen medizinischen Geruch auf. Grasige Gerüche werden durch den Eintrag von frischem Gras in die Wasserressource oder durch Stoffwechselprodukte von Mikroorganismen hervorgerufen. Zu letzteren zählt beispielsweise β -Cyclocitral, dessen Geruchswahrnehmung außerdem von der auftretenden Konzentration abhängig ist. Ebenso als Metaboliten mikrobieller Umsetzungen nachgewiesen wurden fischige Gerüche, während die derselben Klasse zugeordneten ranzigen Gerüche vorwiegend bei der Ozonung entstehen. Sumpflige und faulige Gerüche werden meist von Dimethyldisulfid hervorgerufen und wenn dieser Stoff im Wasser auftritt, weisen häufig auch andere Stoffe denselben Geruch auf. Beispielsweise werden 2-Isobutyl-3-methoxy-pyrazin (IBMP) und 2-Isopropyl-3-methoxy-pyrazin (IPMP), die sonst einen erdig/modrigen Geruch aufweisen, in Gegenwart von Dimethyldisulfid mit dem fauligen Geruch von verrottender Vegetation wahrgenommen. In die Klasse der chemischen Gerüche fallen Aldehyde, Glykole und Methyl-*tertiär*-butylether (MTBE). Erdig/modrige Gerüche werden meist durch die Stoffwechselmetaboliten 2-MIB (2-Methylisoborneol) und Geosmin (*trans*-1,10-Dimethyl-*trans*-9-decalol) hervorgerufen, die direkt im Trinkwasserreservoir gebildet werden. Ebenfalls einen erdigen Geruch weist 2,4,6-Trichloranisol (TCA) auf, welches im Gegensatz zu Geosmin und 2-MIB allerdings erst im Trinkwasserverteilungsnetz durch Methylierung von Chlorierungsnebenprodukten entsteht [Suffet, 1999; Suffet, 2004]. Die Studie der AWWA nennt als häufigste Ursachen von Geruchsstoffproblemen planktischen Bewuchs in den Trinkwasserreservoirn, den Einsatz von Desinfektionsmitteln und Störungen im Trinkwasserverteilungsnetz [Suffet, 1995].

Einen Überblick über im Trinkwasser auftretende Geruchsstoffe geben Suffet et al. [1999] sowie Watson [2004], Davies et al. [2004] und Wnorowski [1992]. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit Geruchsbeeinträchtigungen, die in Trinkwassertalsperren auftreten, dabei handelt es sich meist um erdige, muffige oder modrige Gerüche.

2.1.2. Biogene Geruchsstoffe

Unter den zahlreichen organischen Stoffen, die Wasser einen Geruch verleihen können, spielen biogene Geruchsstoffe eine besondere Rolle. Biogene Geruchsstoffe zeichnen sich dadurch aus, dass ihr gesamtes Kohlenstoffgerüst durch den Stoffwechsel von Mikroorganismen aufgebaut wird. Die wichtigsten zur Geruchsstoffbildung befähigten Mikroorganismen sind Cyanobakterien, Algen und Aktinomyzeten. Jüttner [2002] unterscheidet vier Gruppen von biogenen Geruchsstoffen:

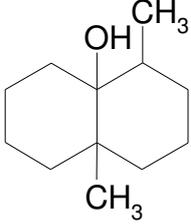
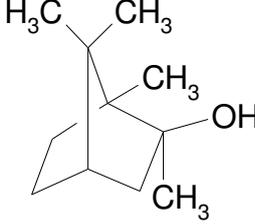
- Schwefelhaltige Geruchsstoffe werden meist im Epilimnion während der Blüte photoautotropher Mikroorganismen gebildet. Ein Beispiel ist die Freisetzung von Dimethyldisulfid durch Cyanobakterien.
- Lipoxygenase-Produkte weisen häufig einen tranig-ranzigen Geruch auf und werden erst unter Stressbedingungen aus Vorläufersubstanzen gebildet und beim Zerfall der Zellen freigesetzt. Beispiele für diese Gruppe sind 2(E),6(Z)-Nonadienal, Oct-2-enal, 2,4-Heptadienal, Hexanal und Decanal.
- Carotin-Oxygenase-Produkte, die Spaltprodukte von Carotinen und Carotinoiden, werden auch als Norcarotenoide bezeichnet. Man unterscheidet die Spaltprodukte der α - und β -Reihe der Carotine und Carotinoide, z. B. β -Cyclocitral, β -Ionon, α -Ionon und 2,2,6-Trimethylcyclohexanon, und der acyclischen Carotine, z. B. 6-Methylhept-5-en-2-on und Geranylacteon. Diese Geruchsstoffe werden ebenfalls erst nach Aktivierung der entsprechenden Oxygenasen durch Zellschädigung oder -zerstörung gebildet.
- Terpene verursachen weltweit die meisten biogenen Geruchsstoffprobleme. Die bedeutendsten Substanzen in dieser Gruppe sind Geosmin und 2-MIB. Das Vorkommen weiterer im Wasser vorkommender, von höheren Pflanzen gebildeter Mono- und Sesquiterpene ist meist unproblematisch, da die Geruchsschwellenkonzentrationen vergleichsweise hoch sind und in der Regel nicht überschritten werden.

Es ist bisher nicht genau bekannt, welche Funktion biogene Geruchsstoffe besitzen. Eine wahrscheinliche Hypothese vor allem bei den geruchsintensiven Lipoxygenase- und Carotinoxygenase-Produkten, die bei der Zerstörung der Zellen gebildet werden, ist die Abwehr von Fraßdruck durch Zooplankton. Wenn einzelne Zellen im Verband zerstört werden, werden die Geruchsstoffe freigesetzt und rufen Schutz für andere Zellen hervor. Einen weiteren Überblick über Geruchsstoffe, die von Algen und Cyanobakterien freigesetzt werden, geben Jüttner [1995] und Höckelmann & Jüttner [2005].

Der Freisetzung der weltweit bedeutendsten biogenen Geruchsstoffe, Geosmin und 2-Methylisoborneol (2-MIB), in Wasser wurde zunächst Aktinomyceten zugeordnet [Jüttner, 2002]. Gerber & Lechavalier [1965] isolierten erstmals eine von Aktinomyceten gebildete Substanz mit erdigem Geruch und benannten sie Geosmin nach dem griechischen Wort „ge“ für Erde und „osmo“ für riechen. Medsker et al. wiesen 1969 auch 2-MIB zunächst als Produkt von Aktinomyceten nach. Die Produktion und Freisetzung der beiden biogenen Geruchsstoffe durch Cyanobakterien belegten Safferman et al. [1967] und Medsker et al. [1968] für Geosmin und Tabachek & Yurkowski [1976] für 2-MIB. Inzwischen ist bekannt, dass Cyanobakterien häufiger die Quelle für das Auftreten von Geosmin und 2-MIB in Wasser sind als Aktinomyceten [Jüttner, 2002] und dass ca. 50 Cyanobakterienarten Geruchsstoffe freisetzen [Watson, 2003]. Nur ca. 30 % der bekannten geruchsstoffproduzierenden Cyanobakterienarten sind planktisch, die restlichen sind benthisch oder epiphytisch [Jüttner & Watson, 2007]. Zudem ging man bisher davon aus, dass nur fädige Gattungen Geruchsstoffe produzieren [Jüttner, 2002] bis Ludwig [2012] den Nachweis gleichermaßen für coccale Spezies erbrachte. Zu den Geosmin-freisetzenden Cyanobakterien zählen Arten aus den Gattungen *Anabaena*, *Aphanizomenon*, *Lyngbya*, *Microcystis*, *Oscillatoria*, *Phormidium*, *Schizothrix* und *Symploca* [Chorus & Bartram, 1999]. Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass verschiedene Stämme derselben Art unterschiedliche Mengen der Substanzen produzieren, allerdings sind die Gründe für diese Unterschiede noch unbekannt [Izaguirre, 1982; Jüttner & Watson, 2007].

Bei den beiden Geruchsstoffen, Geosmin und 2-MIB, handelt es sich um gesättigte, zyklische, tertiäre Alkohole, deren wichtigste Eigenschaften in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

Tabelle 2: Eigenschaften von Geosmin und 2-MIB.

	Geosmin	2-MIB
Summenformel	$C_{12}H_{22}O$	$C_{11}H_{20}O$
		
CAS-Nr.	19700-21-1	2371-42-8
Molare Masse	182,31 g/mol	168,28 g/mol
Siedepunkt	270 °C	209 °C
Henry-Konstante [Lalezary, 1984]	$6,75 \cdot 10^{-5}$ bar·m ³ /mol	$5,84 \cdot 10^{-5}$ bar·m ³ /mol
log K _{OW} [Bruce, 2002]	3,7	3,1
Geruchsschwelle [Watson, 2000]	4 - 10 ng/L	9 - 42 ng/L
Geruch	erdig, muffig, modrig	modrig, erdig, schimmelartig

Es existieren mehrere Biosynthese-Wege in Mikroorganismen, die zu Isopentenylidiphosphat bzw. zu den Terpenphosphaten führen, aus denen Geosmin und 2-MIB gebildet wird. Beide Geruchsstoffe sind chirale Isomere und die natürlich vorkommenden (-)-Enantiomere haben eine ca. 10fach niedrigere Geruchsschwellenkonzentration als die (+)-Enantiomere [Watson, 2003; Jüttner & Watson, 2007]. Das Vorkommen von Geosmin und 2-MIB ist vorwiegend ein ästhetisches Problem für die Trinkwassergewinnung, denn diese Stoffe stellen keine Gesundheitsgefährdung dar [Watson, 2003; Srinivasan & Sorial, 2011]. Zudem besteht keine Korrelation zwischen der Freisetzung von Geruchsstoffen und Cyanotoxinen, wie Cylindrospermopsin, Microcystin-LR und Anatoxin-a, und die Biosynthese beider Stoffgruppen ist nicht gekoppelt [Chorus & Bartram, 1999]. Das Auftreten von Geosmin und 2-MIB und die daraus folgende Beeinträchtigung der Rohwässer ist ein weltweites und saisonales Problem. Westerhoff et al. [2005] zeigten in einer Studie mit 59 Wasserwerken im Bereich der Great Lakes, USA, dass in 20 % der Wasserwerke jährlich in den Sommermonaten und in 27 % sporadisch Geruchsstoffe im Rohwasser nachgewiesen wurden. Für Geosmin und 2-MIB lässt sich eine unterschiedliche geographische Verbreitung feststellen, die wahrscheinlich auf Klimafaktoren zurückzuführen ist. In mitteleuropäischen Seen mit hohem Cyanobakterienvorkommen dominiert Geosmin, während 2-MIB in Nordamerika und Asien häufiger beschrieben wird [Jüttner, 2002].

Für die analytische Erfassung von Geruchsstoffen, insbesondere Geosmin und 2-MIB, eignet sich die Gaschromatographie-Massenspektrometrie. Es existieren verschiedene Verfahren zur Extraktion der Geruchsstoffe, z. B. Closed-loop stripping analysis (CLSA), Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE), Festphasenextraktion (SPE) oder Festphasenmikroextraktion (SPME) [Bagheri, 2006]. Die SPME wurde von Arthur & Pawliszyn [1990] entwickelt und basiert auf einer Anreicherung der Analyten an einem Sorptionsmittel, das auf eine fused-silica-Faser aufgebracht ist. Die Faser befindet sich in einer Hohlzadel und wird zur Adsorption und zur thermischen Desorption ausgefahren. Man unterscheidet zwischen der Anreicherung in der Flüssigkeit (Immersion-SPME) und im Dampfraum über der Probe (Headspace-SPME). Vorteile der SPME sind der Verzicht auf organische Lösungsmittel, die geringen benötigten Probenvolumina, die gute Automatisierbarkeit und bei Nutzung der Headspace-Anreicherung der geringe Einfluss der Probenmatrix auf die Analytik. Die Selektivität des Fasermaterials und das sogenannte „Faserbluten“, welches zu hohen Blindwerten führt, sind als Nachteile zu nennen [Schlett, 2002]. Inzwischen ist die SPME zum Standardextraktionsverfahren für Geosmin und 2-MIB geworden [Srinivasan & Sorial, 2011].

2.2. Aufbereitungsmethoden für geruchsstoffhaltige Rohwässer

Eine gezielte Bekämpfung von Geruchsbeeinträchtigungen ist nur möglich, wenn deren Ursache bekannt ist. Bei einer anthropogenen Belastung der Trinkwasserressource muss die Quelle des Schadstoffeintrages eliminiert oder die Aufbereitung entsprechend angepasst werden. Zur Bekämpfung einer Belastung durch biogene Geruchsstoffe können die Minimierung des Nährstoffeintrages in das Trinkwasserreservoir mithilfe von gezieltem Einzugsgebietsmanagement, die Änderung des Entnahmehorizontes des Rohwassers oder des Wasserstandes sowie der Einsatz von Bioziden beitragen [Mallevalle & Bruchet, 1995]. Die Entfernung von Geruchsstoffen im Trinkwasseraufbereitungsprozess wird im Folgenden für einzelne Aufbereitungsprozesse erläutert. Auf die Adsorption, die Ozonung und UV-basierte Verfahren wird in den Abschnitten 2.3, 2.4, und 2.5 vertieft eingegangen.

Flockung und Sedimentation

Die Flockung und Sedimentation dient der Entfernung suspendierter und kolloidaler Wasserinhaltsstoffe und kann nicht zur Entfernung der Geruchsstoffe Geosmin und 2-MIB beitragen [Bruce, 2002]. Eine weitgehende Entfernung der organischen Bestandteile aus dem Rohwasser minimiert allerdings die Gefahr der Entstehung geruchsintensiver Desinfektionsnebenprodukte [Mallevalle & Bruchet, 1995].

Belüftung

Ein Maß für die Effizienz der Belüftung zur Entfernung flüchtiger Substanzen ist die Henry-Konstante. Stoffe mit Henry-Konstanten größer $10^{-3} \text{ m}^3 \text{ bar/mol}$, z. B. Schwefelwasserstoff oder Kohlenwasserstoffe, können meist vollständig durch Belüftung entfernt werden. Der biogene Geruchsstoff TCA, der einen erdigen Geruch hervorruft, kann ebenfalls gut mittels Belüftung entfernt werden. Im Gegensatz dazu sind Geosmin und 2-MIB mit Henry-Konstanten von $10^{-5} \text{ m}^3 \text{ bar/mol}$ kaum entfernbar [Mallevalle & Bruchet, 1995], wie eine Untersuchung von Lalezary et al. [1984] bestätigte.

Oxidation und Desinfektion mit Chlor/Chlordioxid

Die Effizienz der Oxidation ist von der Stärke des verwendeten Oxidationsmittels, der bevorzugten Reaktion des Oxidationsmittels sowie von pH-Wert, Temperatur und Präsenz weiterer möglicher Reaktionspartner abhängig [Mallevalle & Bruchet, 1995]. Die häufig verwendeten Oxidationsmittel Chlor, Chlordioxid und Kaliumpermanganat weisen nur eine geringe Effizienz für die Umsetzung von Geosmin und 2-MIB auf [Srinivasan & Sorial, 2011]. Beim Vergleich der Oxidierbarkeit von fünf Geruchsstoffen (IPMP, IBMP, 2-MIB, Geosmin, TCA) in einer Studie von Lalezary et al. [1986] ergab sich folgende Effizienz der getesteten Oxidationsmittel: Chlordioxid > Chlor > Mangandioxid > Kaliumpermanganat. Allerdings wurden mit in der Praxis üblichen Chlordioxid Dosen und -kontaktzeiten nur maximal 30 % Geosmin und 2-MIB entfernt.

Auch Glaze et al. [1990] stellten fest, dass sehr hohe Konzentrationen an freiem Chlor nötig sind, um saisonal auftretende, mikrobiell verursachte Geruchsstoffe zu kontrollieren. Zudem führt die Anwendung der Desinfektionsmittel Chlor und Chloramin häufig selbst zur Bildung von geruchsintensiven Produkten (Trihalogenmethane) und freies Chlor weist ebenso einen unangenehmen Geruch auf. Die Reaktion von Chlordioxid mit Wasserinhaltsstoffen ist spezifischer und führt im Vergleich zu Chlor und Chloramin nur selten zur Bildung von Geruchsstoffen [Mallevalle & Bruchet, 1995]. Bruchet et al. [2004] stellen übersichtlich die Vor- und Nachteile verschiedener Oxidationsmittel hinsichtlich des Abbaus bzw. der Bildung von Geruchsstoffen dar.

Aufbereitungsstufen mit biologischem Abbau

Mikrobiologische Umsetzungsprozesse, die bei Ufer-/Infiltration, Langsamfiltration oder biologischer Aktivkohleadsorption (biological activated carbon, BAC) auftreten, führen zu Produkten, die eine wichtige Rolle bei der Bildung von Geruchsstoffbeeinträchtigungen spielen. Ein Beispiel dafür ist die mikrobielle Bildung von geruchsintensiven Chloranisolen aus methylierten Chlorphenolen bei der Langsamfiltration. Biologische Prozesse können aber ebenso einen effektiven Abbau von Geruchsstoffen herbeiführen. Beispielsweise zeigte Jüttner [1995], dass Geruchsstoffe, z. B. Geosmin, durch Uferfiltration und Langsamfiltration entfernt werden können, wobei vor allem die oberen Filterschichten zur Umsetzung beitragen. Ho et al. [2007] belegten, dass in biologisch aktiven Sandfiltern Gram-negative Bakterien für die Umsetzung von Geosmin verantwortlich sind. Weiterhin setzten Hrudehy et al. [1995] die Kombination Ozonung/BAC in einer Pilotanlage erfolgreich zur Entfernung von erdig/modrigen Gerüchen ein. Die Ozonung trägt hauptsächlich zum Geruchsstoffabbau bei, während die nachfolgende biologische Filtration für eine Verringerung des Gehaltes an biologisch abbaubaren organischen Substanzen sorgt [Nerenberg, 2000; Elhadi, 2004]. Der biologische Abbau ist allerdings nicht als primäres Verfahren zur Entfernung saisonal auftretender Geruchsstoffe geeignet, da die Ausbildung des Biofilms eine gewisse Zeit benötigt [Huck, 1995].

Membranprozesse

Bruchet & Laîné [2005] untersuchten die Wirksamkeit von Membranprozessen zur Entfernung von Geruchsstoffen. Die eingesetzte Ultrafiltration allein erwies sich als nicht effizient zur Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration und die Substanzen konnten nur nach vorheriger Adsorption an Pulveraktivkohle (PAC) mittels Ultrafiltration entfernt werden. Im Gegensatz dazu verringerten Nanofiltration und Umkehrosiose zwar die Konzentration der untersuchten Geruchsstoffe, allerdings wurde die Geruchswahrnehmung des Wassers nicht behoben. Teilweise traten in den Untersuchungen erst nach der Behandlung (von geruchsfreiem Wasser) störende Gerüche auf, die wahrscheinlich vorher durch die Wassermatrix maskiert wurden oder durch Oxidation entstanden.

Photokatalyse

Lawton et al. [2003] veröffentlichten die ersten grundlegenden Untersuchungen zum Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV/TiO₂-Photokatalyse. Bamuza-Pemu & Chirwa [2010] konnten in Untersuchungen zeigen, dass Geosmin beim Einsatz von 40 mg/L TiO₂ und einem Mitteldruckstrahler innerhalb von 60 min vollständig umgesetzt wird und postulierten mögliche Intermediate [Bamuza-Pemu & Chirwa, 2011]. Bisher existieren aber noch keine praktischen Anwendungen dieser Technologie zur Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Rohwässer.

Ultraschallbehandlung

Die Behandlung von Wasser mit Ultraschall resultiert in einer Erwärmung und der Pyrolyse von Wasserinhaltsstoffen. Song & O'Shea [2007] zeigten, dass Geosmin und 2-MIB mittels Ultraschall schnell abgebaut werden können. Diese Technologie könnte beispielsweise für die Geruchsstoffeliminierung in Aquakulturen angewendet werden, allerdings ist eine großtechnische Umsetzung für die Trinkwasseraufbereitung schwierig.

2.3. Adsorption an Pulveraktivkohle

2.3.1. *Theoretische Grundlagen*

Adsorption an Aktivkohle ist das wichtigste Aufbereitungsverfahren zur Entfernung von Spurenstoffen aus Oberflächen- und Grundwässern. Man unterscheidet dabei zwischen dem Einsatz von Kornkohle (GAC, granuliert Aktivkohle) in Festbettadsorbern und dem Einsatz von Pulveraktivkohle (PAC). Aktivkohle wird durch Aktivierung kohlenstoffhaltiger Materialien hergestellt, indem durch kontrollierte Oxidation Kohlenstoff teilweise entfernt und somit die innere Oberfläche des Materials durch die Bildung von Poren vergrößert wird [Sontheimer, 1985]. Das Gesamtporenvolumen und die Porengrößenverteilung sind entscheidend für die Adsorptionskapazität der Aktivkohle. Die Verteilung des Spurenstoffes zwischen der Lösung und der Festphase (Aktivkohle) wird mit Hilfe einer Isotherme beschrieben, die bei konstanter Temperatur aufgenommen wird:

$$q = f(c) \quad (\text{Gl. 2.2})$$

mit: q – Konzentration des Spurenstoffes an der Festphase,
 c – Konzentration des Spurenstoffes in der Lösung

Zur Beschreibung der Isotherme wird meist das mathematische Modell nach FREUNDLICH herangezogen:

$$q = K \cdot c^n \quad (\text{Gl. 2.3})$$

mit: K – FREUNDLICH-Konstante, n – FREUNDLICH-Exponent

Die FREUNDLICH-Parameter enthalten Aussagen über das Adsorbens und das Adsorptiv. Ein höherer K -Wert indiziert eine höhere Wirksamkeit einer Aktivkohle hinsichtlich der Entfernung eines Spurenstoffes und der Parameter n beschreibt die Krümmung der Isotherme, wobei ein kleiner n -Wert auf eine hohe Adsorbierbarkeit bei kleinen Konzentrationen des Stoffes hinweist.

Aufgrund der Konkurrenz zwischen dem Spurenstoff und dem organischen Material eines Wassers (NOM, natural organic matter) um die Adsorptionsplätze ist die Adsorptionskapazität für den Spurenstoff in natürlichen Wässern verringert. Die Adsorptionskapazität ist abhängig von der Adsorbierbarkeit und Konzentration des Spurenstoffes sowie von der Art und Adsorbierbarkeit des organischen Hintergrundmaterials (NOM) [Haist-Gulde, 1995]. Zur Beschreibung des NOM hinsichtlich der Adsorptionseigenschaften greift man auf die Adsorptionsanalyse zurück, bei der auf Basis der Adsorptionsisotherme des NOM unter Verwendung eines mathematischen Modells verschiedene Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit eingeteilt werden.

Zur Voraussage der Adsorption eines Spurenstoffes in Gegenwart von NOM (Gemischisotherme) gibt es verschiedene Modelle, die bei Worch [2007] und Worch [2010] zusammengestellt sind.

Die häufig für die Prognose von Gemischadsorptionsgleichgewichten verwendete Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) basiert auf den Einzelisothermen und Konzentrationen der Gemischkomponenten, in diesem Fall also des Einzelstoffes und der durch Adsorptionsanalyse festgelegten fiktiven Komponenten des NOM. Allerdings zeigten verschiedene Studien, dass die IAST den Konkurrenzeinfluss meist nicht genau beschreiben kann. Deshalb wurden weitere Modelle entwickelt, die die Gemischisotherme als Eingangsparemeter nutzen. Das Tracer-Modell [Burwig, 1995; Rabolt, 1998; Worch, 2010] nutzt die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse und die Gemischisotherme, um die Isothermenparameter des Spurenstoffes anzupassen. Die Konzentration und Isothermenparameter der NOM-Fraktionen unterschiedlicher Adsorbierbarkeit (Ergebnis der Adsorptionsanalyse) und die angepassten Isothermenparameter werden dann zur Beschreibung der Gemischadsorption verwendet. In einem weiteren Modellansatz, dem EBC-Modell, wird der mit dem Spurenstoff konkurrierende NOM-Anteil als eine hypothetische Komponente, die EBC (equivalent background compound), beschrieben [Najm, 1991a; Worch, 2010]. Zur Berechnung der Isothermenparameter der EBC werden die Einzelstoffisotherme und die Gemischisotherme des Spurenstoffes herangezogen. Zur Beschreibung der Gemischadsorption werden die Isothermenparameter von EBC und Spurenstoff verwendet.

Einen vereinfachten Modellansatz für Batch-Reaktoren, der auf dem EBC-Modell basiert, veröffentlichten Qi et al. [2007]. Alle genannten Modellansätze zur Beschreibung der Gemischadsorption können genutzt werden, um die benötigte Aktivkohlemenge zur Erreichung eines definierten Aufbereitungszieles, z. B. Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 %, zu berechnen.

2.3.2. Geruchsstoffentfernung mittels Adsorption

Die Adsorption von Geruchsstoffen an Pulver- oder Kornkohle hat sich in vielen Fällen als erfolgreiche Entfernungsmethode bewährt [Crozes, 1999; Srinivasan & Sorial, 2011]. Dabei ist der Einsatz von Pulveraktivkohle meist nicht so effektiv, aber kostengünstiger als der Einsatz von Kornkohle [Mallevalle & Bruchet, 1995].

Mit der Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels GAC beschäftigten sich Chen et al. [1997], Pirbazari et al. [1993], Ridal et al. [2001] und Drikas [2009]. Eine Untersuchung zur Langzeitstabilität von GAC-Filtern zur Geruchsstoffentfernung zeigte, dass nach einem Jahr Laufzeit noch 80 % Geosmin und 60 % 2-MIB entfernt wurden, die Effizienz aber nach zwei Jahren auf 50 % bzw. 20 % abfiel [Ridal, 2001]. Studien von Chudyk et al. [1979] und Chen et al. [1997] ergaben, dass die Art der Aktivkohle eine wichtige Rolle spielt und GAC auf Steinkohlebasis besser zur Adsorption von Geruchsstoffen geeignet ist als Aktivkohlen auf Torf-, Braunkohle oder Holzbasis. In Festbettadsorbern mit GAC spielt der biologische Abbau der Spurenstoffe eine wichtige Rolle, deshalb wird auch häufig die Bezeichnung biologische Aktivkohleadsorption (BAC) verwendet.

Geruchsintensive Substanzen lassen sich außerdem durch Adsorption an Pulveraktivkohle effizient eliminieren. Eine Studie von Crozes et al. [1999] ergab, dass mit einer PAC auf Holzbasis eine Vielzahl von Geruchsstoffen adsorbiert werden konnte, während Aktivkohlen auf Braun- und Steinkohlebasis nicht für die Entfernung algenbürtiger Geruchsstoffe und fischiger Gerüche geeignet sind. Die Adsorption von Geosmin und/oder 2-MIB an Pulveraktivkohle wurde von Lalezary-Craig et al. [1988], Newcombe et al. [1997], Knappe et al. [1998], Gillogly et al. [1999], Cook et al. [2001], Newcombe et al. [2002a, 2002b], Bruce et al. [2002], Jung et al. [2004] und Hepplewhite et al. [2004] untersucht. Es zeigte sich, dass Geosmin meist besser adsorbierbar ist als 2-MIB und dass die Adsorptionseffizienz von der Aktivkohleart, dem Gehalt an NOM und der Kontaktzeit abhängig ist [Cook, 2001]. Adsorption an Pulveraktivkohle ist derzeit das am häufigsten eingesetzte Verfahren zur Entfernung von saisonal auftretenden Geruchsstoffen [Srinivasan & Sorial, 2011] und auch das Wasserwerk Coschütz in Dresden, welches Wasser aus dem Talsperrenverbund Klingenberg / Lehmühle aufbereitet, setzt Pulveraktivkohle zur Entfernung von Geosmin und 2-MIB ein.

2.4. Ozonung und Peroxonprozess

2.4.1. *Theoretische Grundlagen*

Ozon (O_3) wurde erstmals 1893 in den Niederlanden zur Trinkwasseraufbereitung genutzt und ist auch heute noch ein häufig eingesetztes Desinfektions- und Oxidationsmittel. In Deutschland ist Ozon zur Desinfektion und Oxidation in der Trinkwasseraufbereitung zugelassen. Die maximale Zugabe beträgt 10 mg/L Ozon und als Richtwert wird eine Dosierung von 1 - 2 mg Ozon pro mg DOC angesehen [Gilbert, 2004]. Nach der Aufbereitung darf die Restkonzentration 0,05 mg/L nicht überschreiten.

Die Herstellung von Ozon erfolgt aus Sauerstoff und meist mittels stiller elektrischer Entladung. Alternative Methoden zur Ozonerzeugung sind elektrolytische Reaktionen oder die Bestrahlung im UV-Bereich [EPA Guidance manual, 1999], in jedem Fall muss die Erzeugung aufgrund der geringen Stabilität direkt am Einsatzort erfolgen.

Ozon ist mit einem Standardelektrodenpotential E_0 von 2,07 V [Gilbert, 2004] ein starkes Oxidationsmittel. Das in Wasser eingebrachte Ozon kann Wasserinhaltsstoffe durch direkte Oxidation umsetzen oder es zerfällt in einem Radikalkettenmechanismus, der auch zur Bildung von Hydroxylradikalen ($\bullet OH$, $E_0 = 2,33$ V, [Gilbert, 2004]) führt. Die reaktiven Spezies, die infolge des Ozonzerfalls gebildet werden, tragen durch indirekte Oxidation zum Spurenstoffabbau bei. Abbildung 1 stellt die Reaktionen von Ozon und den Radikalkettenmechanismus zusammenfassend dar. Oxidationsverfahren, bei denen Hydroxylradikale und andere hochreaktive Radikale entstehen, werden als erweiterte Oxidationsverfahren oder AOPs (Advanced Oxidation Processes) bezeichnet.

Im Vergleich zur indirekten Oxidation durch Hydroxylradikale verläuft die Oxidation durch Ozon für viele Wasserinhaltsstoffe langsamer wie eine Zusammenstellung von Reaktionskonstanten natürlicher und anthropogener Spurenstoffe mit Ozon und Hydroxylradikalen durch von Gunten et al. [2003a] zeigt. Zudem wird die indirekte Oxidation nicht von Temperatur oder pH-Wert beeinflusst, während die Umsetzung von Spurenstoffen mit Ozon bei steigender Temperatur und höherem pH-Wert schneller verläuft [Elovitz, 2000]. Die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Wasserinhaltsstoffen führt zur Bildung von Promotoren oder Inhibitoren der Radikalkettenreaktion. Zwischenprodukte, die weder die Umsetzung von Ozon beschleunigen noch zur Bildung von Radikalen beitragen, werden als Radikalfänger (Scavenger) bezeichnet. Wichtige Radikalfänger in natürlichen Wässern sind Carbonat und Hydrogencarbonat.

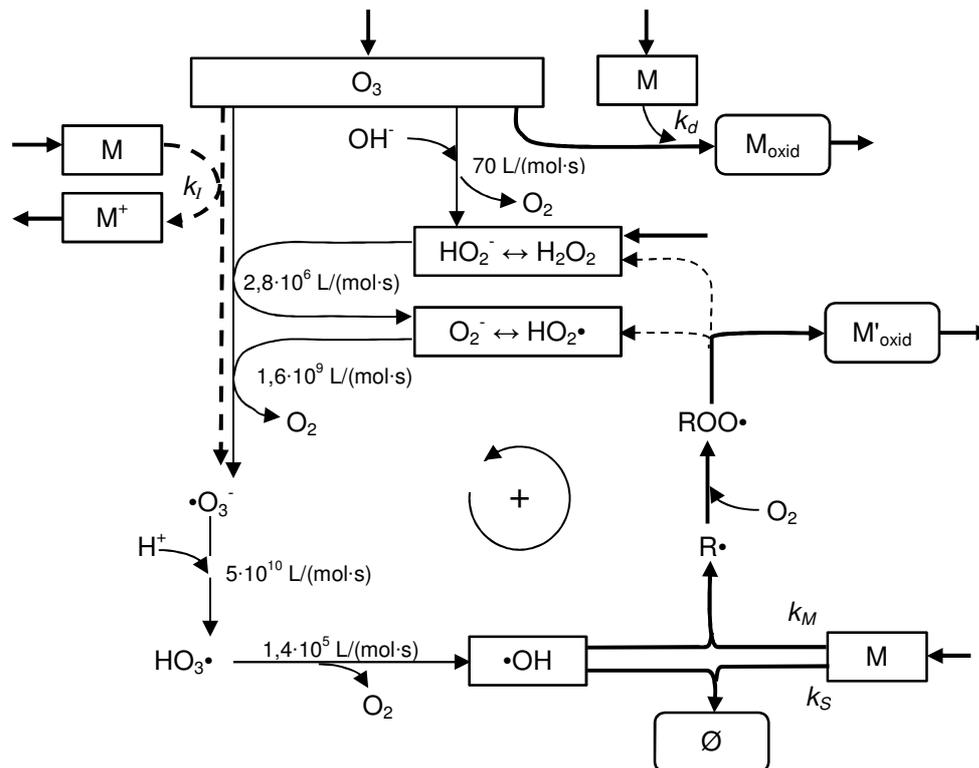


Abbildung 1: Reaktionsschema für gelöstes Ozon nach Hoigné [1998]

(M – Spurenstoff, k_d – Reaktionskonstante für direkte Oxidation, k_M – Reaktionskonstante für Promotor des Radikalkettenmechanismus, k_S – Reaktionskonstante für Inhibitor des Radikalkettenmechanismus).

Elovitz & von Gunten [1999] führten den Parameter R_{ct} ein, der das Verhältnis von Ozon- und Hydroxylradikalkonzentration in einem Wasser beschreibt. Die Konzentration an Hydroxylradikalen wird dabei indirekt über den Abbau eines Referenzstoffes bestimmt. Die Bildung von Hydroxylradikalen in ozonhaltigen Lösungen kann durch die Zugabe von Wasserstoffperoxid (H_2O_2) erhöht werden. Die Bildung von Hydroxylradikalen mit dem erweiterten Oxidationsverfahren O_3/H_2O_2 , dem sogenannten Peroxonprozess, untersuchten u. a. Rosenfeldt et al. [2006] näher.

Das wichtigste unerwünschte Nebenprodukt der Ozonung ist Bromat, welches beim Einsatz von Ozon in bromidhaltigen Wässern gebildet wird [von Gunten, 2003b].

2.4.2. Geruchsstoffentfernung mittels Ozonung

Die oxidative Wirkung von Ozon kann zur Bildung von Geruchsstoffen beitragen, beispielsweise entwickeln aliphatische und aromatische Aldehyde (> C-6) nach der Oxidation durch Ozon einen fruchtigen Orangengeruch. Viele Geruchsstoffe können aber auch durch direkte oder indirekte Reaktionen während der Ozonung abgebaut werden. Dabei spielen neben der Ozonkonzentration und der Kontaktzeit, die zusammen als ct -Wert angegeben werden, die Anwesenheit von Radikalfängern oder –promotoren sowie der pH-Wert eine wichtige Rolle [Mallevalle & Bruchet, 1995; Bruchet, 2004].

Der Einsatz von Ozon oder Peroxon vor der Desinfektion mit Chlor führt außerdem zu einer geringeren Bildung von geruchsintensiven Desinfektionsnebenprodukten [Ferguson, 1990]. Die Bestimmung der Reaktionskonstanten von Geruchsstoffen mit Ozon und Hydroxylradikalen durch Peter & von Gunten [2007] ergab, dass einige Geruchsstoffe (z. B. TCA, IPMP und β -Ionon) sehr schnell direkt durch Ozon oxidiert werden, während Geosmin und 2-MIB vergleichsweise langsam mit Ozon reagieren. Die Effizienz der Ozonung zur Entfernung von Geosmin und 2-MIB steigt mit Ozondosierate, pH-Wert und Temperatur sowie beim Zusatz von Wasserstoffperoxid, weil unter diesen Bedingungen mehr Hydroxylradikale gebildet werden [Westerhoff, 2006].

Die Ozonung von Geosmin und 2-MIB wurde u. a. von Glaze et al. [1990], Lalezary et al. [1986], Ferguson et al. [1990], Atasi et al. [1999], Acero et al. [2001], Ho et al. [2002], Jung et al. [2004], Westerhoff et al. [2006] und Peter et al. [2007] untersucht. Jung et al. [2004] zeigten, dass mit 3,8 mg/L Ozon und einer Kontaktzeit von 6,4 min die Ausgangskonzentration an Geosmin und 2-MIB um 85 % verringert wurde. In der Studie von Ho et al. [2002] wurde der Einfluss der Zusammensetzung des organischen Hintergrundes (NOM) auf die Ozonung näher betrachtet mit dem Ergebnis, dass hochmolekulare NOM-Fractionen (> 3000 g/mol) mit einer hohen spezifischen UV-Absorption (SSAK) eine höhere Ozonzehrung und daraus folgend eine höhere Hydroxylradikalbildung zeigen. In Gegenwart dieser aromatischen NOM-Fraktion wurde eine bessere Entfernung von Geosmin und 2-MIB erreicht [Ho, 2002].

Mit dem Peroxonprozess zur Entfernung von Geruchsstoffen beschäftigten sich Ferguson et al. [1990], Acero et al. [2001] und Park et al. [2006]. Park et al. [2006] erzielten bei höheren H_2O_2/O_3 -Verhältnissen die besten Ergebnisse hinsichtlich der Entfernung von Geosmin und 2-MIB.

2.5. UV-basierte Verfahren

2.5.1. *UV-Bestrahlung und direkte Photolyse*

Ultraviolett (UV)-Strahlung umfasst die Wellenlängen von 1 nm bis 380 nm. In diesem Bereich kann noch zwischen UV-A (380 - 315 nm), UV-B (315 - 280 nm), UV-C (280 - 200 nm), Vakuum-UV (VUV) (200 - 100 nm) und extremem UV (100 - 1 nm) unterschieden werden [Oppenländer, 2003]. Als Strahlungsquellen für die UV-Bestrahlung werden meist Quecksilberstrahler eingesetzt, dabei unterscheidet man zwischen Niederdruckstrahlern, die nahezu monochromatisch bei der Wellenlänge 254 nm (UV-C) emittieren, und Mitteldruckstrahlern mit einem breiten Emissionsbereich von UV-C bis Infrarot. Quecksilber-Niederdruckstrahler mit einem Innendruck von ca. 1 Pa haben eine Effizienz von 25 - 45 % im emittierten Wellenlängenbereich [Masschelein, 2002].

Wenn zur Umhüllung des Strahlers ein synthetisches Quarzglas mit hoher Reinheit (Suprasil-Quarzglas) eingesetzt wird, erhöht sich die Transparenz für kurzwelliges Licht und die Quecksilberfluoreszenz bei 185 nm (VUV) kann zusätzlich zur Bestrahlung genutzt werden. Die relative Effizienz dieser Emissionslinie liegt bei 8 - 10 % der Hauptemission von 254 nm [Masschelein, 2002; Oppenländer, 2003]. Im Folgenden werden diese Strahlungsquelle mit Emission bei 254 nm und 185 nm und die damit durchgeführten Versuche als ‚VUV‘ bezeichnet. Eine neuere Entwicklung, die vor allem für UV-basierte erweiterte Oxidationsverfahren eingesetzt wird, sind Xe-Excimer-Strahler, die bei 172 nm (VUV) emittieren [Oppenländer, 2003].

Für die Beschreibung von Bestrahlungsvorgängen sind die Größen Strahlungsleistung P , Bestrahlungsstärke E und Bestrahlung H von Bedeutung. Als Strahlungsleistung P (in W) wird die Emissionsleistung in einem bestimmten Spektralbereich bezeichnet. Für die Strahlungsleistung im mikrobiziden UV-C-Bereich wird häufig die Bezeichnung P_{UV-C} verwendet. Die Strahlungsleistung ist ein Teil der Nennleistung des Strahlers und kann mit Hilfe eines Sensors [DVGW Arbeitsblatt W 294] oder aktinometrisch bestimmt werden. Chemische Aktinometer sind Substanzen, die bei photochemischen Reaktionen unter definierten Reaktionsbedingungen (Wellenlängenbereich, Temperatur, Lösungsmittel etc.) bekannte Quantenausbeuten aufweisen [Oppenländer, 2003]. Einen Überblick über verschiedene Aktinometer und ihre Einsatzbereiche geben Kuhn et al. [2004]. Für die Wellenlänge 254 nm eignen sich die Aktinometer Kaliumferrioxalat (HATCHARD-PARKER-Aktinometer) [Hatchard & Parker, 1956], Kaliumperoxodisulfat [Mark, 1990] oder Kaliumiodid [Rahn, 1993] und für den VUV-Bereich kann Methanol als Aktinometer verwendet werden [Heit, 1998]. Die Aktinometrie liefert die Anzahl der absorbierten Photonen, die in die Strahlungsleistung P_{UV-C} oder die Bestrahlungsstärke E umgerechnet werden kann [Hoyer, 1992]. Die Bestrahlungsstärke E (in W/m^2) gibt an, welche Strahlungsleistung ein Flächenelement mit dem Flächeninhalt A empfängt.

$$E = \frac{P}{A} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Über den gesamten Bestrahlungsraum wird die mittlere Bestrahlungsstärke \bar{E} angegeben. Der Zeitabschnitt, in dem ein strömendes Volumenelement im Bestrahlungsraum der Bestrahlung ausgesetzt ist, wird als Bestrahlungszeit t_H bezeichnet. Aus der mittleren Bestrahlungsstärke und der Bestrahlungszeit ergibt sich die Bestrahlung H (in $W \cdot s/m^2$ oder J/m^2), auch bezeichnet als Raumbestrahlung oder Dosis.

$$H = \bar{E} \cdot t_H \quad (\text{Gl. 2.5})$$

Für den Einsatz der UV-Desinfektion schreibt die Liste der Aufbereitungsmstoffe und Desinfektionsverfahren nach TrinkwV 2001 § 11 eine Bestrahlung H von $400 J/m^2$ im mikrobizid wirkenden Bereich von 240 – 290 nm vor.

Neben der Desinfektion können UV-Verfahren in der Wasseraufbereitung ebenso zur Schadstoffentfernung eingesetzt werden. Die Entfernung von Schadstoffen beruht entweder auf der direkten Photolyse des Stoffes oder photoinitierten Reaktionen. Die Wirksamkeit der direkten Photolyse ist abhängig von der Fähigkeit des Stoffes, die emittierte Wellenlänge zu absorbieren. Die Absorption der Strahlung erfolgt nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz¹: (Gl. 2.6) und kann mit Hilfe des Absorptionsspektrums $A_{10} = f(\lambda)$ graphisch dargestellt werden.

$$A_{10} = \log\left(\frac{P_{\lambda}^0}{P_{\lambda}}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l = \alpha \cdot l \quad \text{bzw.} \quad P_{\lambda} = P_{\lambda}^0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot l} = P_{\lambda}^0 \cdot 10^{-\alpha \cdot l} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

mit: P_{λ} – Intensität der transmittierten Strahlung,
 P_{λ}^0 – Intensität der emittierten Strahlung,
 ε – molarer (dekadischer) Absorptionskoeffizient,
 α – (dekadischer) Absorptionskoeffizient, c – Konzentration, l – Schichtdicke

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor der direkten Photolyse ist die Quantenausbeute Φ_{λ} , die das Verhältnis der Anzahl der absorbierten Photonen und einem daraus folgenden Ereignis, z. B. der Dissoziation des Moleküls (Photolyse), beschreibt [Parsons, 2004; Oppenländer, 2003]:

$$\Phi_{\lambda} = \frac{\text{Anzahl der umgewandelten Moleküle [mol]}}{\text{Anzahl der absorbierten Photonen [mol]}} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

2.5.2. Photoinitierte Oxidation

Bei photoinitierten Oxidationen absorbiert ein zugesetztes Oxidationsmittel (a-Ox, z. B. H_2O_2 , O_3) oder im Fall der VUV-Bestrahlung Wasser selbst die Strahlung und wird in einen angeregten Zustand (a-Ox*) überführt. Eine daraus resultierende Bindungsspaltung führt zur Bildung primärer reaktiver Spezies (Ox•), meist Hydroxylradikale. Eine Vielzahl organischer Substanzen (M) reagiert mit nahezu diffusionskontrollierten Reaktionskonstanten von ca. $10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ mit Hydroxylradikalen [von Sonntag, 1993]. Hydroxylradikale reagieren vor allem mit C=C Doppelbindungen und durch Abstraktion C-gebundener H-Atome und weisen aufgrund ihrer hohen Reaktivität nur eine kurze Lebensdauer auf [Oppenländer, 2003]. In Gegenwart von Sauerstoff führt der initiierte Radikalkettenmechanismus vor allem zur Bildung von Peroxylradikalen und letztendlich zur Mineralisierung des Substrates [von Sonntag, 1993]. Eine schematische Darstellung der photoinitierten Oxidationsprozesse zeigt Abbildung 2. Zu den photoinitierten Oxidationsverfahren zählen die Kombinationen UV/ O_3 , UV/ H_2O_2 sowie die VUV-Bestrahlung, die im Folgenden näher erläutert werden.

¹ Gl. 2.6 gilt in der wässrigen Phase.

In der Gasphase lautet das LAMBERT-BEER'sche Gesetz: $\ln(P_{\lambda}^0/P_{\lambda}) = \alpha_{\lambda} \cdot p \cdot l$,
mit α – Absorptionskoeffizient [$1/(\text{cm} \cdot \text{bar})$], p – Partialdruck [Bolton, 1994]

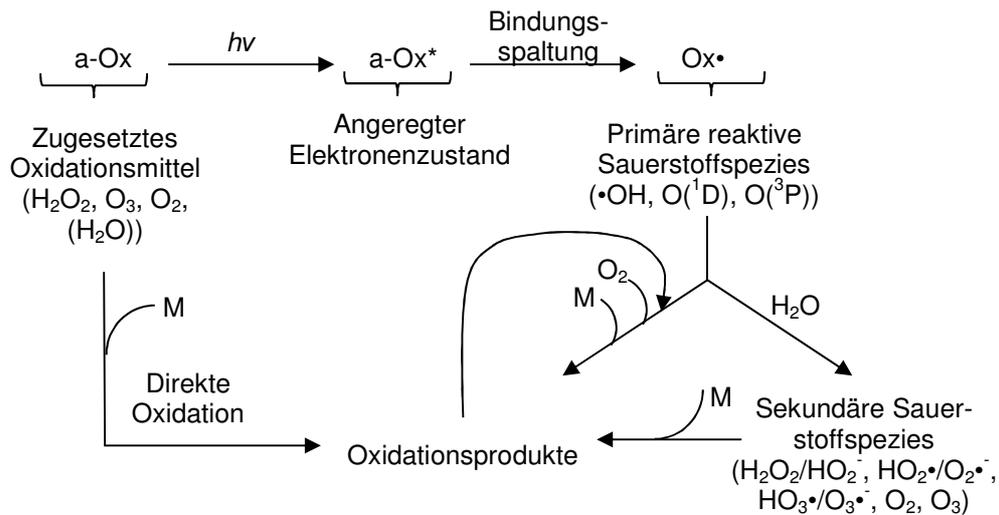


Abbildung 2: Photoinitierte Oxidation nach Oppenländer [2003].

Die photoinitierte Oxidation mittels UV/H₂O₂ basiert auf der Dissoziation von Wasserstoffperoxid bei UV-Bestrahlung und der Bildung von Hydroxylradikalen [Legrini, 1993; Oppenländer, 2003]:



Nach dem Mechanismus von HABER & WEISS setzt sich die Radikalkettenreaktion wie folgt fort [Oppenländer, 2003; Luňák & Sedlák, 1992]:



Der Abbruch der Kettenreaktion erfolgt meist über folgende Reaktionen [Oppenländer, 2003; Luňák & Sedlák, 1992]:



Die Quantenausbeute für die Photolyse von Wasserstoffperoxid und die Initiierung des Radikalkettenmechanismus liegt bei ca. 1,00 [Glaze, 1995; Bolton & Cater, 1994; Oppenländer, 2003]. In wässrigen Lösungen, wo die gebildeten Radikale innerhalb des Lösungsmittelkäfigs wieder rekombinieren können, ist die Quantenausbeute für die Erzeugung von Hydroxylradikalen mittels UV/H₂O₂ $\Phi(+\bullet\text{OH}) = 0,5$ [Glaze, 1995; Bolton & Cater, 1994; Oppenländer, 2003]. Der Einsatz von Wasserstoffperoxid in der Wasseraufbereitung ist unproblematisch, da es kommerziell erhältlich, stabil und gut löslich ist, und nur mit geringen Investitionskosten verbunden. Allerdings ist die molare Absorption bei 254 nm mit $\epsilon = 18,6 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ nur gering [Oppenländer, 2003; Andreozzi, 1999] und nach der Aufbereitung verbleibende Restkonzentrationen müssen aus dem Wasser entfernt werden [Linden, 2002]. Gemäß TrinkwV 2001 dürfen Konzentrationen bis 17 mg/L Wasserstoffperoxid zur Oxidation eingesetzt werden und die Restkonzentration nach der Aufbereitung sollte unter 0,1 mg/L liegen.

Die Erzeugung von Hydroxylradikalen mittels UV/O₃ kann stöchiometrisch wie folgt zusammengefasst werden [von Sonntag, 1993; Legrini, 1993]:

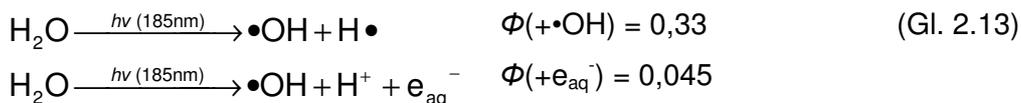


Der molare Absorptionskoeffizient von Ozon bei 254 nm ist mit $\epsilon = 3600 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ [Andreozzi, 1999] vergleichsweise hoch und trägt dazu bei, dass nur geringe Restkonzentrationen an Ozon in Lösung bleiben. Die Photolyse von Ozon in der wässrigen Phase hat eine Quantenausbeute von 0,61 [Oppenländer, 2003] und führt zunächst zur Bildung von Sauerstoff und einem angeregten Sauerstoffatom (Gl. 2.12). Das angeregte Sauerstoffatom reagiert weiter mit Wasser. In der Gasphase erzeugt diese Reaktion zwei Hydroxylradikale, während sich in der flüssigen Phase Wasserstoffperoxid bildet [von Sonntag, 1993]. Das gebildete Wasserstoffperoxid wird photolytisch gespalten (Gl. 2.8) oder reagiert mit Ozon (Gl. 2.12).



Im Vergleich zu Wasserstoffperoxid entstehen bei der Zugabe von Ozon hohe Investitions- und Betriebskosten für die Herstellung von Ozon (siehe Abschnitt 2.4). Zudem weist Ozon nur eine geringe Wasserlöslichkeit auf und kann zur Bildung von Bromat in bromidhaltigen Wässern führen (siehe Abschnitt 2.6.3).

Die photoinitierte Oxidation bei VUV-Bestrahlung beruht auf der Photolyse von Wasser bei Bestrahlung mit Wellenlängen unter 190 nm, die zur Bildung von Hydroxylradikalen, Wasserstoffatomen und solvatisierten Elektronen führt (Gl. 2.13) [Gonzalez & Braun, 1995; Gonzalez, 2004; Oppenländer, 2003]. Beim Einsatz von VUV-Strahlung entstehen erweiterte Oxidationsbedingungen ohne Chemikalieneinsatz [Legrini, 1993].



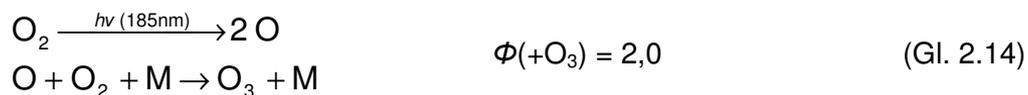
Wasser weist bei 185 nm einen Absorptionskoeffizienten von $\alpha = 1,8 \text{ 1}/\text{cm}$ auf [Weeks, 1963], dies entspricht einem molaren Absorptionskoeffizienten² von $\epsilon = 0,032 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$. Nach dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz (Gl. 2.6) ergibt sich die Schichtdicke, innerhalb der 90 % der Strahlung absorbiert werden, zu $l = 5,5 \text{ mm}$ [Han, 2004]. Lopez et al. [2000] geben sogar an, dass die Strahlung bei 185 nm innerhalb von 300 μm vollständig absorbiert wird. Infolge der starken Reduzierung der Strahlungsintensität innerhalb eines geringen Lichtweges, findet die Hydroxylradikalbildung nur innerhalb einer dünnen Schicht um das Tauchrohr herum statt [Oppenländer, 2003].

² bei $c(\text{H}_2\text{O})=55,49 \text{ mol}/\text{L}$ (Dichte: 1 kg/L)

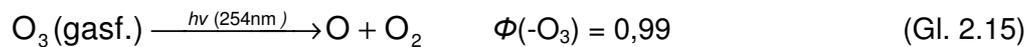
Diese Filmbildung wirkt sich durch die inhomogene Verteilung der gebildeten Radikale negativ auf die Leistungsfähigkeit des Systems aus und die mittlere Bestrahlungsstärke im gesamten Bestrahlungsreaktor kann nur bei vollständiger Durchmischung erreicht werden. Deshalb wird für die VUV-Bestrahlung der Einsatz von Dünnfilm-Reaktoren empfohlen [von Sonntag, 1993].

2.5.3. Ozongenerierung mittels VUV

In der Gasphase kann der Quecksilber-Niederdruckstrahler mit Emission bei 254 und 185 nm zur Erzeugung von Ozon eingesetzt werden [Dohan & Masschelein, 1987; Oppenländer, 2003]. Die emittierte VUV-Strahlung wird von Sauerstoff absorbiert ($\epsilon = 10 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$) [von Sonntag, 1993] und führt zur Photolyse des Moleküls (Gl. 2.14). Durch die Reaktion eines der gebildeten Sauerstoffatome mit einem weiteren Sauerstoffmolekül entsteht Ozon, wobei zur Aufnahme der überschüssigen kinetischen Energie ein weiteres Molekül M zugegen sein muss [Bolton & Denkewicz, 2007; Oppenländer, 2003].



Bei gleichzeitiger Emission von UV-Strahlung bei 254 nm erfolgt neben der Generierung von Ozon auch dessen Photolyse [Bolton & Denkewicz, 2007; Oppenländer, 2003].



Aufgrund der höheren Intensität der Strahlung bei 254 nm bei Nutzung eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers ist die generierte Ozonmenge gering [Oppenländer, 2003].

2.5.4. UV-System mit interner Ozongenerierung

Die Bestrahlung der wässrigen Phase (im UV- und VUV-Bereich) und die Generierung von Ozon (mittels VUV) in der Gasphase können in einem UV-Reaktor kombiniert werden (Abbildung 3). Die Emission des Quecksilber-Niederdruckstrahlers (VUV-Strahler) bei 254 und 185 nm ermöglicht Bestrahlung und Ozongenerierung mit nur einer Strahlungsquelle ohne zusätzlichen Ozongenerator oder Chemikalienzusatz. Ein Luft- oder Sauerstoffstrom wird über den VUV-Strahler geleitet und somit mit Ozon angereichert. Diese Ozongenerierung findet innerhalb des Tauchrohres, welches Strahler und wässrige Phase voneinander trennt, statt. Das ozonangereicherte Gas wird dann in die wässrige Phase eingeleitet, welche zusätzlich im UV- oder UV/VUV-Bereich bestrahlt wird. Der Wellenlängenbereich der Bestrahlung ist vom Material des Tauchrohres abhängig. Bei Verwendung von Suprasil-Quarzglas kann neben der Wellenlänge 254 nm auch der VUV-Bereich zur Bestrahlung genutzt werden. Durch die Zugabe von Ozon in die wässrige Phase kann die Bildung von Hydroxylradikalen und damit die Oxidationsleistung erhöht werden.

Eine schematische Darstellung eines UV-Reaktors mit interner Ozongenerierung unter Verwendung eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers als Strahlungsquelle zeigt Abbildung 3.

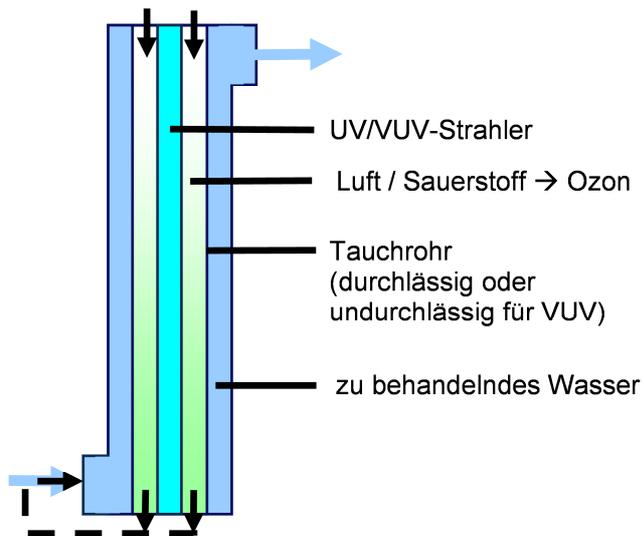


Abbildung 3: Schematische Darstellung des UV-Reaktors mit interner Ozonerzeugung.

Die Kombinationen UV/O₃ und VUV/O₃ können durch die Nutzung eines Strahlers für Ozongenerierung und Bestrahlung effizienter gestaltet werden. UV-Systeme mit interner Ozongenerierung wurden bereits mehrfach beschrieben und angewendet. Bolton & Denkwicz [2007] veröffentlichten Untersuchungen zum kombinierten Einsatz von UV und Ozon, das über einen Strahler erzeugt wurde, für die Desinfektion. Die Fa. Wapure International vertreibt in Deutschland ein UV-System mit interner Ozongenerierung für die Wasseraufbereitung, vorwiegend für Koiteiche [Infomaterial UVOX]. Eine UV-Anlage mit interner Ozongenerierung und einem elektrodenlosen Strahler ist im Europäischen Patent EP1394118 der UMEX GmbH Dresden und des Instituts für Wasserchemie der TU Dresden beschrieben und eine ähnliche UV-Anlage mit einem Xe-Excimer-Strahler als Strahlungsquelle entwickelten Hashem et al. [1997].

2.5.5. Geruchsstoffentfernung mittels UV-basierter Verfahren

UV-basierte Verfahren können zum einen direkt zum Geruchsstoffabbau beitragen und zum anderen die Gesamtfracht an organischem Material, aus dem Geruchsstoffe gebildet werden, verringern. Untersuchungen zur Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels UV-Strahlung zeigten, dass die Bestrahlung mit UV bei 254 nm nicht zu einer effektiven Umsetzung der Geruchsstoffe führt [Rosenfeldt, 2005; Modifi, 2002; Royce, 2005]. Die Bildung von Hydroxylradikalen durch Zugabe eines Oxidationsmittels kann die Abbauleistung erheblich steigern. Collivignarelli & Sorlini [2004] untersuchten den Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV/Ozon. Während mit 2 - 3 mg/L Ozon und einer Kontaktzeit von 2 - 3 min die Ausgangskonzentration nur um 50 % verringert wurde, konnte bei zusätzlicher UV-Bestrahlung (5.000 - 6.000 J/m²) die Ausgangskonzentration um 90 % reduziert werden.

Rosenfeldt et al. [2005] erreichten mit 7,2 mg/L Wasserstoffperoxid und einer UV-Bestrahlung von 10.000 J/m² eine Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration von über 70 %. Royce et al. [2005] zeigten, dass mittels UV/H₂O₂ eine Geruchsstoffentfernung und gleichzeitige Desinfektion möglich ist. Die Firma Trojan Technologie vertreibt das Trojan UV Swift™ ECT (Environmental Contaminant Treatment) zur Desinfektion und Entfernung von Geosmin, 2-MIB und Cyanotoxinen. Das System basiert auf einer UV-Desinfektion, bei der beim saisonalen Auftreten von biogenen Geruchsstoffen oder Toxinen, zusätzliche Strahler zugeschaltet werden können und H₂O₂ dosiert wird [Infomaterial Trojan Technologies]. Zum Abbau von Geruchsstoffen mittels VUV-Bestrahlung wurden nur in Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit Untersuchungen veröffentlicht.

2.6. Desinfektion und Nebenproduktbildung

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Wasseraufbereitungsverfahren wurden neben ihrem Potential zur Geruchsstoffentfernung auch hinsichtlich weiterer Vor- und Nachteile untersucht, auf die in diesem Abschnitt näher eingegangen wird.

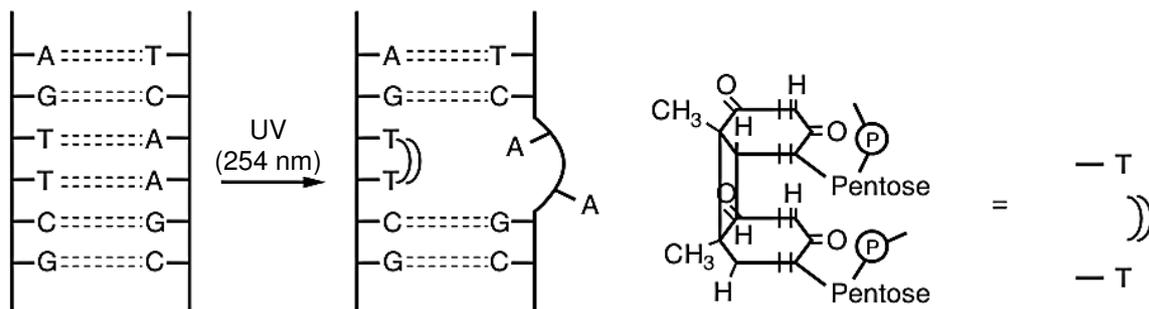
2.6.1. *Desinfektion*

Ozon und UV-Bestrahlung haben eine keimtötende Wirkung, so dass beim Einsatz dieser Verfahren neben der Oxidation von Spurenschadstoffen die gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers erreicht wird.

Mit Ozon kann eine Desinfektion des Rohwassers mit geringeren Konzentrationen und Kontaktzeiten erreicht werden als mit Chlor oder Chlordioxid. Die Desinfektionsleistung von Ozon beruht unter anderem auf einem oxidativen Angriff auf die Zellmembran von Bakterien und den Capsid von Viren. Der Einsatz von Ozon als Desinfektionsmittel hat den Vorteil, dass keine halogenierten Desinfektionsnebenprodukte gebildet werden und nur die Bildung von Bromat (siehe Abschnitt 2.6.3) überwacht werden muss. Allerdings bietet Ozon kein Wirkungsdepot im Verteilungsnetz und zum Schutz vor Wiederverkeimung sollte deshalb ein Sekundärdesinfektionsmittel eingesetzt werden [EPA Guidance Manual, 1999]. Von Gunten [2003b] fasst die Geschwindigkeitskonstanten für die Inaktivierung von sechs pathogenen Mikroorganismen zusammen. Diese liegen im Bereich von 130 1/(mg·min) für *E. coli* bis 0,84 1/(mg·min) für *Cryptosporidium parvum* Oocyten.

UV-Strahlung (im UV-C-Bereich) wird seit Beginn des 20. Jahrhundert zur Desinfektion von Wasser eingesetzt. Die Wirkungsweise ist in Abbildung 4 schematisch dargestellt. Die Nukleinsäuren der DNA weisen um 254 nm ein Absorptionsmaximum auf und Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich führt zu einer Dimerisierung der Nukleinsäuren (Abbildung 4, Beispiel Thymin-Dimer), die den Verlust der Reproduktionsfähigkeit der Zellen zur Folge hat.

Die Inaktivierung mittels UV ist unabhängig von pH-Wert, Temperatur, Alkalinität oder DOC-Konzentration und die Bildung von Desinfektionsnebenprodukten ist minimal [EPA Guidance Manual, 1999]. Allerdings kann die Inaktivierung durch die Prozesse der Photo- und Dunkelreaktivierung wieder rückgängig gemacht werden. Bei der Photoreaktivierung werden die gebildeten Dimere mit Hilfe des Enzyms Photolyase, welches Energie über die Absorption längerwelligeren Lichts gewinnt, wieder gespalten, während bei der Dunkelreaktivierung die defekten DNA-Abschnitte ohne ein photoaktives Enzym ersetzt werden [Schlegel, 2007] (Abbildung 4). Beide Reaktivierungsmechanismen führen dazu, dass die UV-Desinfektion keine langfristige Keimreduzierung garantiert [EPA Guidance manual, 1999].



Inaktivierung durch Dimerisierung

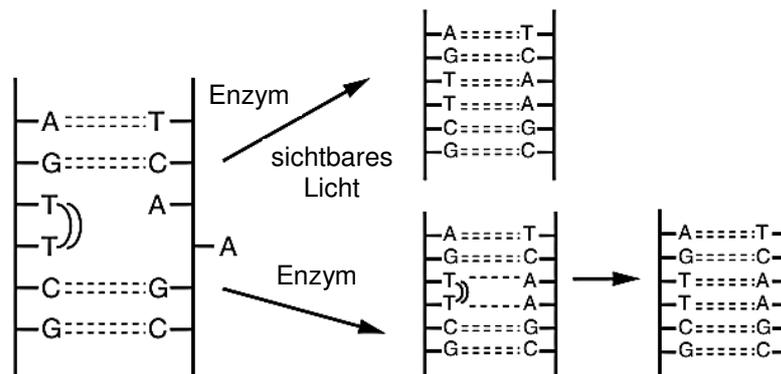


Photo- und Dunkelreaktivierung

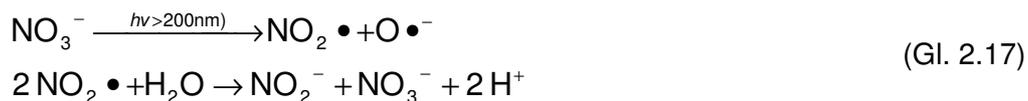
Abbildung 4: Schematische Darstellung von UV-Desinfektion und Reaktivierungsmechanismen nach Masschelein [2002].

In Deutschland darf UV-Bestrahlung im Bereich von 240 – 290 nm gemäß der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren nach TrinkwV 2001 § 11 zur Desinfektion eingesetzt werden, allerdings muss die Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität im Verteilungsnetz gewährleistet werden. Zusätzlich ist festgelegt, dass das Desinfektionspotential von UV-Anlagen mindestens einer mikrobizid wirkenden Bestrahlung H von 400 J/m^2 entsprechen muss [DVGW Arbeitsblatt W 294]. Eine Bestrahlung von 400 J/m^2 ist ausreichend zur Inaktivierung von *E. coli* und weiteren Bakterien sowie Viren um mehrere log-Stufen. Für die Inaktivierung von *Cryptosporidium parvum* Oocyten sind höhere Bestrahlungen von 80.000 J/m^2 für eine Inaktivierung um 2 log-Stufen notwendig [EPA Guidance Manual, 1999].

2.6.2. Nebenproduktbildung: Nitrit

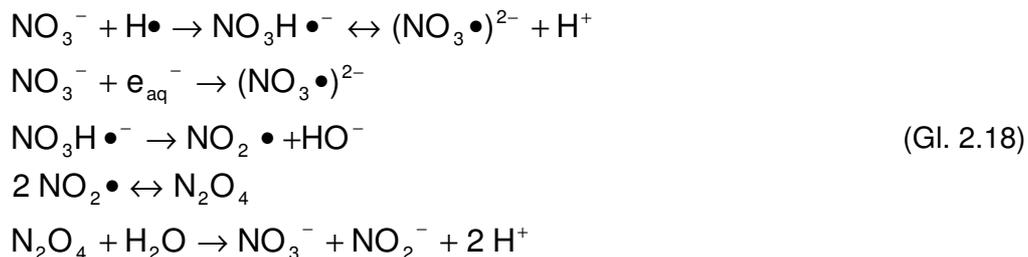
Ein wichtiges Nebenprodukt, welches beim Einsatz von UV-basierten Verfahren beachtet werden muss, ist Nitrit. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 2001 liegt bei 0,5 mg/L Nitrit und am Ausgang des Wasserwerkes dürfen 0,1 mg/L nicht überschritten werden.

Nitrit wird durch die Photolyse von Nitrat bei Wellenlängen über 200 nm und anschließende Radikal-Radikal-Reaktionen gebildet (Gl. 2.17) [Thomson, 2004]. Ein ausführliches Reaktionsschema wird bei Mack & Bolton [1999] und Mark et al. [1996] gegeben.



Infolge des geringen molaren Absorptionskoeffizienten von Nitrat von $\epsilon = 4 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ bei 254 nm [Oppenländer, 2003] erfolgt die Umsetzung von Nitrat zu Nitrit vergleichsweise langsam.

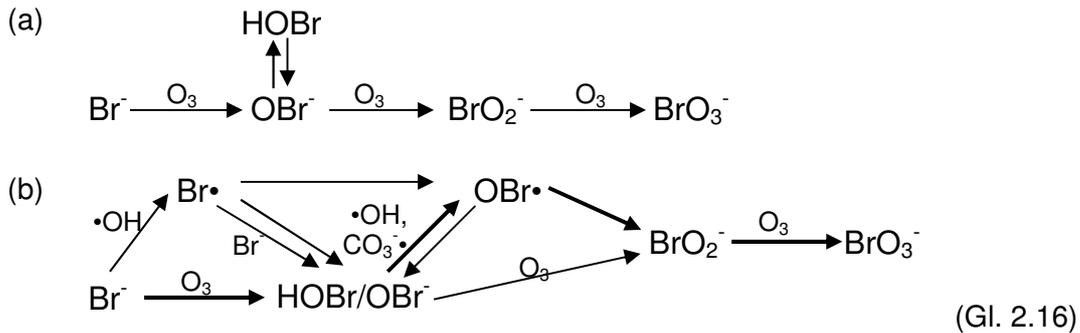
Bei der VUV-Bestrahlung entsteht Nitrit durch Reaktion von Nitrat mit solvatisierten Elektronen und Wasserstoffatomen, die bei der Photolyse von Wasser gebildet werden (Gl. 2.18) [Gonzalez & Braun, 1995].



Die Bildungsrate von Nitrit ist stark abhängig von Sauerstoffgehalt und Temperatur, da solvatisierte Elektronen und Wasserstoffatome schnell mit Sauerstoff reagieren. Nach Gonzalez & Braun [1996] erreicht die Nitritkonzentration in Gegenwart von NOM maximal 10 % der Nitratkonzentration, wobei gleichzeitig ein Abbau organischer Substanz erfolgt.

2.6.3. Nebenproduktbildung: Bromat

Beim Einsatz von Ozon in bromidhaltigen Wässern muss auf die Bildung von Bromat geachtet werden [von Gunten, 2003b]. Bromat wird als krebserregend eingestuft und der Grenzwert von U.S. EPA, Europäischer Union und deutscher Trinkwasserverordnung liegt bei 10 $\mu\text{g}/\text{L}$. Die Entstehung von Bromat aus Bromid erfolgt auf zwei Wegen (Gl. 2.16): (a) durch eine direkte Oxidation mit Ozon und (b) durch Oxidation mit Ozon und Hydroxylradikalen in Kombination [Ratpukdi, 2011].



2.6.4. Nebenproduktbildung: Chlorit, Chlorat und Perchlorat

Die Oxidation von Chlorid durch Hydroxylradikale erfolgt analog zur Umsetzung von Bromid [von Gunten, 2003b]. Chlorid wird zu hypochloriger Säure/Hypochlorit (ClOH/ClO^-) und weiter über Chlorit (ClO_2^-) zu Chlorat (ClO_3^-) und Perchlorat (HClO_4) oxidiert. Die Bildung von Chlorit, Chlorat und Perchlorat ist vor allem aus der elektrolytischen Herstellung von Chlorspezies, z. B. mittels Diamantelektroden, bekannt [Bergmann & Rollin, 2007]. Nach von Gunten [2003b] kann die Umsetzung von Chlorid durch Hydroxylradikale im Trinkwasserbereich meist vernachlässigt werden, weil die Oxidation von Chlorid zu Hypochlorit eine sehr schnelle Rückreaktion aufweist, die dazu führt, dass nur sehr geringe Hypochloritkonzentrationen erreicht werden. Chlorit hat einen Grenzwert von 0,2 mg/L [TrinkwV, 2001] und Chlorat sowie Perchlorat sind in Deutschland noch nicht reguliert. In der Schweiz gibt es für Chlorat einen Grenzwert von 0,2 mg/L [von Gunten, 2003b] und derzeit wird in Kalifornien über einen Richtwert für Perchlorat von 0,01 mg/L diskutiert.

2.6.5. DOC-Abbau

Die in natürlichen Wässern vorkommenden organischen Kohlenstoffverbindungen werden als NOM bezeichnet und können mit Hilfe des Summenparameters DOC (dissolved organic carbon) quantifiziert werden. Der Gehalt an NOM beeinflusst die meisten Abbauprozesse, z. B. durch Konkurrenzadsorption oder das Abfangen von Radikalen, und ist zudem die Ausgangssubstanz für Desinfektionsnebenprodukte und eine potentielle Energiequelle für Mikroorganismen [Buchanan, 2006]. Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Reduzierung der NOM-Konzentration ein wichtiges Ziel der Trinkwasseraufbereitung.

3. Material und Methoden

3.1. Gewässerparameter

DOC

Der gelöste organische Kohlenstoff (DOC, dissolved organic carbon) wurde nach DIN 1484 als NPOC (non-purgable organic carbon) an einem Shimadzu TOC-5000 gemessen.

SAK, Transmission, SSAK

Der spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bei 254 nm wurde nach DIN 38404–3 mit einem Spektrophotometer (UV VIS Spekol von Zeiss, UV-1800 von Shimadzu) in einer 5 cm-Küvette bestimmt und auf die Absorption pro m umgerechnet. Zwischen SAK und Transmission T (in %) einer Lösung besteht folgender Zusammenhang:

$$SAK = \frac{-\log\left(\frac{T}{100}\right)}{0,01} \quad (\text{Gl. 3.1})$$

Bezieht man den SAK (in 1/m) auf den DOC-Gehalt der Lösung (in mg/L) ergibt sich der spezifische spektrale Absorptionskoeffizient (SSAK).

LC/OCD

Mit der LC/OCD (liquid chromatographie/organic carbon detection) kann eine qualitative Beschreibung des NOM erfolgen. Die LC/OCD-Chromatogramme wurden am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung der Technischen Universität Hamburg-Harburg sowie an der Professur Wasserversorgung des Instituts für Siedlungs- und Industrieressourcenwirtschaft der TU Dresden aufgenommen. Das Verfahren wurde wie bei Osterwald [2009] und Huber et al. [2011] beschrieben angewandt. Die organischen Wasserinhaltsstoffe werden in einer Toyopearl HW-50S Säule (Tosoh Biosep) getrennt und nach Oxidation durch UV-Bestrahlung bei 185 nm (GÄNTZEL-Dünnschicht-Reaktor) wird das gebildete Kohlendioxid mittels Infrarotdetektor erfasst. Der gelchromatographisch erfassbare Anteil des DOC wird in fünf Fraktionen (mit steigender Retentionszeit) unterteilt: Biopolymere, Huminstoffe, Huminstoffhydrolysate (sog. Building Blocks), niedermolekulare Säuren sowie niedermolekulare Neutralstoffe [Huber & Frimmel, 1996; Huber, 2011].

Anionen

Die Anionen Chlorid, Nitrat, Nitrit und Sulfat wurden nach DIN EN ISO 10304–1 mittels Ionenchromatographie an einem Dionex DX-100 mit der Säule AS12 (Dionex) bestimmt. Der verwendete Eluent bestand aus 1,8 mmol/L Na_2CO_3 und 0,8 mmol/L NaHCO_3 und wurde mit einer Flussrate von 1,5 mL/min betrieben.

Die Analyse von Bromid und Bromat erfolgte beim DVGW-Technologiezentrum Wasser, Außenstelle Dresden mittels Ionenchromatographie nach DIN EN ISO 10304-4. Die Bestimmungsgrenze für beide Ionen lag bei 0,1 µg/L.

Säurekapazität

Die Säurekapazität bis pH = 4,3 ($K_{S4,3}$) wurde in Anlehnung an DIN 38409-7 durch die Bestimmung des Farbumschlages von Methylorange bei Titration mit 0,1 mol/L HCl ermittelt. In den untersuchten Wässern (siehe Abschnitt 3.2) kann die Säurekapazität der Konzentration an Hydrogencarbonat (in mmol/L) gleichgesetzt werden.

Leitfähigkeit und pH-Wert

Leitfähigkeit und pH-Wert wurden mit dem Universalmeßgerät Multiline P4 von WTW und den Elektroden Sentix 61 (pH-Wert) und TetraCon 325 (Leitfähigkeit) gemessen.

3.2. Verwendete Wässer

Die Versuche zum Abbau der Geruchsstoffe wurden in Reinstwasser (Millipore-Anlage, Stufe II), Leitungswasser, Wasser aus dem Wasserwerk (WW) Coschütz nach Flockungsmittelzugabe sowie Wasser aus den Talsperren (TS) Klingenberg und Cranzahl³ durchgeführt. Die wichtigsten wasserchemischen Parameter wurden regelmäßig bestimmt und die mittleren Messwerte für den Untersuchungszeitraum sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: Im Beprobungszeitraum gemessene Wasserparameter.

*Orientierungswert, n. n. - nicht nachweisbar; n. b. - nicht bestimmt

	DOC mg/L	SAK 1/m	SSAK	T(1cm) %	pH	Leitfähigkeit µS/cm
Reinstwasser	0,1*	0	n. b.	100	5,6	n. n.
Leitungswasser	1,7±0,1	2,7	1,6	94	8,0	n. b.
WW Coschütz	1,9	3,4	1,8	92	6,7	163
TS Klingenberg	3,0±0,3	6,7±1,1	2,2±0,3	86±2	6,9±0,4	147±5
TS Saldenbach	3,6±0,5	8,0±1,2	2,2±0,3	83±2	7,6±0,8	228±12
TS Cranzahl	3,3±0,4	8,3±1,1	2,5±0,3	83±2	6,9±0,3	94±4

Tabelle 3 (Fortsetzung)

	HCO ₃ ⁻ mmol/L	Cl ⁻ mg/L	NO ₃ ⁻ mg/L	SO ₄ ²⁻ mg/L
Reinstwasser	n. n.	n. n.	n. n.	n. n.
Leitungswasser	1,5±0,03	9,9	14,1	32,2
WW Coschütz	0,25	9,3	10,5	31,7
TS Klingenberg	0,31±0,03	9,5±0,8	10,5±1,1	24,1±1,1
TS Saldenbach	0,47±0,05	17,4±1,4	15,7±2,0	36,7±3,0
TS Cranzahl	0,30±0,04	2,4±0,3	2,8±0,3	20,4±0,6

³ Im Untersuchungszeitraum 2007 - 2009 wurde vor allem Wasser aus der TS Klingenberg für die Versuche verwendet. Nach Ablassen der TS Klingenberg zur Instandsetzung der Sperrmauer, wurden die Versuche in Wasser aus der TS Cranzahl durchgeführt.

Die Trinkwassertalsperren Cranzahl, Klingenberg und Saidenbach wurden für die Untersuchungen zum Vorkommen biogener Geruchsstoffe ausgewählt, weil in diesen Talsperren bereits wiederholt das Vorkommen von Geruchstoffen festgestellt wurde. Eine Charakterisierung der Trinkwassertalsperren gibt Anhang A.1. Die Talsperre Klingenberg besitzt eine besondere Bedeutung für die Trinkwasserversorgung der Stadt Dresden. Das Wasserwerk Dresden Coschütz bereitet täglich 50-60.000 m³ Wasser aus den Talsperren Klingenberg und Lehmühle auf. Die Trinkwasseraufbereitung im WW Coschütz beinhaltet folgende Verfahrensschritte: Flockung mit Aluminiumsulfat, Flockungsfiltration über Schnellfilter, Aufhärtung und Desinfektion mit Chlordioxid. Beim Auftreten von Geruchsstoffen im Rohwasser erfolgt nach der Zugabe des Flockungsmittels die Zudosierung von Pulveraktivkohle.

3.3. Geruchsstoffanalytik

Die Geruchsstoffe wurden mittels Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) bestimmt und zur Probenvorbereitung wurden Flüssig-Flüssig-Extraktion (LLE) und Festphasenmikroextraktion (SPME) etabliert.

Die verwendeten Geruchsstoffstandards (Tabelle 4) wurden teilweise als Lösung in Methanol (MeOH) geliefert oder die Feststoffe wurden mit Methanol oder Methanol/Wasser (1:1) gelöst. Die weiteren Stammlösungen wurden mit Reinstwasser angesetzt.

Tabelle 4: Untersuchte Geruchsstoffe und interne Standards.

Geruchsstoff	Hersteller
(+/-)-Geosmin	Supelco (100 µg/mL, MeOH)
2-MIB	Supelco (100 µg/mL, MeOH)
(+/-)-Geosmin-d ₅ (interner Standard)	Sigma-Aldrich
2-MIB-d ₃ (interner Standard)	CDN Isotopes
2,4,6-Trichloranisol (TCA)	Supelco (100 µg/mL, MeOH)
β-Ionon	Avocado Organics; Fluka
α-Ionon	Fluka
β-Cyclocitral	Alfa Aesar
(-)-Borneol	
1,4-Cineol	Fluka
trans-Geranylacton	Fluka
Octanal	Fluka
2-Isopropyl-3-methoxypyrazin (IPMP)	Supelco (100 µg/mL, MeOH)
2-Isobutyl-3-methoxypyrazin (IBMP)	Supelco (100 µg/mL, MeOH)

Die Auswahl der Geruchsstoffe erfolgte anhand der Literatur [Jüttner, 2002] und der in der Diplomarbeit von K. Ziegert [2004] durchgeführten Untersuchungen von Wasserproben der Talsperre Klingenberg. Die quantitative Erfassung wurde nur für Geosmin und 2-MIB etabliert, da diese Stoffe weltweit als häufigste Ursachen für einen erdig/modrigen Geruch genannt werden und eine sehr niedrige Geruchsschwellenkonzentration aufweisen. Die weiteren aufgeführten Geruchsstoffe wurden qualitativ erfasst.

3.3.1. Flüssig-Flüssig-Extraktion

Für die Flüssig-Flüssig-Extraktion wurden 1,0 g NaH_2PO_4 und 5,0 g NaCl in einen 50 mL-Kolben eingewogen und 25 mL Wasserprobe zugegeben. Für quantitative Bestimmungen wurden die Proben mit 50 μL des internen Standards Geosmin- d_5 bzw. 2-MIB- d_3 (100 $\mu\text{g/L}$) versetzt. Die Extraktion mit 1 mL n-Hexan erfolgte in einem Zeitraum von 50 min auf dem Schüttler bei einer Geschwindigkeit von 300 1/min. Danach wurde die Lösung mit 22 mL $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{NaCl}$ -Lösung (1 g NaH_2PO_4 , 5 g NaCl auf 25 mL) aufgefüllt und die organische Phase abgetrennt. Diese wurde anschließend mittels Na_2SO_4 (wasserfrei) getrocknet und in ein Analysenvial überführt. Mit der LLE-GC/MS wurde quantitativ in einem Konzentrationsbereich von 0,02 - 100 $\mu\text{g/L}$ gearbeitet.

3.3.2. Festphasen-Mikroextraktion

Die Anreicherung erfolgte an einer Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan-Faser (DVB/CAR/PDMS, 2 cm, Filmdicke 50/30 μm) von Supelco im Gasraum über der Probe. Extraktion und Desorption wurden mit dem Autosampler Combi PAL durchgeführt. Bei der Etablierung der SPME-Methode wurde zunächst der Einfluss von Salzzugabe, Extraktionszeit und -temperatur sowie Desorptionszeit und -temperatur auf die Anreicherung von Geosmin und 2-MIB untersucht. Ziel war die angereicherte Stoffmenge zu maximieren, um möglichst niedrige Nachweisgrenzen zu erreichen, aber gleichzeitig einen hohen Proben-durchsatz zu gewährleisten.

Tabelle 5: Optimierung der SPME.

Parameter	variierter Bereich	Bedingung nach Optimierung
Anreicherungszeit	5...60 min	35 min
Anreicherungstemperatur	20...80 °C	70 °C
Salzzugabe	0...3 g NaCl	2 g
Desorptionstemperatur	210...260 °C	260 °C
Desorptionszeit	1...6 min	1 min

Eine Extraktionstemperatur von 70 °C und eine Salzzugabe von 2 g NaCl wurden als Optimum gewählt, da die angereicherte Stoffmenge bei einer weiteren Erhöhung kaum noch anstieg. Die Optimierungsversuche zeigten, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen Lösung und Gasphase bzw. Faser und Gasphase auch nach 60 min nicht vollständig abgeschlossen ist. Um einen höchstmöglichen Probendurchsatz zu gewährleisten, wurde eine Anreicherungszeit von 35 min gewählt, die der Zeit des GC-Temperaturprogramms für die Trennung der Geruchsstoffe entspricht. Somit konnte während der GC/MS-Messung einer Probe die nächste Probe extrahiert werden.

Nach der Optimierung erfolgte die Anreicherung bei folgenden Bedingungen: 10 mL der Probenlösung wurden in ein 20 mL-Vial mit Schraubdeckel gefüllt und mit 2 g getrocknetem NaCl versetzt. Die Probe wurde 35 min bei 70 °C unter konstanter Durchmischung mit einem Magnetrührer bei einer Rührgeschwindigkeit von 400 1/min extrahiert. Der Arbeitsbereich für die SPME-GC/MS lag bei 1 - 200 ng/L. Es wurden Nachweisgrenzen im unteren ng/L-Bereich erreicht, beispielsweise lag die Nachweisgrenze für die in Abbildung 5 gezeigte Kalibrierung bei 2,3 ng/L für Geosmin und 4,1 ng/L für 2-MIB (Irrtumswahrscheinlichkeit: 1 %).

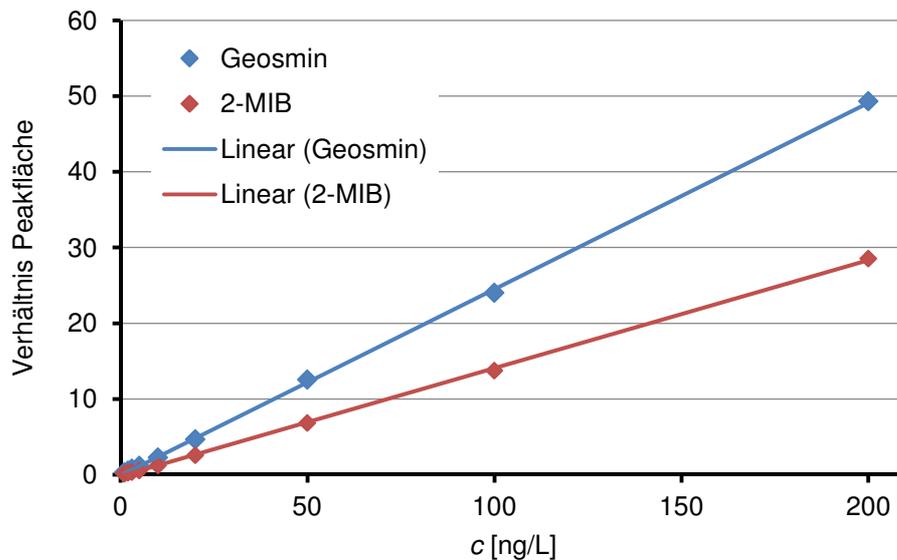


Abbildung 5: Kalibrierung für Geosmin und 2-MIB mittels SPME-GC/MS von September 2011 (interner Standard: Geosmin-d₅, 50 ng/L).

3.3.3. Trennung und Detektion mittels GC/MS

Es wurde mit einem Thermo Trace GC Ultra mit DSQ Massenspektrometer gearbeitet. Für beide Injektionsarten (Flüssiginjektion und Desorption der Faser) wurde ein gerader Glas-Liner mit 2 mm Durchmesser genutzt. Nach LLE wurde 1 µL des Hexanextraktes in das GC/MS-System injiziert. Die Injektion erfolgte bei 40 °C und geschlossenem Splitventil, das Lösungsmittel wurde bei 200 °C im Injektor verdampft und nach 1,1 min wurde das Splitventil geöffnet, um das Inlet auszuheizen. Für die SPME-Methode erfolgte die Desorption bei 260 °C und geschlossenem Splitventil für 1 min, anschließend wurde die Faser bei geöffnetem Splitventil ausgeheizt und die Inlettemperatur auf 70 °C, die Temperatur des Extraktionsschrittes, heruntersgesetzt. Die Trennung der Analyten erfolgte auf der GC-Säule Optima-5-Accent (25 µm Innendurchmesser). Das Trägergas Helium wurde mit einer Flussrate von 1,2 mL/min (Flüssiginjektion) bzw. 0,8 mL/min (SPME-Methode) betrieben. Das Temperaturprogramm für die gaschromatographische Trennung der Geruchsstoffe ist in Abbildung 6 dargestellt.

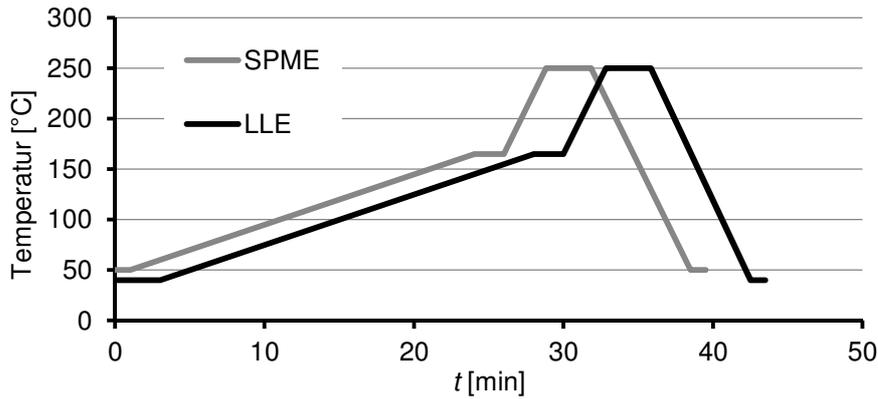


Abbildung 6: GC-Temperaturprogramm für die Analyse von Geruchsstoffen nach LLE und SPME.

Die Detektion mittels MS erfolgte nach Elektronenstoßionisation (Quelltemperatur: 200 °C). Zur Quantifizierung der Geruchsstoffe wurde im SIM-Modus (single ion monitoring) gearbeitet, bei dem das charakteristische Masse/Ladungs-Verhältnis der Substanz erfasst wird. Für die qualitative Analyse der flüchtigen Substanzen in unbekanntem Proben wurde im SCAN-Modus im Masse/Ladungs-Bereich von 50 - 650 oder 50 - 200 gearbeitet.

3.4. Adsorption an Pulveraktivkohle

3.4.1. Versuchsdurchführung

Die Adsorptionsversuche wurden an den Pulveraktivkohlen SA Super von Norit sowie MB4, P800 und CCP40 von Donau Carbon durchgeführt⁴. Die Bestimmung der Porengrößenverteilung der PAC erfolgte nach DIN 66135-4 durch Stickstoffadsorption am Institut für Technische Chemie der TU Dresden. Die Aktivkohlen wurden vor der Verwendung bei 150 °C getrocknet und als Suspension (Konzentration: 1 g/L) zugegeben. Zur Bestimmung der Adsorptionskinetik wurden 550 mL Wasser (Reinstwasser, Wasser aus der TS Klingenberg) mit dem jeweiligen Geruchsstoff (Ausgangskonzentration: 100 ng/L) und mit 2,5 mg/L (bei Reinstwasser) bzw. 3,6 mg/L (bei Talsperrenwasser) der Pulveraktivkohle (als Suspension) versetzt. Die Adsorption fand bei 20 °C und konstanter Durchmischung mit 400 1/min statt. Nach der vorgegebenen Kontaktzeit wurde die Aktivkohle mittels eines Spritzenvorsatzfilters (Cellulose-Nitrat-Filter, 0,45 µm) von der Probe abgetrennt und die Geruchsstoffe mittels SPME-GC/MS bestimmt. Zur Minimierung der Verflüchtigung der Geruchsstoffe wurde ein möglichst geringer Luftraum über der Probe gelassen, die Erlenmeyerkolben verschlossen und ein Blindwert (ohne PAC-Zugabe) bei jedem Versuch mitgeführt. Für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen wurden 550 mL Wasser (Reinstwasser, Wasser aus WW Coschütz nach Flockungsmittelzugabe oder Wasser aus der TS Klingenberg) mit dem

⁴ Eine Charakterisierung der verwendeten Pulveraktivkohlen ist in der Diplomarbeit von Chr. Engel (2008, TU Dresden) zu finden.

jeweiligen Geruchsstoff (Ausgangskonzentration: 100 ng/L) und verschiedenen Volumina einer Pulveraktivkohlesuspension (Konzentration: 1 g/L) versetzt. Die Bedingungen für den Adsorptionsvorgang waren analog zu den Kinetikversuchen. Die Kontaktzeit betrug für Gleichgewichtsisothermen 24 h für Geosmin und 48 h für 2-MIB. Für die Kurzzeit-Isothermen betrug die Kontaktzeit 30 min, entsprechend den Bedingungen im WW Coschütz. Die DOC-Isothermen für die Adsorptionsanalyse wurden mit Wasser aus der TS Klingenberg und dem WW Coschütz ohne Geruchsstoffzugabe analog zu den Adsorptionsversuchen aufgenommen. Der Summenparameter DOC wurde als Maß für den Gehalt an organischen Substanzen (NOM) bestimmt.

3.4.2. Adsorptionsmodellierung

Für die praktische Anwendung der Adsorption ist es wichtig die benötigte Aktivkohlemenge zum Erreichen eines bestimmten Aufbereitungszieles, z. B. Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 % zur Behebung der organoleptischen Beeinträchtigung, zu kennen. Das Programm BATCH 2.2 (entwickelt von E. Worch) berechnet anhand der Isothermenparameter des Spurenstoffes und des konkurrierenden NOM die Restkonzentration des Spurenstoffes in Lösung für verschiedene Aktivkohledosierungen.

Die Bestimmung der Isothermenparameter K und n des Spurenstoffes erfolgte mit Hilfe des Programms ISO 3.2 (entwickelt von E. Worch) anhand der experimentell ermittelten Einzelstoffisothermen. Für die Isothermenparameter des NOM wurde auf die Adsorptionsanalyse zurückgegriffen, bei der eine definierte Anzahl von fiktiven Komponenten, die sich in ihrer Adsorptivität (gegeben durch die Parameter K und n) unterscheiden, festgelegt wird. Mit Hilfe des Programmes ADSANA 1.4 (entwickelt von E. Worch) wurde die berechnete DOC-Isotherme durch Variation der Eingangskonzentration der fiktiven Komponenten an die experimentellen Daten angepasst.

Die Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) nutzt für die Berechnung der Gemischadsorption mittels BATCH die Einzeladsorptionsparameter von Spurenstoff und NOM (Abbildung 7).

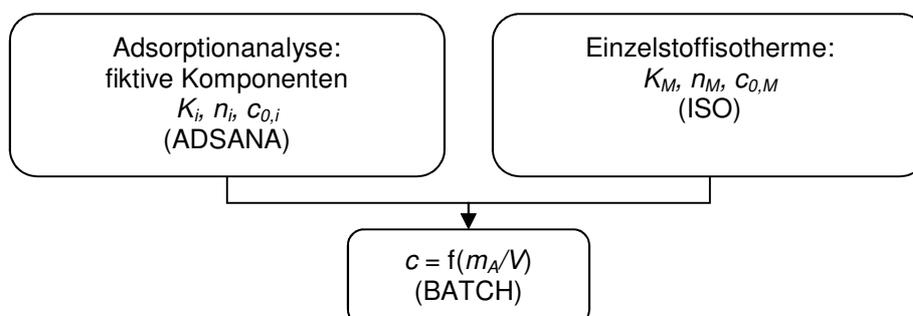


Abbildung 7: Adsorptionsmodellierung mittels IAST (Vorgehensweise und verwendete Programme), (M – micropollutant).

Es hat sich gezeigt, dass die IAST nicht immer geeignet ist, um die Gemischadsorption hinreichend genau zu beschreiben, deshalb kann auf weitere Modellansätze zurückgegriffen werden, bei denen die Eingangsdaten für die Vorausberechnung der Gemischadsorption angepasst werden [Worch, 2007].

Im Tracer-Modell erfolgt eine Anpassung der Isothermenparameter des Spurenstoffes für die Gemischadsorption. Aus der Gemischisotherme (Spurenstoffadsorption in Gegenwart von NOM) und den fiktiven NOM-Komponenten werden korrigierte Isothermenparameter für den Spurenstoff mittels des Programms TRACER 2.1 (entwickelt von E. Worch) berechnet. Im Tracer-Modell wird mit Konzentrationen auf Basis des Kohlenstoffgehaltes (in mg C/L) gearbeitet. Die Isothermenparameter der fiktiven NOM-Komponenten (aus der Adsorptionsanalyse) und die korrigierten Isothermenparameter des Spurenstoffes werden dann im Programm BATCH zur Ermittlung der Restkonzentration des Spurenstoffes für verschiedene Aktivkohledosierungen verwendet. Eine schematische Darstellung der Adsorptionsmodellierung mit Hilfe des Tracer-Modells zeigt Abbildung 8.

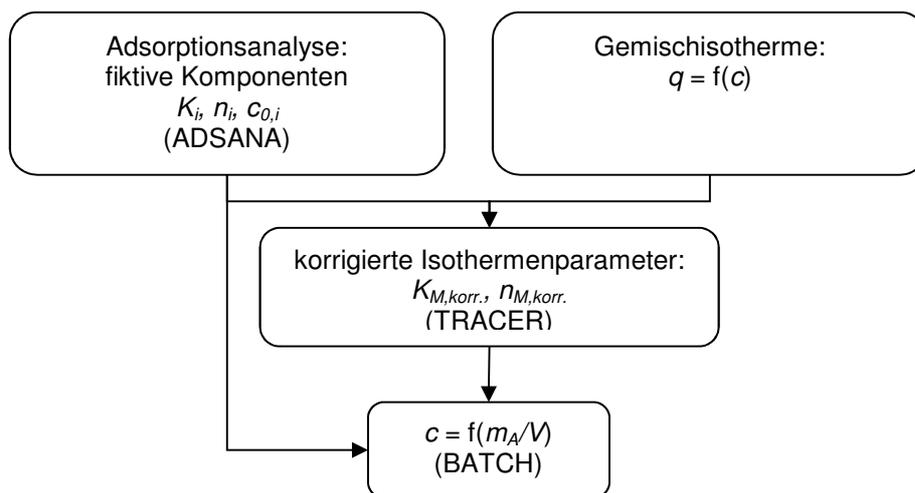


Abbildung 8: Adsorptionsmodellierung mittels Tracer-Modells (Vorgehensweise und verwendete Programme).

Im EBC-Modell wird der mit dem Spurenstoff konkurrierende NOM-Anteil als eine hypothetische Komponente EBC (equivalent background compound) beschrieben. Die Isothermenparameter der EBC werden durch Anpassungsrechnung auf der Grundlage der Gemischisotherme des Spurenstoffes in Gegenwart von NOM ermittelt. Dabei können alle drei Parameter der EBC, K , n und c_0 , angepasst werden oder die Isothermenparameter n und K werden vom Spurenstoff übernommen und nur die Eingangskonzentration der EBC wird bestimmt. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 9 dargestellt. Zur Beschreibung der Gemischadsorption mittels BATCH werden die Isothermenparameter von EBC und Spurenstoff herangezogen. Das EBC-Modell arbeitet mit molaren Konzentrationen.

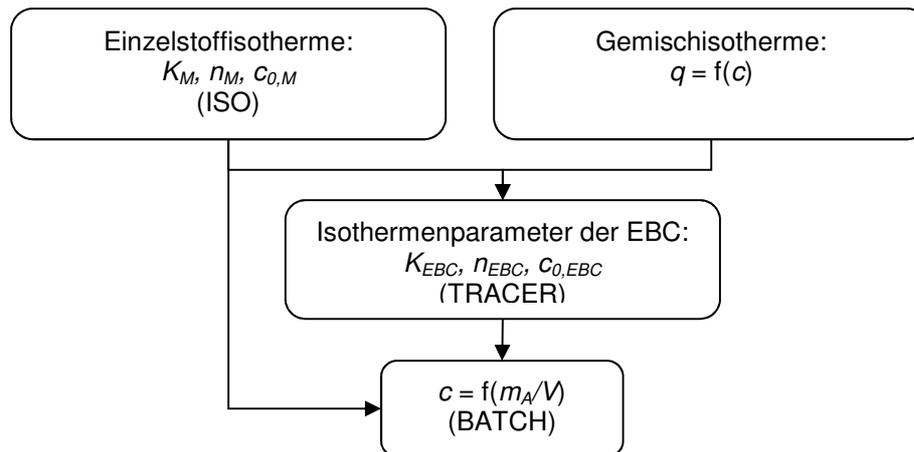


Abbildung 9: Adsorptionsmodellierung mittels EBC-Modell (Vorgehensweise und verwendete Programme).

Zur Berechnung der benötigten Aktivkohlemenge für ein definiertes Aufbereitungsziel veröffentlichten Qi et al. [2007] einen vereinfachten Modellansatz für Batch-Reaktoren, der auf dem EBC-Modell beruht. Voraussetzung für die Anwendung ist, dass die adsorbierte Menge der EBC wesentlich größer ist als die adsorbierte Menge des Spurenstoffes. Für ein NOM-haltiges Wasser wird die Adsorptionsfunktion $c/c_0 = f(m_A/V)$ aufgenommen. Diese Funktion und somit ebenso die prozentual entfernte Menge des Spurenstoffes sollen der Modellvorstellung nach unter den genannten Bedingungen unabhängig von der Ausgangskonzentration c_0 sein. Im vereinfachten Modellansatz nach Qi et al. [2007] wird die Funktion mathematisch mit einem Modell mit zwei Parametern, n_1 und A_1 , beschrieben. Beide Parameter können aus der Adsorptionsfunktion durch lineare Regression ermittelt werden.

$$\ln\left(\frac{c_0}{c} - 1\right) = \frac{1}{n_1} \ln\left(\frac{m_A}{V}\right) - \ln(A_1) \quad (\text{Gl. 3.2})$$

mit: c_0 – Ausgangskonzentration des Spurenstoffes,
 c – Gleichgewichtskonzentration des Spurenstoffes,
 m_A – Adsorbensmasse,
 V – Volumen der Lösung
 n_1, A_1 – Kenngrößen des Modells

Bei n_1 handelt es sich um den FREUNDLICH-Exponenten des Spurenstoffes und der Parameter A_1 fasst die charakteristischen Größen von Spurenstoff und EBC zusammen. Nach Bestimmung dieser Parameter kann die prozentuale Entfernung für andere Ausgangskonzentrationen ermittelt werden. Die benötigte Adsorbensdosis zum Erreichen einer bestimmten prozentualen Entfernung lässt sich wie folgt berechnen:

$$\frac{m_A}{V} = A_1^{n_1} \left(\frac{c_{1,0}}{c_1} - 1 \right)^{n_1} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

3.5. Ozonung

3.5.1. Versuchsdurchführung

Für die Abbauprobversuche mittels Ozonung wurde Ozon mittels stiller elektrischer Entladung oder VUV-Bestrahlung (Abschnitt 3.6.3 und 4.4.2) erzeugt. Für die stille elektrische Entladung wurde technischer Sauerstoff und ein Labor-Ozonisator 300 (Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH) verwendet und die erzeugte Ozonkonzentration im Gasstrom betrug 2 oder 5 g/m³ bei einem Volumenstrom von 12 L/h. In den Versuchen wurde das Ozon kontinuierlich mit Hilfe einer Fritte (5 cm Durchmesser, Porosität 1) in das mit den Geruchsstoffen ($c_0 = 100$ ng/L) versetzte Wasser (Volumen: 8 L) eingeleitet. Es wurden zu verschiedenen Zeitpunkten des Versuches Proben entnommen und die Ozon- und Geruchsstoffkonzentration bestimmt. In den Proben für die Geruchsstoffbestimmung wurden Restkonzentrationen an Ozon sofort mittels Zugabe von 1 mL 0,01 M Natriumthiosulfatlösung gequenchet, um die Reaktion zu beenden. In den Versuchen wurde der Einfluss von DOC-Gehalt, Hydrogencarbonatkonzentration und pH-Wert auf die Ozonung sowie die Bildung von Hydroxylradikalen (siehe Abschnitt 3.8) untersucht. Der DOC-Gehalt wurde variiert, indem Wasser der TS Klingenberg zur partiellen DOC-Entfernung über Aktivkohle gefiltert wurde.

3.5.2. Ozonbestimmung

Ozon in der Gasphase wurde nach der Generierung mittels Ozongenerator mittels Absorption bei 254 nm bestimmt (Erwin Sander Elektroapparatebau GmbH). Gelöstes Ozon wurde mittels DIN 38408–3 und mittels eines ozonselektiven Sensors (499 AOZ, Rosemount Analytical) bestimmt. Bei der Bestimmung nach DIN 38408–3 wird die Entfärbung einer Kalium-Indigotrisulfonatlösung spektrophotometrisch verfolgt. Der ozonselektive Sensor besteht aus einer Teflonmembran sowie einer Goldkathode und Silberanode, an denen die Ozonkonzentration amperometrisch bestimmt wird.

3.6. UV-basierte Verfahren

3.6.1. Aktinometrie

Für die Bestimmung der Strahlungsintensität bei 254 nm, auch bezeichnet als UV-C-Leistung, wurde Kaliumferrioxalat (HATCHARD-PARKER-Aktinometer) verwendet, bei dem die photoinduzierte Reduktion von Fe³⁺ zu Fe²⁺ in Anwesenheit von Oxalat verfolgt wird. Die Herstellung des Aktinometers Kaliumferrioxalat erfolgte wie bei Hatchard & Parker [1956] beschrieben.

Für den Versuch wurde eine 0,006 mol/L Aktinometerlösung verwendet, dazu wurden 2,947 g Aktinometerkristalle in 800 mL destilliertem Wasser gelöst, mit 100 mL H₂SO₄-Lösung (0,5 mol/L) versetzt und anschließend mit destilliertem Wasser auf 1 L aufgefüllt. Die Bestrahlung erfolgte unter Ausschluss von Tageslicht und zu verschiedenen Bestrahlungszeiten wurden Proben entnommen, in denen der Fe²⁺-Gehalt nach Komplexierung mit 1,10-Phenanthrolin bei 512 nm photometrisch bestimmt wurde [ausgewählte Methoden]. Aus der Menge an gebildeten Fe²⁺-Ionen für jeden Zeitabschnitt Δt lässt sich mit der in der Literatur dokumentierten Quantenausbeute von $\Phi = 1,25$ [Hatchard & Parker, 1956] die Anzahl der absorbierten Photonen q_{abs} (in mol/s) berechnen⁵:

$$q_{abs} = \frac{n(\text{Fe}^{2+})}{\Delta t \cdot \Phi} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

Der Anteil der absorbierten Photonen q_{abs} (in mol/s) im Verhältnis zu den durch die Strahlungsquelle ausgesandten Photonen q_0 lässt sich über die Bestrahlungsstärke, die von einem Sensor am Rand des Reaktors erfasst wird, ermitteln [Hoyer, 1992].

$$\frac{q_{abs}}{q_0} = 1 - \frac{E_A}{E_W} \quad (\text{Gl. 3.5})$$

mit: E_A – Sensorsignal bei Durchfluss des Aktinometers
 E_W – Sensorsignal bei Durchfluss von Wasser

Die Leistung des Strahlers P_{UV-C} (in W) lässt sich über die Energie von einem mol Photonen von $4,71 \cdot 10^5$ J berechnen [Hoyer, 1992].

$$P_{UV-C} = q_0 \cdot 4,71 \cdot 10^5 \text{ J/mol} \quad (\text{Gl. 3.6})$$

Die Bestrahlungsleistung in einem zylindrischen Reaktor (mit Bestrahlung von innen nach außen) in einem bestimmten Abstand r von der Strahlungsquelle kann nach Gl. 3.7, einer modifizierten Form des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes, berechnet werden [Masschelein, 2002; Braun, 1993].

$$P_r = P^0 \cdot \frac{r_T}{r} \cdot 10^{-\varepsilon \cdot c \cdot (r - r_T)} \quad (\text{Gl. 3.7})$$

mit: r_T – Tauchrohrradius, r – Abstand von der Strahlungsquelle

Die Bestrahlungsstärke E im Abstand r von der Strahlungsquelle kann nach Gl. 2.4 berechnet werden, wobei die Mantelfläche A_M im Abstand r als bestrahlte Fläche eingesetzt wird.

⁵ Zur Unterscheidung des Symbols q für die Beladung und q für die Anzahl an Photonen, werden nur bei letztgenanntem Indizes verwendet.

3.6.2. Biodosimetrie

Zur Bestimmung der Bestrahlung H im UV-C-Bereich wurde die Biodosimetrie mit Sporen von *Bacillus subtilis* ATCC 6633 eingesetzt. Mit diesen Sporen kann die für die Desinfektion benötigte Bestrahlung von 400 J/m^2 bei einer Reduzierung um 2 log-Stufen nachgewiesen werden. Die Reduktion um 4 log-Stufen erfolgt bei den *B. subtilis* Sporen bei 600 J/m^2 [DVGW Arbeitsblatt W 294]. Die Inaktivierung der für die Versuche eingesetzten Sporen von *B. subtilis* ATCC 6633 muss in einer kalibrierten Laborbestrahlungsanlage nachgewiesen werden. Dieser Nachweis erfolgte bei der Gesellschaft zur Förderung von Medizin-, Bio- und Umwelttechnologien e. V. (GMBU) in Halle gemäß ÖNORM M 5873-1. Die Anzucht und Keimzahlbestimmung der *B. subtilis*-Sporen wurde nach dem DVGW Arbeitsblatt W 294 durchgeführt. Für die Durchführung der Biodosimetrieversuche wurden 10 L Leitungswasser (mind. 30 min vor dem Versuch entnommen) mit den Sporen versetzt ($N_0 = 2 \cdot 10^4 - 5 \cdot 10^4$ KbE). Diese Lösung wurde in kontinuierlicher Versuchsführung bestrahlt und nach jedem vollständigen Durchlauf durch den UV-Reaktor wurde eine Probe entnommen, in der die Keimzahl nach DVGW Arbeitsblatt W 294 bestimmt wurde. Die Inaktivierungskurve der Sporen von *B. subtilis* ATCC 6633 ergibt sich aus der logarithmischen Auftragung der koloniebildenden Einheiten (KbE) vor und nach der UV-Bestrahlung (N_0 bzw. N) gegen die Bestrahlungszeit t_H . Der lineare Teil der Inaktivierungskurve kann mit Hilfe folgender Gleichung beschrieben werden:

$$\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = a - b \cdot t_H = a - b \cdot \frac{H}{\bar{E}} \quad (\text{Gl. 3.8})$$

Aus der Inaktivierungskurve kann die Bestrahlungszeit t_H für die Reduzierung um 2 log-Stufen bestimmt werden. Mit der aus dem Nachweis gemäß ÖNORM M 5873-1 bekannten Bestrahlung H (zur Reduzierung von 2 log-Stufen) und der im Versuch bestimmten Bestrahlungszeit t_H kann nach Gl. 2.5 die mittlere Bestrahlungsstärke \bar{E} ermittelt werden.

3.6.3. Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung

Die Ozongenerierung mittels VUV erfolgte extern in einem zweiten UV-Reaktor oder intern im Inneren des Tauchrohres des UV-Reaktors. Ozon wurde aus technischem Sauerstoff, Druckluft oder (Umgebungs-)Luft generiert. Über die Gaszufuhr (bei Sauerstoff oder Druckluft) oder einen Injektor nach dem Venturiprinzip (Mazzei Injector Corporation), der in den Kreislauf des Versuchsaufbaus integriert war, wurde der Gasstrom erzeugt, der über die VUV-Strahlungsquelle geleitet wurde. Die Ozonkonzentration im Gasstrom wurde nach DIN 19627 bestimmt, indem das ozonangereicherte Gas in eine Kaliumiodidlösung eingeleitet wurde, die anschließend mit Natriumthiosulfatlösung titriert wurde.

3.6.4. Versuchsdurchführung

Für die Versuche wurden Quecksilber-Niederdruckstrahler mit verschiedener Leistung und Emission bei 254 nm (UV-Strahler) und bei 254 und 185 nm (VUV-Strahler) eingesetzt (siehe Tabelle 6).

Tabelle 6: Übersicht der eingesetzten UV-Strahler.

Emissionsbereich	Leistung	Bogenlänge
	W	mm
254 nm (UV-Strahler)	11	155
	21	356
	60	375
254 und 185 nm (VUV-Strahler)	11	155
	21	356
	60	375

Die Strahler sowie die UV-Reaktoren wurden von der UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt. Die UV-basierten Versuche wurden in Edelstahl-Reaktoren mit negativer Bestrahlungsgeometrie durchgeführt. Im Zentrum des Reaktors befindet sich ein Tauchrohr aus Quarzglas, welches Strahler und zu behandelndes Wasser voneinander trennt. Je nach Art des Quarzglases wird nur Strahlung im UV-Bereich oder Strahlung im UV- und VUV-Bereich durchgelassen. Die Bestrahlung (bei 254 nm) wurde am Rand des Reaktors mit einem nach ÖNORM M 5873 kalibrierten Sensor überwacht. Es wurden mit Reaktoren mit unterschiedlichem Durchmesser gearbeitet, deren Eigenschaften in Tabelle 7 zusammengestellt sind. Für die eingesetzten UV-Systeme wurde eine Kurzbezeichnung aus Reaktordurchmesser und Strahlerleistung verwendet, z. B. 40/11 für den Reaktor mit 40 mm Durchmesser und 11 W Strahlerleistung.

Tabelle 7: Übersicht über die eingesetzten UV-Reaktoren (R – Reaktor, T - Tauchrohr).

Bezeichnung	Radius R	Radius T	Lichtweg	bestr. Volumen	Mantelfläche T
	r_R mm	r_T mm	l mm	$V_{best.}$ L	A_T cm ²
40/11	19,25	11,5	7,75	0,116	112,0
40/21	19,25	11,5	7,75	0,267	257,2
40/60	19,25	11,5	7,75	0,281	271,0
76/21	38	16	22	1,329	357,9
76/60	38	16	22	1,400	377,0
88/11	43,25	11,5	31,75	0,846	112,0
110/21	55	16	39	3,097	357,9

Die Versuchsdurchführung erfolgte im Rezirkulationsbetrieb, bei dem die jeweilige Versuchslösung (5 - 30 L) aus einem Vorratsgefäß im Kreislauf durch den UV-Reaktor gepumpt wurde. Die Geruchsstoffkonzentration wurde mittels SPME-GC/MS in den zu verschiedenen Zeitpunkten des Versuches entnommenen Proben bestimmt.

In den Versuchen wurde der Einfluss von UV- und VUV-Bestrahlung, DOC, Hydrogencarbonat, pH-Wert sowie dem Zusatz von Wasserstoffperoxid und Ozon untersucht. Es wurden turbulente Strömungsverhältnisse innerhalb des UV-Reaktors angestrebt, um das Wasser so häufig wie möglich unmittelbar an die Wandung des Tauchrohres zu führen, wo die Wirkung (vor allem der VUV-Strahlung) um ein Vielfaches größer ist als am Reaktorrand [Grohmann, 2002]. Zudem sollte eine gleichmäßige Durchmischung der Versuchslösung gewährleistet werden. Zur Abschätzung der Strömungsverhältnisse wurde die REYNOLDS-Zahl Re für den jeweiligen Durchfluss Q berechnet (Gl. 3.9). Als Richtwert für eine turbulente Strömung gilt $Re = 2000$. Die REYNOLDS-Zahlen für den Reaktor mit 76 und 110 mm Durchmesser sind in Anhang A.10 zusammengestellt.

$$Re = \frac{Q \cdot d_{\text{äqu}}}{\nu \cdot A} \quad (\text{Gl. 3.9})$$

mit: Q – Durchfluss, ν - kinematische Viskosität des Wassers, A – Ringspaltfläche

Für die durchflossene Ringspaltfläche, die sich durch die zentrale Anordnung des Tauchrohres ergibt, wurde ein äquivalenter Durchmesser $d_{\text{äqu}}$ berechnet:

$$d_{\text{äqu}} = 2 \cdot l \quad (\text{Gl. 3.10})$$

mit: l - Lichtweg

Für die Untersuchung des Geruchsstoffabbaus mittels UV/H₂O₂ wurde zu Beginn des Versuches Wasserstoffperoxid zudosiert. Die eingesetzte Konzentration an Wasserstoffperoxid wurde nach DIN 38409-15, mit den bei Klassen et al. [1994] beschriebenen Anpassungen, bestimmt. Dazu wurde die Wasserstoffperoxidlösung mit Schwefelsäure angesäuert und anschließend mit Kaliumpermanganat titriert. Da meist über den Farbumschlag von farblos nach hellem pink titriert wird, wurde das nicht umgesetzte Kaliumpermanganat spektrophotometrisch bei 525 nm bestimmt. Der Titer der eingesetzten Kaliumpermanganatlösung wurde durch Titration von Oxalsäuredihydratlösung ermittelt.

Im Gegensatz zur Dosierung von Wasserstoffperoxid erfolgte die Zugabe von Ozon im UV/O₃- und VUV/O₃-Prozess kontinuierlich über einen Injektor nach dem Venturiprinzip (Mazzei Injector Corporation), der über einen Bypass in den Kreislauf integriert wurde. Durch den Bypass konnte der Anteil des Durchflusses über den Injektor und somit der Gasvolumenstrom reguliert werden. Ozon wurde mittels stiller elektrischer Entladung in einem Ozongenerator (Sander Ozonisator) (siehe Abschnitt 3.5) oder mittels VUV-Strahlung (siehe Abschnitt 3.6.3) erzeugt. Die interne Ozongenerierung mittels VUV war im Tauchrohr mit 32 mm Durchmesser möglich, welches in den Reaktor mit 76 und 110 mm Durchmesser eingesetzt werden konnte (siehe Tabelle 7).

Das Luft/Ozon-Gemisch wird über den Injektor in das zu behandelnde Wasser eingeleitet, welches zusätzlich noch im UV- oder UV- und VUV-Bereich bestrahlt wurde. Vor der Bestimmung der Geruchsstoffkonzentration in den Proben wurden Restkonzentrationen an Ozon mit Natriumthiosulfat gequenchet.

Abbildung 10a stellt einen Versuchsaufbau mit interner Ozongenerierung (Reaktor 76/21) und Abbildung 10b einen Versuchsaufbau (Reaktor 40/11) mit externer Ozonerzeugung mittels VUV-Strahlung dar.

(a)



(b)



Abbildung 10: Beispiele für verwendete Laborversuchsanlagen.

Die Bestrahlungszeit t_H berechnet sich für den Rezirkulationsbetrieb als Quotient aus bestrahltem Volumen (siehe Tabelle 7) und Gesamtvolumen der Versuchslösung. Die Werte der mittleren Bestrahlungsstärke \bar{E} bei verschiedenen Transmissionen, die zusammen mit der Bestrahlungszeit t_H in die Berechnung der Bestrahlung H eingehen (siehe Gl. 2.5), wurden von der UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt (siehe Anhang A.8). Die Berechnung der Werte für die mittlere Bestrahlungsstärke durch die UMEX GmbH Dresden basiert auf dem Zylindermodell (Gl. 3.7). Aus der mit dem Sensor gemessenen Bestrahlungsstärke am Rand des Reaktors bei Durchfluss von Reinstwasser wird auf die mittlere Bestrahlungsstärke im Reaktor und die UVC-Leistung geschlossen. Aufgrund der langjährigen Erfahrungen des Herstellers von UV-Anlagen, UMEX GmbH Dresden, wurden noch einige Modifizierungen an Gl. 3.7 vorgenommen, beispielsweise wurde die Absorption des Quarzrohrs und Messfensters (ca. 5 – 10 % der Strahlung) sowie die Brechung berücksichtigt. Die berechneten Werte (siehe Anhang A.8) sind nur bei vollständiger Durchmischung innerhalb des Reaktors gültig.

3.7. Bestimmung der Abbaukonstanten

Die direkte Photolyse eines Stoffes M lässt sich mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschreiben [Parsons, 2004].

$$-\frac{d[M]}{dt} = k[M] \quad (\text{Gl. 3.11})$$

Die Integration vom Zeitpunkt $t = 0$ bis zu einem späteren Zeitpunkt t ergibt:

$$\int_{[M]_0}^{[M]_t} \frac{d[M]}{[M]} = -\int_0^t k dt \quad (\text{Gl. 3.12})$$

Das Integral lässt sich wie folgt lösen:

$$\ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -kt \quad \text{oder} \quad [M]_t = [M]_0 e^{-kt} \quad (\text{Gl. 3.13})$$

Durch Auftragen von $\ln([M]/[M]_0)$ über t lässt sich über den Anstieg der linearen Gerade die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante $-k$ graphisch bestimmen. Für bestrahlungsbasierte Reaktionen kann die Geschwindigkeitskonstante, statt wie üblich auf die Zeit, auf die Bestrahlung bezogen werden, die die prozessrelevanten Angaben Bestrahlungszeit t_H und mittlerer Bestrahlungsstärke enthält (Gl. 2.5). Das bestrahlungsbasierte Geschwindigkeitsgesetz lautet wie folgt:

$$-\frac{d[M]}{dH} = k_H[M] \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -k_H \cdot H \quad (\text{Gl. 3.14})$$

Bolton & Stefan [2002] empfehlen die Verwendung bestrahlungsbezogener Geschwindigkeitskonstanten, da zeitbasierte Geschwindigkeitskonstanten nicht vergleichbar sind, wenn unterschiedlicher Versuchsaufbauten für die Bestrahlung verwendet werden und die wichtigsten Bestrahlungscharakteristika (z. B. Bestrahlungsstärke, Transmission, optische Weglänge) nicht gegeben sind [Bolton & Stefan, 2002].

Die photoinitierte Oxidation eines Substrates M kann mit einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung beschrieben werden [Oppenländer, 2003]:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_M[M][\bullet\text{OH}] \quad (\text{Gl. 3.15})$$

Dieses Geschwindigkeitsgesetz kann zu einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung vereinfacht werden, indem die Konzentration des Reaktionspartners (Hydroxylradikale) mit in die Geschwindigkeitskonstante einbezogen wird:

$$-\frac{d[M]}{dt} = k'[M] \quad \text{mit: } k' = k[\bullet\text{OH}] \quad (\text{Gl. 3.16})$$

Analog zu Gl. 3.14 ergibt sich das bestrahlungsbasiertes Geschwindigkeitsgesetz:

$$-\frac{d[M]}{dH} = k'_H[M] \quad \text{bzw.} \quad \ln \frac{[M]_t}{[M]_0} = -k'_H \cdot H \quad (\text{Gl. 3.17})$$

Voraussetzung für diese Vereinfachung ist eine stationäre Hydroxylradikalkonzentration, die sich bei einem stabilen Verhältnis zwischen der Bildung und dem Verbrauch der Hydroxylradikale ergibt. Während der Dauer des Abbaues müssen Hydroxylradikale immer wieder neu erzeugt werden, z. B. über VUV-Bestrahlung oder die Photolyse von Wasserstoffperoxid. Die gebildeten Hydroxylradikale reagieren mit zahlreichen Wasserinhaltsstoffen, den sog. Scavengern (S). Wenn der Hydroxylradikalverbrauch vor allem durch die Scavenger bestimmt, deren Konzentration während des Versuches kaum abnimmt (Gl. 3.18), stellt sich eine stationäre Hydroxylradikalkonzentration ein und das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung kann angewendet werden [Haag & Hoigné, 1985].

$$k_M[M] \ll k_i[S_i] \quad (\text{Gl. 3.18})$$

3.8. Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration

Die stationäre Hydroxylradikalkonzentration kann indirekt über die Umsetzung eines Referenzstoffes bestimmt werden. *Para*-Chlorbenzoesäure (*p*-CBA) hat sich als geeigneter Referenzstoff für erweiterte Oxidationsverfahren erwiesen und wurde bereits für die Beschreibung der Verfahren Ozonung [Peter, 2007; Rosenfeldt, 2006; Elovitz & von Gunten, 1999; Acero, 2001, Acero, 2003; Westerhoff, 2006], Peroxon ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$) [Rosenfeldt, 2006; Acero, 2003; Acero, 2001], UV/ H_2O_2 [Rosenfeldt, 2006; Rosenfeldt & Linden, 2007; Pereira, 2007] und UV/ O_3 [Benitez, 2004] eingesetzt. Der Referenzstoff *p*-CBA reagiert sehr schnell mit Hydroxylradikalen, wird aber nur vernachlässigbar langsam durch Ozon umgesetzt. Der beobachtete Abbau von *p*-CBA kann mit dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden:

$$-\frac{d[p\text{-CBA}]}{dt} = k'[p\text{-CBA}] = k_{p\text{-CBA},\bullet\text{OH}}[p\text{-CBA}][\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} \quad (\text{Gl. 3.19})$$

Die im Versuch ermittelte Geschwindigkeitskonstante k' beinhaltet die stationäre Hydroxylradikalkonzentration $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ im System (Gl. 3.16). Mit der bekannten Reaktionskonstante $k_{p\text{-CBA},\bullet\text{OH}} = 5,0 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ und der gemessenen Geschwindigkeitskonstante k' kann die stationäre Hydroxylradikalkonzentration $[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}}$ berechnet werden [Haag & Hoigné, 1985]:

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{k'}{k_{p\text{-CBA},\bullet\text{OH}}} \quad (\text{Gl. 3.20})$$

Die stationäre Hydroxylradikalkonzentration ergibt sich aus einer konstanten Initiierung der Hydroxylradikalbildung sowie einem Verbrauch der gebildeten Hydroxylradikale an Scavengern:

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{ss}} = \frac{\text{formation rate of } \bullet\text{OH}}{\text{scavenging rate}} \quad (\text{Gl. 3.21})$$

$$\text{scavenging rate} = \sum_i k_{S_i} \cdot [S_i]$$

Aus dem Abbau des Referenzstoffes und der Kenntnis der Radikalfänger im System, kann somit die Bildungskonstante für Hydroxylradikale berechnet werden. Die typischen Scavenger Hydrogencarbonat, Methanol (MeOH) und DOC weisen folgende Reaktionskonstanten auf: $k_{HCO_3^-, \cdot OH} = 8,5 \cdot 10^6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $k_{MeOH, \cdot OH} = 8,9 \cdot 10^8 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$ und $k_{DOC, \cdot OH} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ L}/(\text{mg} \cdot \text{s})$ [Rosenfeldt, 2005].

Die berechnete Hydroxylradikalbildung wurde zur Berechnung der stationären Hydroxylradikalkonzentration unter den Bedingungen des Abbauversuches des Geruchsstoffes verwendet (analog Gl. 3.21). Aus der stationären Hydroxylradikalkonzentration und der in der Literatur gegebenen Reaktionskonstante der Geruchsstoffe mit Hydroxylradikalen lässt sich die Abbaukonstante der Geruchsstoffe berechnen (analog *p*-CBA in Gl. 3.20). Die Vorgehensweise zur Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Geruchsstoffabbau nach indirekter Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration in einem Modellsystem gibt Abbildung 11 schematisch wieder. Die Versuche zum Abbau von *p*-CBA wurden in einem Modellwasser (Reinstwasser mit 15 mmol/L Hydrogencarbonat) durchgeführt, damit der Referenzstoff nicht maßgeblich zur Radikalfängerkapazität des Systems beiträgt [Elovitz & von Gunten, 1999]. Neben der Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration in einem Modellsystem, wurde die indirekte Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration auch direkt in den für die Versuche zum Geruchsstoffabbau verwendeten Wässern durchgeführt.

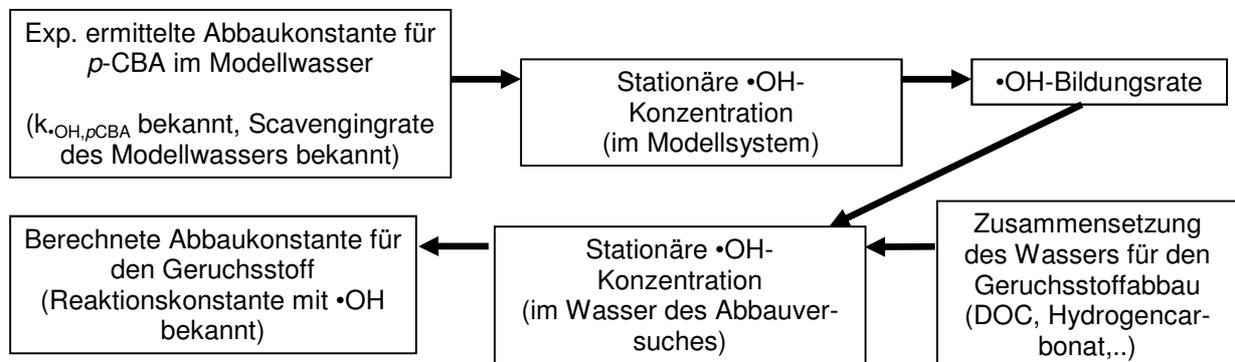


Abbildung 11: Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Geruchsstoffabbau nach indirekter Hydroxylradikalbestimmung im Modellsystem.

Die Konzentration an *p*-CBA wurde mittels HPLC (Merck Hitachi) bestimmt. Die Trennung erfolgte auf der Säule Reprosil Pur 120 C18 AQ 5 μm (Trentec Analystechnik) isokratisch mit einem Fluss von 0,8 mL/min mit folgenden Eluenten: 80 % Eluent A (85 % HPLC-Wasser, 15 % Acetonitril, 355 μL Trifluoressigsäure auf 1 L), 20 % Eluent B (10 % HPLC-Wasser, 90 % Acetonitril, 355 μL Trifluoressigsäure auf 1 L). Der Analyt wurde mit einem Photodiodenarraydetektor bei 236 nm detektiert.

3.9. Bewertungskriterium EE/O

Für den Vergleich von AOPs führten Bolton et al. [1996] das Bewertungskriterium „electrical energy per order“ (*EE/O*) ein. *EE/O* ist die elektrische Energie, die aufgewendet werden muss, um die Konzentration eines Spurenschadstoffes um eine Größenordnung zu reduzieren. Voraussetzung für die Anwendung dieses Bewertungskriteriums ist, dass der Abbau einer Kinetik pseudo-erster Ordnung folgt, also unabhängig von der Ausgangskonzentration ist. Für Batchsysteme berechnet sich *EE/O* (in kWh/m³) nach folgender Gleichung:

$$EE/O = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log\left(\frac{c_0}{c}\right)} \quad (\text{Gl. 3.22})$$

mit: *P* – elektrische Leistung [W], *V* – Volumen an behandeltem Wasser, *t* – Behandlungszeit [min], *c*₀ – Ausgangskonzentration des Spurenstoffes, *c* – Konzentration des Spurenstoffes

Man kann ebenso direkt die Geschwindigkeitskonstante *k'* (in 1/min) einsetzen:

$$EE/O = \frac{P \cdot 38,4}{V \cdot k'} \quad (\text{Gl. 3.23})$$

Für die UV-basierten Verfahren wird die elektrische Leistung des Strahlers als Energieverbrauch herangezogen. Bei der Verwendung von Ozon, welches aus Sauerstoff durch stille elektrische Entladung erzeugt wird, setzt man einen Energieverbrauch von 12 kWh je kg Ozon an. Wasserstoffperoxid kann als gespeicherte elektrische Energie betrachtet werden und 1 kg H₂O₂ entspricht 10 kWh [Müller & Jekel, 2001]. *EE/O* ist als Vergleichsgröße unabhängig von Bestrahlungsstärke, Durchfluss und Reaktorvolumen, wenn der Abbau dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung folgt [Bolton & Cater, 1994].

3.10. Desinfektion und Wiederverkeimung

Zur Bestimmung der Desinfektionsleistung des UV-Systems wurden dem im Versuch verwendeten Oberflächenwasser coliforme Keime oder Umweltkeime zudosiert, die aus Abwasser bzw. Talsperrensediment isoliert wurden. Die Bestimmung der koloniebildenden Einheiten (KbE) erfolgte durch Ausplattieren nach DIN EN ISO 8199 unter Verwendung von TTC Azid Agar für die coliformen Keime und DEV Nähragar für die Umweltkeime. Als weitere Methode zur Bestimmung von coliformen Keimen und *E. coli* wurde das Verfahren Colilert-18 der Firma IDEXX verwendet, das auf dem MPN-Verfahren nach DIN EN ISO 9308-3 basiert. Die dosierten Wässer wurden in kontinuierlichem Versuchsbetrieb bestrahlt und zur Bestimmung der Keimzahlreduzierung wurden nach jedem Durchlauf Proben entnommen.

Nach Abschluss des Versuches wurde die Wiederverkeimung des behandelten Wassers bei verschiedenen Temperaturen (4 °C, 22 °C und 36 °C) und bei Lichtausschluss und unter Tageslicht über 1 - 4 Tage untersucht. Zudem wurde der Einfluss der Sekundärdesinfektionsmittel Hypochlorit (zugegeben als Calciumhypochlorit) und Silber (zugegeben als Silbernitrat) auf die Wiederverkeimung überprüft.

3.11. Weitere Spurenstoffe

Zur Überprüfung der Effizienz der UV-Verfahren wurde der Abbau von weiteren Spurenstoffen untersucht. Es wurden das Herbizid Atrazin sowie die Pharmakawirkstoffe Ibuprofen, Diclofenac, Naproxen und Phenobarbital ausgewählt, deren wichtigste Eigenschaften in Tabelle 8 zusammengestellt sind. Atrazin, Naproxen und Phenobarbital wurden mittels HPLC/DAD analysiert. Da Ibuprofen und Diclofenac chromatographisch nicht getrennt werden konnten und Ibuprofen zudem ein sehr schlechtes UV-Signal aufwies, wurden diese beiden Substanzen mittels HPLC/MS/MS quantifiziert.

Tabelle 8: Eigenschaften der untersuchten Pharmawirkstoffe und des Herbizids.

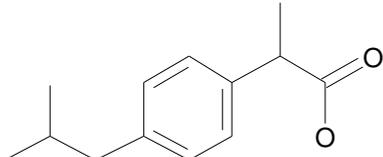
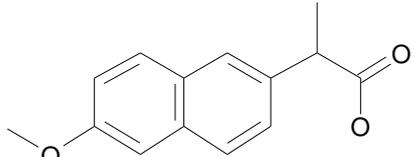
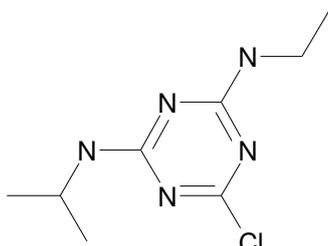
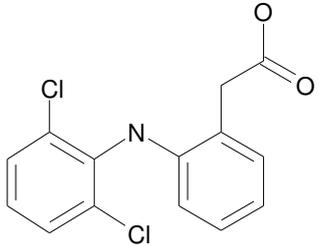
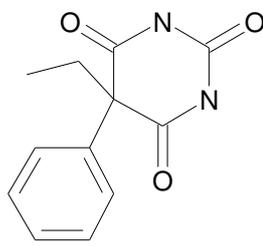
	Ibuprofen	Naproxen
Summenformel	$C_{13}H_{18}O_2$	$C_{14}H_{14}O_3$
		
CAS-Nr.	15687-27-1	22204-53-1
Molekulargewicht	206,3	230,3
Einsatz/Wirkung	Entzündungshemmer	Entzündungshemmer, Schmerzmittel
Hersteller	Cayman	

Tabelle 8 (Fortsetzung)

	Atrazin	Diclofenac	Phenobarbital
Summenformel	$C_8H_{14}ClN_5$	$C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$	$C_{12}H_{12}N_2O_3$
			
CAS-Nr.	1912-24-9	15307-86-5	50-06-6
Molekulargewicht	215,7	296,1	232,2
Einsatz/Wirkung	Herbizid	Schmerzmittel	Antiepileptikum
Hersteller	Ehrenstorfer	Calbiochem	Fragon

Für die Bestimmung mittels HPLC/DAD wurde ein Eluent aus 500 mL HPLC-Wasser, 25 mL Acetonitril und 70 µL Essigsäure verwendet. Die Trennung erfolgte auf der Säule Polaris 3 C18-Ether von Varian. Es wurde mit folgendem Pumpenprogramm bei einer Fließgeschwindigkeit von 0,45 mL/min gearbeitet:

Tabelle 9: Pumpenprogramm für HPLC/DAD.

t [min]	Acetonitril	Eluent
0	20 %	80 %
8	80 %	20 %
20	80 %	20 %
25	20 %	80 %
31	20 %	80 %

Es wurden 100 µL Probe injiziert und die Quantifizierung erfolgte mit einem UV-Detektor (Merck Hitachi L-4500) bei 224 nm für Atrazin und Naproxen und bei 208 nm für Phenobarbital.

Das HPLC/MS/MS-System (HP 1100 HPLC mit AB Sciex 3200 Q Trap) arbeitete mit einer Flussrate von 150 µL/min, einem Eluenten aus 95 % Methanol und 5 % HPLC-Wasser mit Zugabe von 15 µL Ameisensäure und der Säule Gemini-NX 3u C-18 von Phenomenex. Es wurden 100 µL injiziert und folgendes Pumpenprogramm verwendet:

Tabelle 10: Pumpenprogramm für HPLC/M/MS.

t [min]	Wasser	Eluent
0	50 %	50 %
0,5	50 %	50 %
5	0 %	100 %
18	0 %	100 %
20,5	50 %	50 %
56	50 %	50 %

Für Diclofenac wurde der Massenübergang m/z 293,9→249,8 und für Ibuprofen m/z 205,0→188 quantifiziert.

Die Kalibrierung erfolgte extern in einem Bereich von 25 – 500 µg/L. Dabei wurden folgende Nachweisgrenzen erreicht: 11 µg/L für Phenobarbital, 3 µg/L für Atrazin, 13 µg/L für Naproxen; 22 µg/L für Diclofenac und 21 µg/L für Ibuprofen. In den Versuchen wurden die Stoffe in Mischung mit einer Ausgangskonzentration von jeweils 500 µg/L eingesetzt. Die Substanzen wurden vor jedem Versuch eingewogen und im Ultraschallbad gelöst.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Geruchsstoffanalytik

Bei der Analytik der Geruchsstoffe lag der Fokus auf biogenen Geruchsstoffen, die in Trinkwassertalsperren vorkommen, und dabei vor allem auf Stoffwechselmetaboliten benthischer Cyanobakterien. Ziel der Untersuchungen war die Ursache für die Geruchsbeeinträchtigungen, die meist im Frühsommer auftraten und als ‚erdig‘ beschrieben wurden, zu finden.

4.1.1. *Qualitative Untersuchungen*

Von 2007 bis 2009 wurden die drei sächsischen Trinkwassertalsperren Klingenberg, Saidenbach und Cranzahl regelmäßig beprobt und auf Geruchsstoffe hin untersucht. In den Jahren 2007 und 2008 wurden vor allem qualitative Messungen an Freiwasserproben, Mischproben benthischen (am Gewässergrund vorkommenden) Bewuchses sowie sogenannten „Krötenhäuten“ durchgeführt (siehe Abbildung 12). Als „Krötenhaut“ wird Biomasse benthischer Cyanobakterien bezeichnet, die sich während einer Phase hoher Photosyntheserate und der daraus folgenden Einlagerung von Sauerstoffbläschen in der Biomasse aus dem großflächigen Bewuchs am Gewässergrund löst und auf der Wasseroberfläche treibt [Chorus & Bartram, 1999]. Die Entwicklung der benthischen Cyanobakterien während des Untersuchungszeitraumes ist bei Ludwig [2012] beschrieben.



Abbildung 12a: Benthische Cyanobakterien in der TS Cranzahl, Sept. 2007 (Foto: F. Ludwig).



Abbildung 12b: „Krötenhaut“ in der TS Saidenbach (Foto: F. Ludwig).

Abbildung 13 und Abbildung 14 zeigen beispielhaft zwei GC/MS-Chromatogramme von Proben aus den Trinkwassertalsperren. Eine tabellarische Zusammenstellung der untersuchten Proben und der mittels GC/MS im Scan-Modus erfassten potentiellen Geruchsstoffe ist in Anhang A.3 zusammengestellt. Die Geruchsstoffe wurden anhand der Übereinstimmung von Retentionszeit und Massenspektrum mit einem Standard (Tabelle 4) oder mit Hilfe der Massenspektrenbibliothek identifiziert.

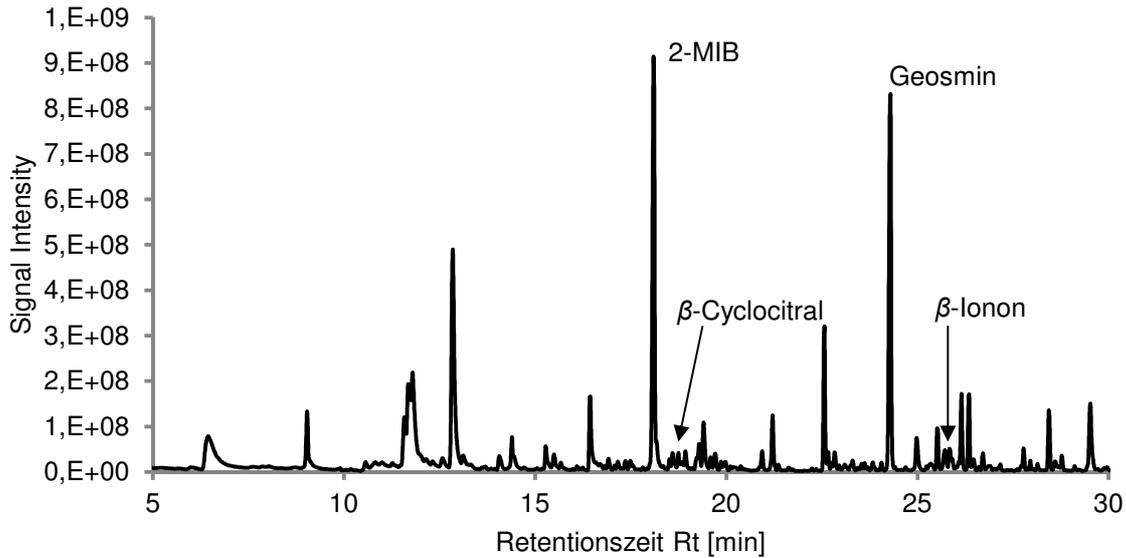


Abbildung 13: GC/MS-Chromatogramm einer „Krötenhaut“ aus dem Stauwurzelbereich der Talsperre Klingenberg vom 12.06.2007.

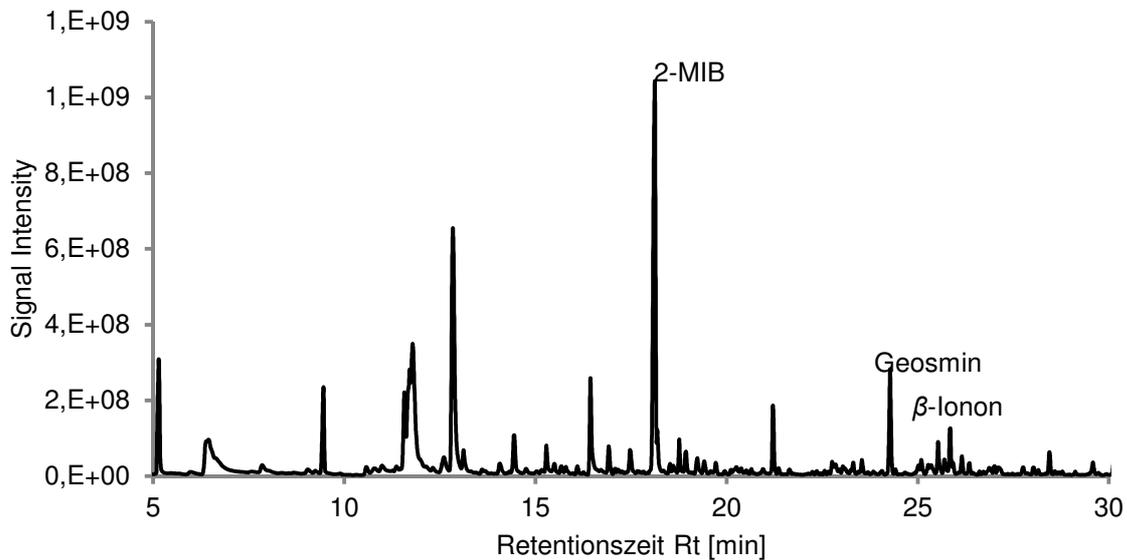


Abbildung 14: GC/MS-Chromatogramm einer Mischprobe benthischen Bewuchses aus der Talsperre Cranzahl vom 6.06.2007.

In der Tabelle in Anhang A.3 wurden die erfassten Substanzen den vier Gruppen biogener Geruchsstoffe nach Jüttner [2002] zugeordnet (siehe Abschnitt 2.1.2).

Aus der Gruppe der schwefelhaltigen Geruchsstoffe wurde in den untersuchten Proben nur Dimethyltrisulfid identifiziert, welches in zwei Biomasseproben von Cyanobakterien aus der TS Cranzahl vorkam. Dimethyltrisulfid kann ab einer Konzentration von 10 ng/L mit dem Geruch verrottender Vegetation wahrgenommen werden [Peter, 2008]. Die beiden betroffenen Proben zeichneten sich dadurch aus, dass sie nach einigen Tagen eine rote Färbung annehmen. Die rote Färbung sowie das Auftreten von Dimethyltrisulfid deuten auf eine bakterielle Zersetzung der Biomasse hin. Es ist unwahrscheinlich, dass schwefelhaltige Geruchsstoffe die jährlich auftretenden Geruchsstoffbeeinträchtigungen in den Trinkwassertalsperren hervorrufen.

In den untersuchten Proben wurden eine Vielzahl von Aldehyden und Alkoholen (z. B. Octanal, 1-Nonanol) identifiziert. Bei diesen Verbindungen kann es sich potentiell um Geruchsstoffe handeln, die als Lipoxygenase-Produkte von benthischem oder planktischem Bewuchs freigesetzt werden. Aldehyde und Alkohole weisen ab Konzentrationen im $\mu\text{g/L}$ -Bereich meist einen fruchtigen oder seifigen Geruch auf, beispielsweise liegen die Geruchsschwellenwerte von Octanal und 1-Nonanol im Bereich von 1 – 80 $\mu\text{g/L}$ [Schnabel, 1988]. Lipoxygenase-Produkte werden erst unter Stressbedingungen und bei Zerstörung der Zellen gebildet und freigesetzt, was dazu führt, dass die Probenahme, Probenvorbereitung und analytische Bestimmung (Filtration, Zugabe von Salz oder Lösungsmitteln etc.) die Konzentration dieser Stoffe deutlich erhöhen kann. Zudem tritt das Maximum der Geruchsbeeinträchtigung bei dieser Gruppe erst am Ende der Blüte auf [Watson, 1999; Jüttner, 2002], so dass Lipoxygenase-Produkte ebenfalls als Hauptverursacher der jährlich auftretenden Geruchsstoffprobleme auszuschließen sind.

Bei den identifizierten Verbindungen β -Cyclocitral, β -Ionon, α -Ionon, 2,2,6-Trimethylcyclohexanon, Geranylacteon, α -Ionon und α -Ionon-5,6-epoxid handelt es sich um Carotin-Oxygenase-Produkte, die ähnlich wie die Lipoxygenase-Produkte bei Zellschädigung gebildet und freigesetzt werden. Von diesen Verbindungen ist vor allem β -Ionon aufgrund der extrem niedrigen Geruchsschwellenkonzentration von 7 ng/L [Cortasis, 1995; Peter, 2008] von Bedeutung. Infolge analytischer Probleme, die u. a. auf die sekundenschnelle Bildung dieses Stoffes unter Stressbedingungen zurückzuführen sind, wurde diese Verbindung nur im Zuge der Diplomarbeit von S. Prause im Jahr 2008 quantitativ bestimmt [Prause, 2008]. Die weiterhin erfassten Substanzen dieser Gruppe wurden aufgrund ihrer vergleichsweise hohen Geruchsschwellenkonzentration als nicht relevant für die Verursachung der Geruchsstoffprobleme in den Trinkwassertalsperren eingestuft. Die Geruchsschwellenkonzentration von β -Cyclocitral liegt bei 19 $\mu\text{g/L}$ [Cortasis, 1995; Peter, 2008] und von 6-Methyl-2-heptanon bei 8 - 24 $\mu\text{g/L}$ [Ohloff, 1978]. Die Carotin-Spaltprodukte α -Ionon und α -Ionon-5,6-epoxid werden nicht von Cyanobakterien gebildet, da diese nur Carotine der β -Reihe produzieren können.

Die Terpene Geosmin und 2-MIB verursachen weltweit die meisten biogenen Geruchsstoffprobleme und waren mit großer Wahrscheinlichkeit auch die Ursache der erdig/muffigen Geruchsbeeinträchtigungen in den untersuchten Trinkwassertalsperren. Geosmin und/oder 2-MIB wurden in zahlreichen Wasser- und Biomasseproben identifiziert. Aus der Gruppe der Terpene wurden außerdem 1,8-Cineol und Campher detektiert, die von Phytoplankton-Organismen freigesetzt werden [Jüttner, 2002].

Nach den Probenahmen in den Sommermonaten 2007 und 2008 wurde am Institut für Mikrobiologie der TU Dresden an der Isolierung der benthischen Cyanobakterien aus den Phytobenthosproben, die aus den Talsperren entnommenen wurden, gearbeitet. Während dieser Zeit wurden erste Proben des Nährmediums oder der isolierten Biomasse qualitativ auf Geruchsstoffe untersucht. Als Beispiele sind in Anhang A.2 die GC/MS-Chromatogramme eines Isolates der Art *Phormidium sp.*, welche in besonders hohem Maß Geosmin produziert, und einer nicht genau bestimmten Kultur (geschätzte Reinheit: 97 %) zu sehen, die Geosmin, β -Ionon und 2,6,6-Trimethyl-Cyclohexanon freisetzt. In allen untersuchten Proben wurden vorrangig Geosmin, β -Ionon und β -Cyclocitral und vereinzelt 2,2,6-Trimethyl-cyclo-hexanon, Geranylacteon und 6-Methyl-2-heptanon nachgewiesen. Von den benthischen Cyanobakterien werden folglich neben Terpenen auch Carotin-Oxygenase-Spaltprodukte freigesetzt. Die Carotin-Spaltprodukte werden bei Zerstörung der Zellen gebildet und freigesetzt und dienen vermutlich der Abwehr von Fraßfeinden, die den Zellverbund befallen. Im Gegensatz dazu ist der Mechanismus für die Freisetzung der Terpene und deren Funktion noch nicht bekannt [Jüttner, 2002].

Die qualitativen Untersuchungen der Freiwasser- und Phytobenthosproben aus den Talsperren sowie der isolierten Cyanobakterien haben gezeigt, dass Geosmin und 2-MIB die Hauptverursacher der saisonal auftretenden Geruchsbeeinträchtigungen der Rohwässer sind und dass diese Substanzen hauptsächlich von benthischen Cyanobakterien freigesetzt werden. Das ebenfalls identifizierte β -Ionon spielt wahrscheinlich eine geringere Rolle bei der Geruchsstoffbeeinträchtigung, da es weder in so großen Mengen wie Geosmin und 2-MIB gebildet wird, noch den erdig/muffigen Geruch aufweist, der während der saisonalen organoleptischen Beeinträchtigungen erfasst wurde.

4.1.2. Quantitative Untersuchungen

Aufgrund vorangegangener Untersuchungen [Börnigk, 2004] und den qualitativen Analysen, wurden die Proben aus den Trinkwassertalsperren quantitativ auf Geosmin, 2-MIB und (zeitweise) β -Ionon hin untersucht.

Abbildung 15 zeigt den Verlauf der Geruchsstoffkonzentration in den drei untersuchten Talsperren von 2007 bis 2009. Die höchsten Geruchsstoffkonzentrationen wurden in den Jahren 2007 und 2008 in den Sommermonaten festgestellt und lagen teilweise deutlich über der Geruchsschwellenkonzentration. Das Auftreten der Geruchsstoffe korrelierte mit dem massenhaften Vorkommen benthischer Cyanobakterien [Ludwig, 2012]. Die Entwicklung von Cyanobakterien wird durch die Temperatur, die Lichtverhältnisse und die Nährstoffverfügbarkeit (v. a. Phosphor- und Stickstoff) beeinflusst.

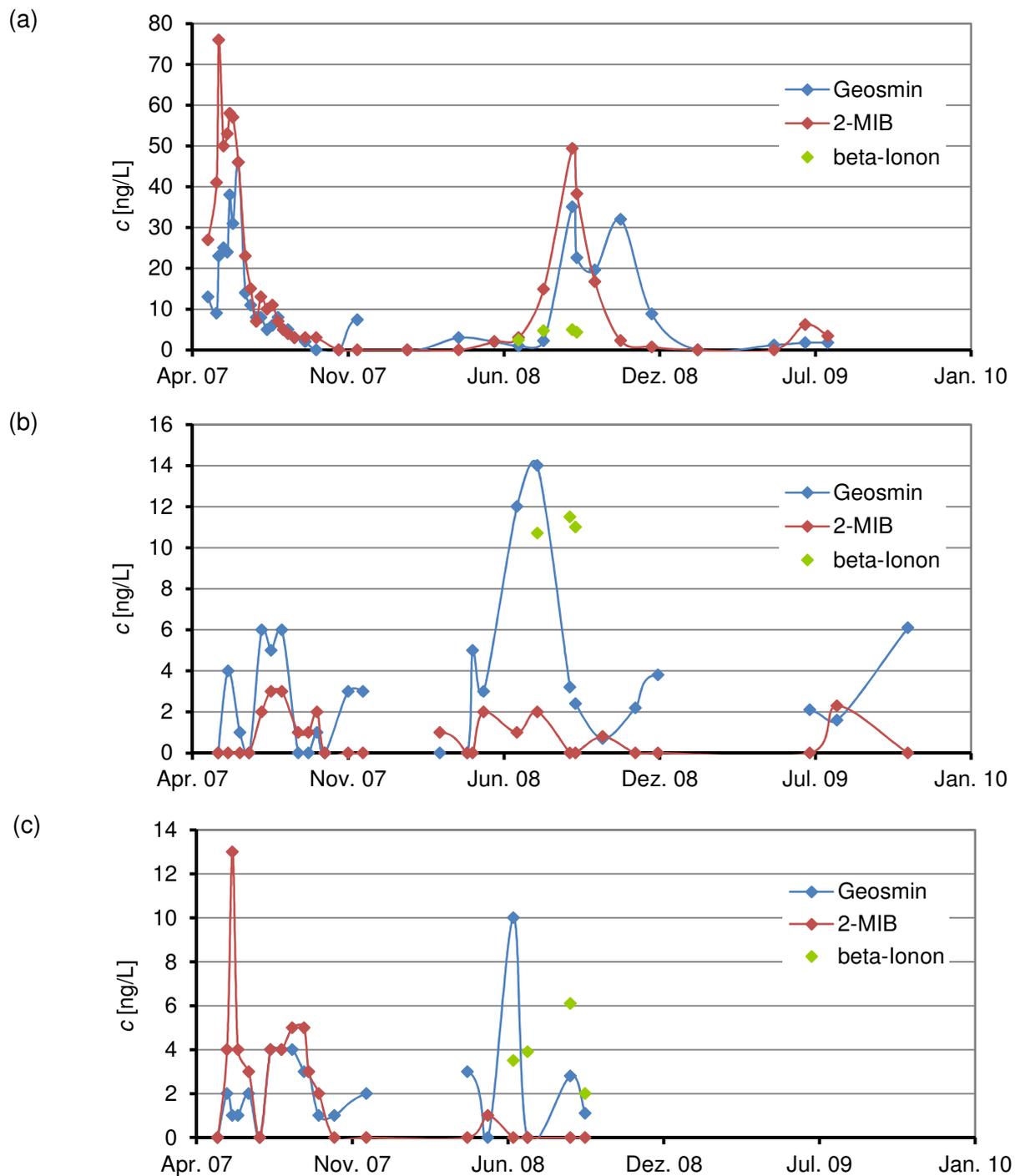


Abbildung 15: Konzentration an Geosmin, 2-MIB und β -lonon im Freiwasser (a) der TS Klingenberg, (b) der TS Saidenbach und (c) der TS Cranzahl.

Die massenhafte Entwicklung der benthischen Cyanobakterien ist vor allem auf die höheren Wassertemperaturen in den Sommermonaten zurückzuführen, da die höchsten Wachstumsraten bei 25 °C erreicht werden [Chorus & Bartram, 1999]. Die TS Klingenberg, die die Stadt Dresden mit Trinkwasser versorgt, wies aufgrund der geringeren Höhe über NN im Vergleich zu den TS Saidenbach und Cranzahl meist höhere Wassertemperaturen auf und in der TS Klingenberg wurden die höchsten Geruchsstoffkonzentrationen festgestellt (Abbildung 15a).

Cyanobakterien besitzen die Photopigmente Chlorophyll a, Allophycocyanin, Phycocyanin und Phycoerythrin und verwerten Licht im Bereich von 400 - 700 nm, der kaum von phytoplanktischen Spezies genutzt wird. Die hohen Sichttiefen in den Trinkwassertalsperren sowie die stärkere Sonneneinstrahlung in den Sommermonaten begünstigen das Vorkommen von benthischen Cyanobakterien. Zudem weisen Cyanobakterien eine hohe Speicherkapazität für Phosphor auf und ein geringes P/N-Verhältnis, wie es in den oligo- bis mesotrophen Trinkwassertalsperren vorliegt, begünstigt die massenhafte Vermehrung von Cyanobakterien, die sogenannte Algenblüte. Da für die Einzugsgebiete der Trinkwassertalsperren die Oligotrophie angestrebt wird, werden sich die Sichttiefen tendenziell noch erhöhen und infolge dessen die benthische Cyanobakterien immer bessere Lebensbedingungen vorfinden, was dazu führt, dass die Probleme mit Geruchsstoffen zukünftig noch zunehmen könnten [Ludwig, 2010]. Die quantitativen Untersuchungen haben gezeigt, dass das Auftreten von Geosmin und 2-MIB nur saisonal erfolgt, meist in den Monaten Mai bis September. Die Verfahren zur Entfernung der Geruchsstoffe während der Trinkwasseraufbereitung sollten diesem periodischen Auftreten gerecht werden und flexibel eingesetzt werden können.

4.2. Adsorption an Pulveraktivkohle⁶

Wenn in der TS Klingenberg Geruchsstoffe auftreten, wird im Wasserwerk Coschütz in Dresden, in welchem das Trinkwasser aufbereitet wird, als zusätzlicher Aufbereitungsschritt die Adsorption an Aktivkohle eingesetzt, auch in den Sommermonaten des Untersuchungszeitraumes 2007 - 2009. Der Zusatz der Pulveraktivkohle erfolgt als Suspension nach dem Flockungsbecken und nach ca. 30 min Kontaktzeit wird die Aktivkohle in der Filtration abgetrennt. Um Empfehlungen für die Optimierung des Aktivkohleeinsatzes zu geben und um diese aktuell angewendete Aufbereitungsmethode mit den weiteren untersuchten Verfahren, einschließlich der neuartigen UV-Technologie, vergleichen zu können, wurden Untersuchungen zur Adsorption von Geosmin und 2-MIB an Pulveraktivkohle durchgeführt. Dabei sollte auch geprüft werden, ob die Kurzzeitisothermen mit 30 min Kontaktzeit mit den Modellansätzen für die Konkurrenzadsorption, die ursprünglich für Gleichgewichtszustände entwickelt wurden, beschrieben werden können.

4.2.1. *Adsorptionskinetik*

Zuerst wurde die Adsorptionskinetik der beiden Geruchsstoffe aufgenommen (Abbildung 16). Die Einstellung des Adsorptiongleichgewichtes erfolgte in Reinstwasser schneller als im Wasser aus der Trinkwassertalsperre, obwohl in dem natürlichen Wasser eine höhere Pulveraktivkohledosierung verwendet wurde. Die Ergebnisse der Versuche zur Adsorptionskinetik zeigten zudem, dass sich die Lage des Gleichgewichtes je nach eingesetzter Pulveraktivkohle und nach Geruchsstoff unterscheidet.

Bei der PAC SA Super stellte sich eine geringere Gleichgewichtskonzentration ein als für MB4, die auf eine höhere Adsorptionskapazität von SA Super hinweist. Zudem ist Geosmin besser adsorbierbar als 2-MIB, da sich für Geosmin unter allen untersuchten Bedingungen eine geringere Gleichgewichtskonzentration eingestellt hatte. Die Einstellung des Adsorptiongleichgewichtes im Wasser der TS Klingenberg benötigt bis zu 8 h. Im WW Coschütz wird allerdings nur eine Kontaktzeit von ca. 30 min realisiert, deshalb wurden im Folgenden auch Versuche mit dieser Kontaktzeit (Kurzzeit-Isothermen) durchgeführt.

⁶ Auszüge aus den Ergebnissen dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: K. Zoschke, Ch. Engel, H. Börnick, E. Worch: Adsorption of geosmin and 2-methylisoborneol onto powdered activated carbon at non-equilibrium conditions: Influence of NOM and process modeling, *Water Research* 45 (2011), 4544-4550.

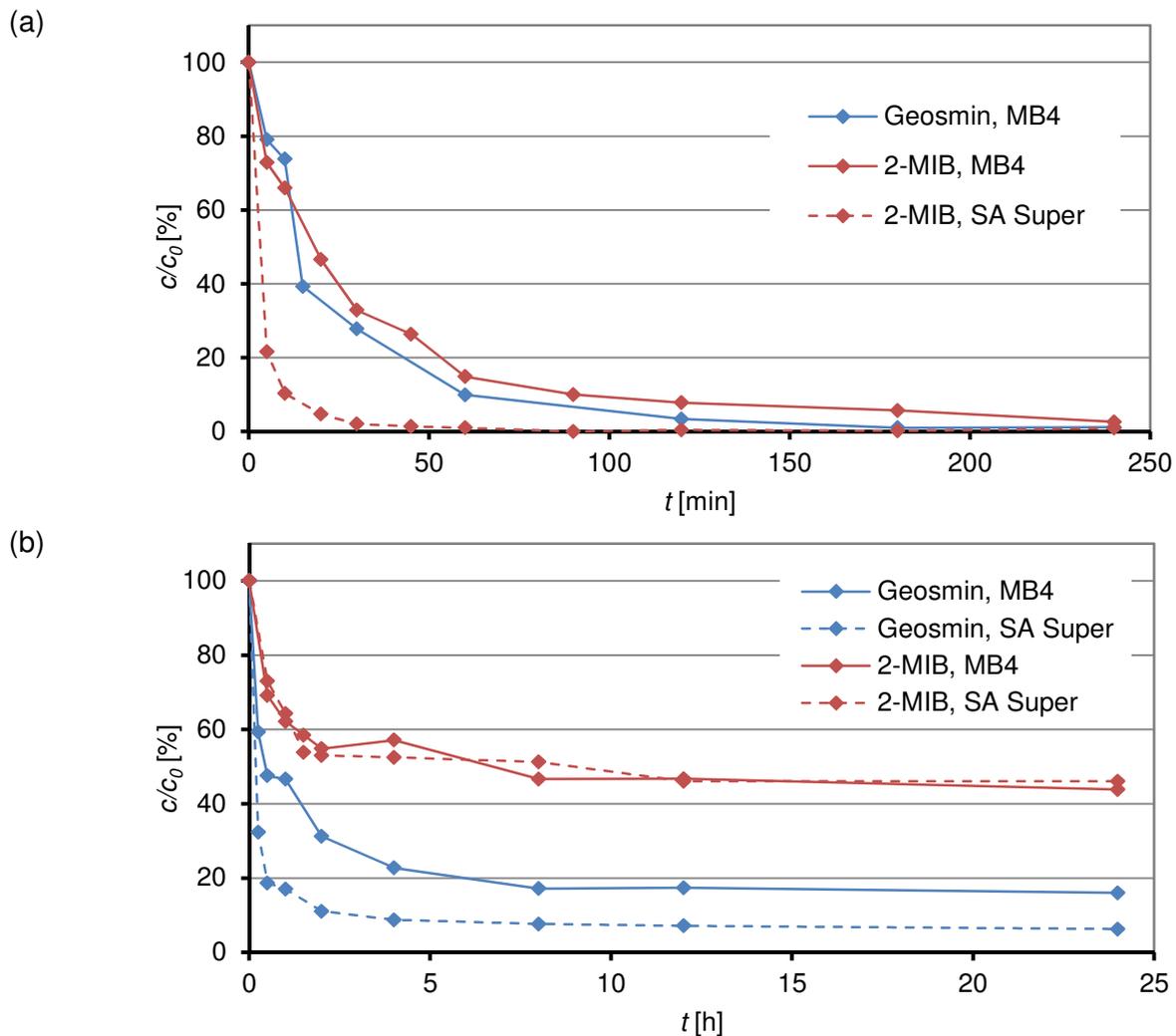


Abbildung 16: Kinetik der Adsorption von Geosmin und 2-MIB an SA Super und MB4 in (a) Reinstwasser (2,5 mg/L PAC) und (b) Wasser aus der TS Klingenberg (3,6 mg/L PAC).

4.2.2. Einflussfaktoren auf den Adsorptionsprozess

Einfluss der Eingangskonzentration und Konkurrenz der Geruchsstoffe

In Vorversuchen wurde zuerst getestet, ob die Eingangskonzentration der Geruchsstoffe oder die Anwesenheit des anderen Geruchsstoffes einen Einfluss auf den Adsorptionsprozess haben. Abbildung 17 zeigt, dass die Ausgangskonzentration der Geruchsstoffe in einem Bereich von 20 bis 200 ng/L keinen Einfluss auf den Adsorptionsprozess hat. Das steht in Übereinstimmung mit Ergebnisse von Knappe et al. [1998], Gillogly et al. [1999], Cook et al. [2001], Bruce et al. [2002] und Matsui et al. [2003]. Zudem beeinflussen sich die beiden untersuchten Geruchsstoffe nicht gegenseitig, wie die Adsorption von Geosmin in Gegenwart von 2-MIB in Abbildung 17 zeigt. Diese Ergebnisse zeigen, dass die weiteren Versuche zur Adsorption, die mit einer Ausgangskonzentration von 100 ng/L und für beide Geruchsstoffe einzeln durchgeführt wurden, auf die Bedingungen bei der Wasseraufbereitung übertragen werden können.

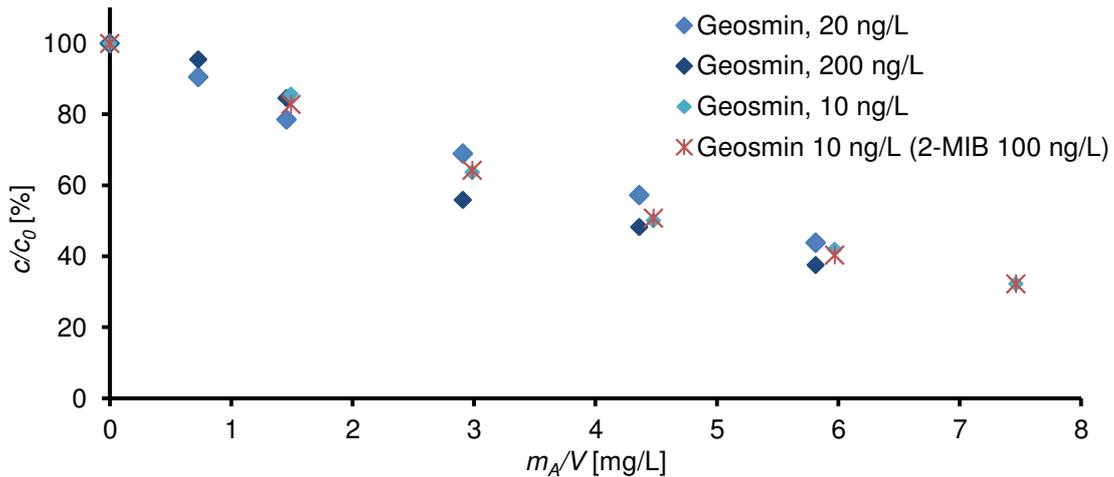


Abbildung 17: Adsorption von Geosmin an MB4 in Wasser aus WW Coschütz (Kontaktzeit: 30 min) mit verschiedenen Ausgangskonzentrationen und in Anwesenheit von 2-MIB

Einfluss der Aktivkohleart

Die Entfernung von Geosmin mit vier verschiedenen PAC aus Reinstwasser und Talsperrenwasser (Abbildung 18) zeigte, dass die eingesetzten PAC sehr unterschiedliche Adsorptionskapazitäten aufweisen und diese Kapazitäten sich auch nicht von Untersuchungen in Reinstwasser auf ein Realwasser übertragen lassen.

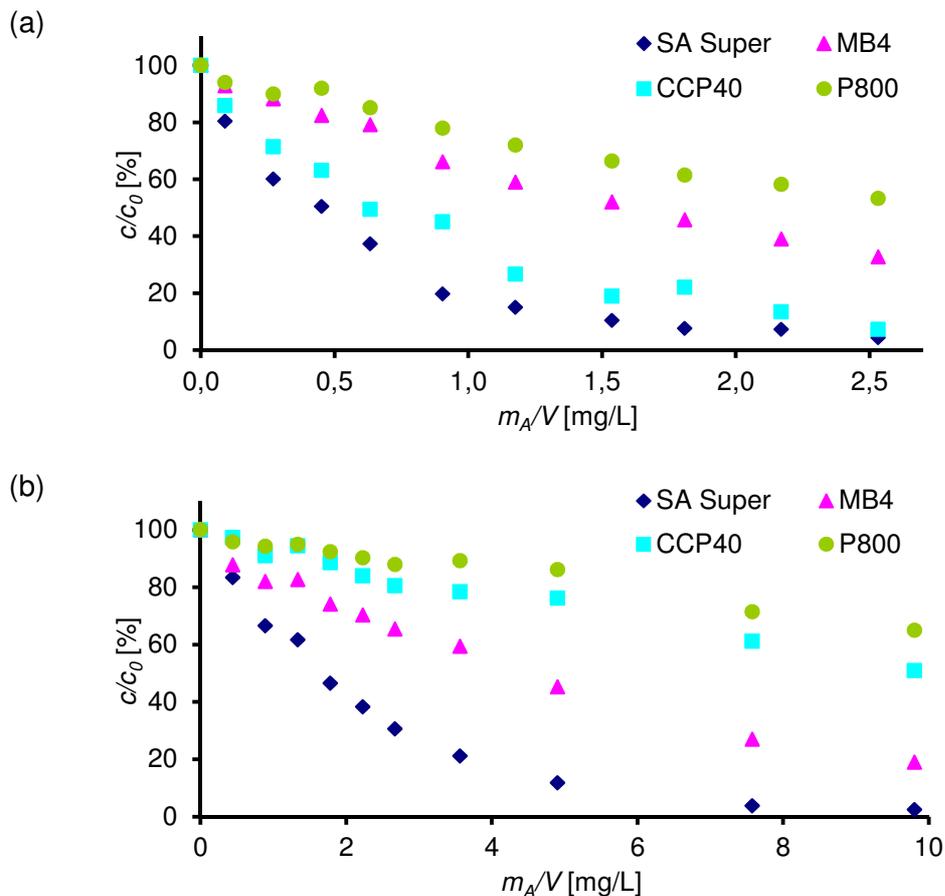


Abbildung 18: Adsorption von Geosmin an vier Pulveraktivkohlen (Kontaktzeit: 30 min, $c_0 = 100$ ng/L) in (a) Reinstwasser und (b) Wasser der TS Klingenberg.

Die Adsorptionskapazität in Wasser aus der Trinkwassertalsperre ist stark vermindert, weil das organische Material (NOM) mit dem Geruchsstoff um die Adsorptionsplätze der Aktivkohle konkurriert. Ein Grund für die unterschiedliche Adsorptionsleistung der PAC ist die Porengrößenverteilung [Lalezary, 1988; Chudyk, 1979; Newcombe, 2002a]. Abbildung 19 zeigt die mittels Stickstoffadsorption ermittelten Volumina an Mikroporen (0,4 - 2 nm) und Mesoporen (2 - 50 nm). Die PAC SA Super zeichnete sich durch das größte und MB4 durch das zweitgrößte Gesamtvolumen an Mikro- und Mesoporen aus. Das Volumen der Mikroporen ist bei allen vier untersuchten PAC etwa gleich groß, allerdings weisen SA Super und MB4 ein deutlich größeres Mesoporenvolumen auf als CCP40 oder P800.

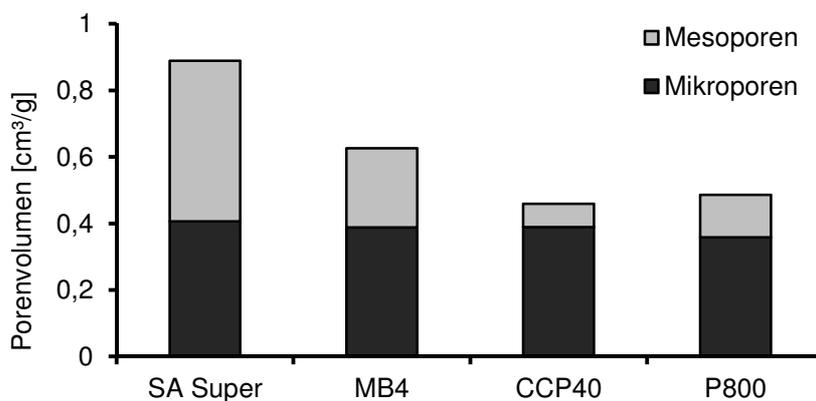


Abbildung 19: Porengrößenverteilung der untersuchten PAC.

Infolge des größeren Gesamtvolumens von Mikro- und Mesoporen weisen SA Super und MB4 im Realwasser die höchste Adsorptionskapazität auf. Beim Vergleich von MB4 und CCP40 zeigte sich in Realwasser eine bessere Adsorptionskapazität von MB4 und in Reinstwasser von CCP40. Durch Adsorption größerer NOM-Moleküle in den Mesoporen kann der Zugang zu den Mikroporen blockiert werden und damit ergibt sich eine verringerte Adsorptionskapazität in Gegenwart von NOM [Bruce, 2002; Newcombe, 2002a]. Dieser Effekt wirkt sich bei CCP40 verglichen mit MB4 stärker aus, da CCP40 ein geringeres Mesoporenvolumen besitzt.

Nach Hepplewhite et al. [2004] zeichnet sich die ideale PAC für die Entfernung von Geruchsstoffen durch eine bimodale Porengrößenverteilung aus: ein hohes Mikroporenvolumen bietet Adsorptionsplätze und ein moderates Mesoporenvolumen ermöglicht den Transport in die Poren. Aufgrund des Einflusses der Porengröße ist die Auswahl der Aktivkohle von entscheidender Bedeutung für die Optimierung des Aufbereitungsprozesses. Die weiteren Untersuchungen wurden aufgrund der vergleichsweise guten Adsorptionskapazität im Wasser aus der Trinkwassertalsperre, auch bei 30 min Kontaktzeit, vor allem mit SA Super durchgeführt.

Einfluss der Wassermatrix

In Abbildung 20 ist die Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels SA Super in Wasser direkt aus der Talsperre Klingenberg, welches als Rohwasser für das WW Coschütz genutzt wird, und Wasser aus dem WW Coschütz nach Flockungsmittelzugabe, der Dosierstelle des Wasserwerkes für Pulveraktivkohle, dargestellt.

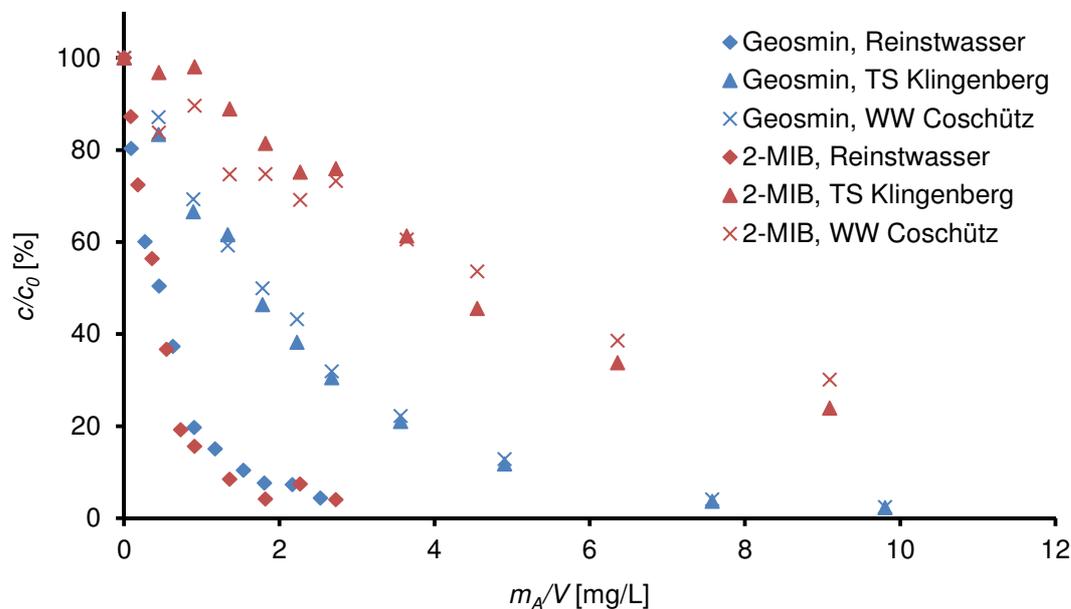


Abbildung 20: Isothermen für die Adsorption von Geosmin und 2-MIB an SA Super in Reinstwasser, Wasser aus der TS Klingenberg und Wasser aus dem WW Coschütz nach der Flockung ($c_0 = 100$ ng/L, Kontaktzeit: 30 min).

Die Ergebnisse in Abbildung 20 zeigen, dass Geosmin vor allem in Anwesenheit von NOM besser durch Adsorption entfernt wird als 2-MIB. Infolge des geringeren Molekulargewichts, der flacheren Struktur und der etwas geringeren Wasserlöslichkeit, verglichen mit 2-MIB, ist Geosmin besser adsorbierbar [Cook, 2001; Bruce, 2002], da es aufgrund dieser Eigenschaften in kleinere Poren eindringen kann und dadurch weniger der direkten Konkurrenz mit den NOM-Molekülen ausgesetzt ist. Die Adsorption der Geruchsstoffe in Wasser aus der TS Klingenberg und dem Wasser nach dem Flockungsprozess zeigte keinen Unterschied (Abbildung 20). Daraus kann abgeleitet werden, dass die Fraktion des NOM, die während des Flockungsprozesses entfernt wird, nicht mit dem Geruchsstoff um die Adsorptionsplätze konkurriert. Um diese Fraktion näher zu charakterisieren wurde, für die beiden Wässer eine Adsorptionsanalyse durchgeführt und die Größenfraktionen mittels LC/OCD aufgenommen.

Für die Adsorptionsanalyse [Sontheimer, 1988; Johannsen & Worch, 1994; Worch, 2010] wurden DOC-Isothermen der beiden Wässer aufgenommen (siehe Anhang A.4) und mit dem Programm ADSANA (entwickelt von E. Worch) ausgewertet. Die K -Werte wurden so gewählt, dass sich vier unterschiedlich adsorbierbare Fraktionen und eine möglichst gute Anpassung der experimentell aufgenommenen Werte ergeben.

Die K -Werte wurden auf 0, 15, 55 und 150 (mg/g)/(mg/L)ⁿ gesetzt, wobei die Fraktion mit $K = 0$ (mg/g)/(mg/L)ⁿ nicht adsorbierbar ist und $K = 150$ (mg/g)/(mg/L)ⁿ die höchste Adsorbierbarkeit darstellt. Für alle Fraktionen wurde ein FREUNDLICH-Exponenten n von 0,2 eingesetzt [Johannsen & Worch, 1994]. Abbildung 21 zeigt das Ergebnis der Adsorptionsanalyse für SA Super und MB4.

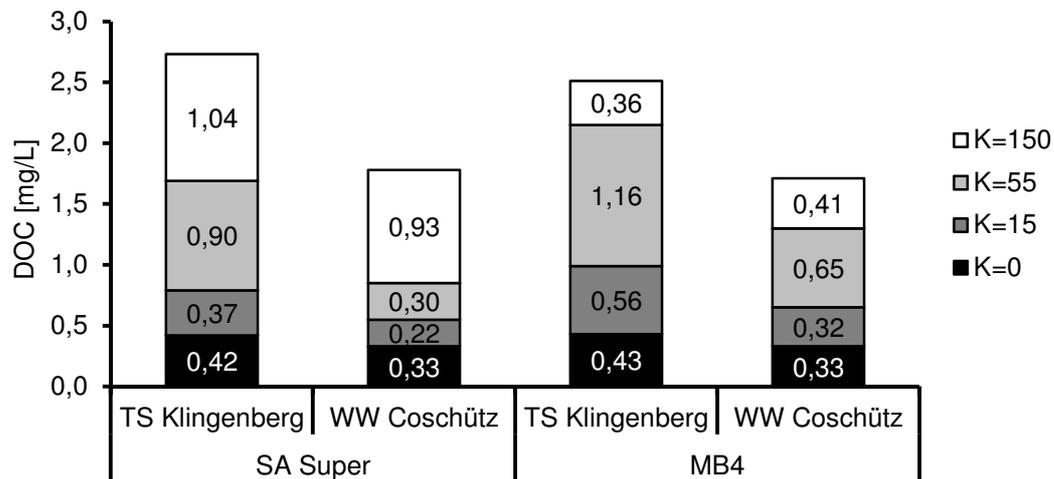


Abbildung 21: Ergebnis der Adsorptionsanalyse von Wasser aus TS Klingenberg und nach dem Flockungsprozess, Anpassung der Daten mit ADSANA (K in (mg/g)/(mg/L)ⁿ), Ausgangsdaten siehe Anhang A.4.

Der Vergleich der Gehalte der unterschiedlich adsorbierbaren Fraktionen des Rohwassers aus der TS und des Wassers aus dem WW Coschütz nach der Flockung zeigt, dass nur ein geringer Teil des NOM nicht adsorbierbar ist ($K = 0$ (mg/g)/(mg/L)ⁿ). Durch den Flockungsprozess werden vorwiegend Stoffe von geringer und mittlerer Adsorbierbarkeit entfernt, es zeigt sich aber kaum ein Einfluss der Flockung auf gut adsorbierbare Stoffe ($K = 150$ (mg/g)/(mg/L)ⁿ).

Das LC/OCD-Chromatogramm (Abbildung 22) stellt die Größenfraktionen des NOM dar. Man kann erkennen, dass im Flockungsprozess vor allem der Anteil an höhermolekularen Verbindungen (Huminstoffe, Building Blocks) entfernt wird, es aber kaum Auswirkungen auf niedermolekulare Verbindungen gibt.

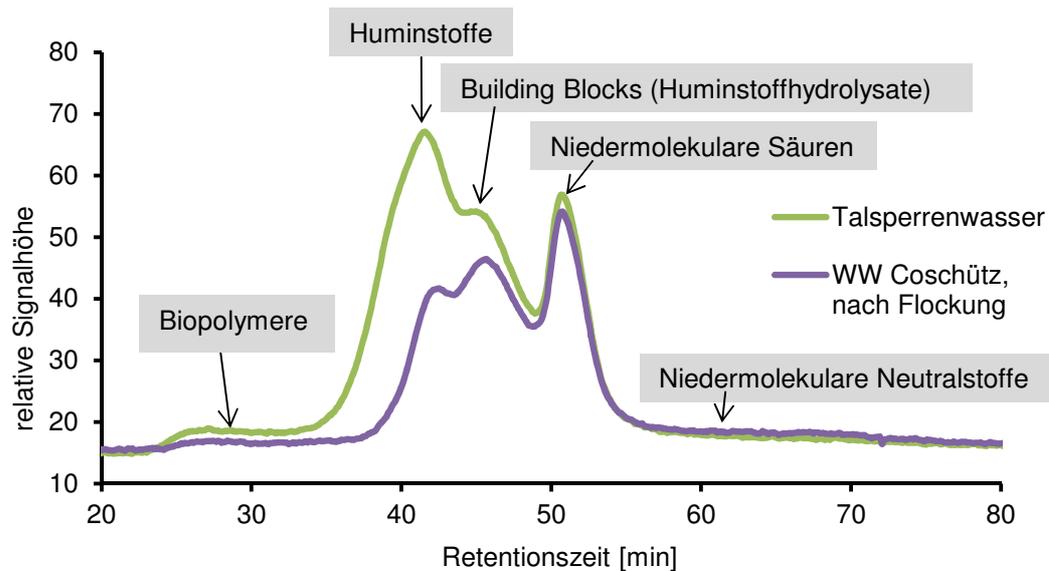


Abbildung 22: LC/OCD-Chromatogramm von Wasser aus TS Klingenberg und nach dem Flockungsprozess.

LC/OCD-Chromatogramm und Adsorptionsanalyse belegen, dass der Flockungsprozess, der den DOC von 3,0 mg/L auf 1,9 mg/L reduziert, kaum Auswirkungen auf niedermolekulare, gut adsorbierbare Verbindungen hat. Die kleine und gut adsorbierbare Fraktion des NOM ist sowohl in Wasser aus der Talsperre als auch in Wasser nach dem Flockungsprozess, in denen sich die Adsorption der Geruchsstoffe nicht unterscheidet, enthalten. Diese Fraktion steht wahrscheinlich mit den Geruchsstoffen in direkter Konkurrenz um die Adsorptionsplätze. Diese Ergebnisse spiegeln die Aussagen von Newcombe et al. [2002b] und Hepplewhite et al. [2004] wieder, wonach NOM-Fractionen mit einem Molekulargewicht von < 600 g/mol die größten Konkurrenzeffekte auf die Geruchsstoffe zeigen.

Gleichgewichtseinstellung und Isothermenparameter

Abbildung 23 zeigt die Adsorptionsisothermen für Geosmin in Reinst- und Talsperrenwasser für die Kontaktzeit, nach der das Gleichgewicht eingestellt ist (24 h), und die Kontaktzeit, die im Wasserwerk Coschütz realisiert wird (30 min). Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche unter Gleichgewichtsbedingungen als auch die Kurzzeit-Isothermen in Reinst- und Realwasser können mit der FREUNDLICH-Isotherme beschrieben werden. Man erkennt an der Lage der Isothermen, dass die Beladung bei Gleichgewichtseinstellung höher ist als bei den Kurzzeit-Isothermen, wie bereits bei den Kinetik-Versuchen (Abbildung 16) deutlich wurde. Zudem ist die Beladung in Reinstwasser höher als in Realwasser, da der organische Hintergrund des Realwassers mit den Geruchsstoffen um die Adsorptionsplätze konkurriert.

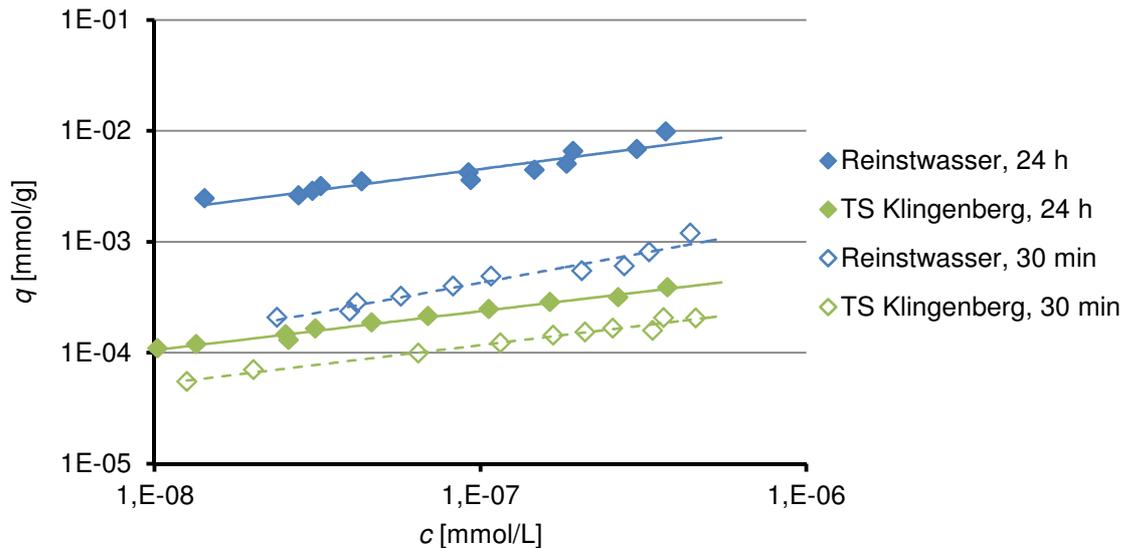


Abbildung 23: Adsorptionsisothermen für Geosmin ($c_0 = 100 \text{ ng/L}$) an SA Super in Reinstwasser und Wasser der TS Klingenberg nach 30 min und 24 h Kontaktzeit.

In Tabelle 11 sind die Isothermenparameter für die Versuche aus Abbildung 23 dargestellt. Höhere K -Werte deuten eine höhere Wirksamkeit der Aktivkohle hinsichtlich der Entfernung des Spurenstoffes an, z. B. höhere Adsorptionskapazität in Reinstwasser als in Wasser aus der Trinkwassertalsperre oder bei Erreichen des Adsorptionsgleichgewichtes nach längerer Kontaktzeit. Der Isothermenparameter n steht für die Krümmung der Isotherme und ein kleiner Wert für n weist auf eine gute Adsorbierbarkeit bei geringen Konzentrationen des zu entfernenden Stoffes hin.

Tabelle 11: FREUNDLICH-Isothermenparameter für die Adsorption von Geosmin an SA Super.

Matrix	Kontaktzeit	n	K	K	Fehler
			$\frac{(\text{mg C} / \text{g})}{(\text{mg C} / \text{L})^n}$	$\frac{(\text{mmol} / \text{g})}{(\text{mmol} / \text{L})^n}$	
Reinstwasser	24 h	0,38	48,11	2,23	8,6
TS Klingenberg	24 h	0,33	1,22	0,043	3,9
Reinstwasser	30 min	0,40	4,85	0,25	21,2
TS Klingenberg	30 min	0,35	0,86	0,034	10,7

4.2.3. Modellierung des Adsorptionsprozesses

Die Gemischadsorption der Geruchsstoffe sollte mit Hilfe der in Abschnitt 2.3.1 vorgestellten Modellansätze vorausgesagt werden. Neben der Anwendung für Gleichgewichtsdaten sollte außerdem überprüft werden, ob die Modellansätze zur Beschreibung der Kurzzeit-Isothermen geeignet sind. Mit Hilfe der Modelle kann die benötigte Aktivkohlemenge zur Erreichung eines Aufbereitungszieles bei der jeweils auftretenden Ausgangskonzentration berechnet werden. Die Beschreibung des Adsorptionsprozesses mit den verschiedenen Modellansätzen wird anhand von zwei Beispielen präsentiert.

Für die Gleichgewichtsdaten wurde die Adsorption an MB4 aus Wasser der TS Klingenberg nach 24 h (für Geosmin) bzw. 48 h (für 2-MIB) ausgewählt. Die Kurzzeit-Isothermen werden am praktischen Beispiel der Adsorption an SA Super aus Wasser aus dem WW Coschütz nach dem Flockungsprozess und einer Kontaktzeit von 30 min gezeigt.

Voraussetzung für die Modellierung sind die Einzelstoffisothermenparameter K und n des Geruchsstoffes, die mit dem Programm ISO ermittelt wurden (Anhang A.5) und die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse (Abbildung 21).

Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST)

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Modellierung mit der IAST, bei der die Parameter der Einzelstoffisotherme der Geruchsstoffe und die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse eingehen. Die IAST konnte die Konkurrenzadsorption nicht beschreiben, da mit diesem Modell der Konkurrenzeinfluss des NOM deutlich überbewertet wurde. Dieses Ergebnis bestätigt auch, dass nur ein Teil des NOM mit den Geruchsstoffen konkurriert.

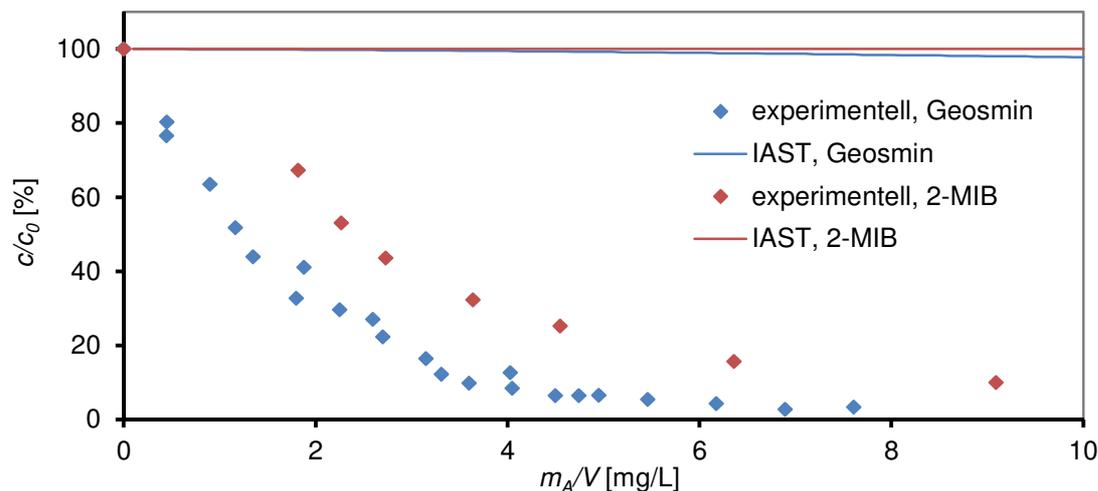


Abbildung 24: Adsorption von Geosmin und 2-MIB an MB4 in der TS Klingenberg (Kontaktzeit: 24 bzw. 48 h) und Berechnung mittels IAST.

Tracer-Modell

Das Tracer-Modell nutzt die Ergebnisse der Adsorptionsanalyse und die Gemischisotherme (Geruchsstoff in Gegenwart von NOM), um die Isothermenparameter des Spurenstoffes aufgrund der IAST anzupassen. Die ursprünglichen Einzelstoffisothermenparameter und angepassten Isothermenparameter sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Gemischadsorption konnte mit den ursprünglichen Isothermenparametern nicht vorausgesagt werden, da der Konkurrenzeffekt stark überbewertet wird (siehe IAST), deshalb sollen die angepassten Isothermenparameter den Adsorptionsprozess unter NOM-Einfluss widerspiegeln.

Tabelle 12: Isothermenparameter der Einzelstoffisotherme und angepasste Isothermenparameter berechnet mittels TRACER (Versuche mit 24 h Kontaktzeit wurden in Wasser der TS Klingenberg und mit 30 min Kontaktzeit in Wasser aus dem WW Coschütz nach Flockungsmittelzugabe durchgeführt).

PAC	Kontaktzeit	Geruchsstoff	Einzelstoffisotherme		Angepasste Isothermenparameter		Fehler %
			K $\frac{(\text{mgC/g})}{(\text{mgC/L})^n}$	n	$K_{\text{korr.}}$ $\frac{(\text{mgC/g})}{(\text{mgC/L})^n}$	$n_{\text{korr.}}$	
SA Super	24 h	Geosmin	48,11	0,38	54,49	0,06	9,1
		2-MIB	0,54	0,11	149,37	0,20	9,5
	30 min	Geosmin	4,85	0,40	156,68	0,17	7,6
		2-MIB	5,29	0,39	373,28	0,46	11,9
MB4	24 h	Geosmin	32,64	0,42	172,72	0,2	8,2
		2-MIB	1,16	0,19	238,58	0,31	4,2
	30 min	Geosmin	8,79	0,57	342,42	0,50	6,8
		2-MIB	39,67	0,67	659,57	0,97	7,3

Die angepassten Isothermenparameter K sind für alle betrachteten Adsorptionsprozesse größer als die ursprünglichen Isothermenparameter. Der Isothermenparameter n wird durch Anpassung an die Gemischisotherme für Geosmin kleiner und für 2-MIB größer. Die angepassten Isothermenparameter und die fiktiven NOM-Komponenten werden zur weiteren Beschreibung der Adsorption verwendet (siehe Abbildung 25).

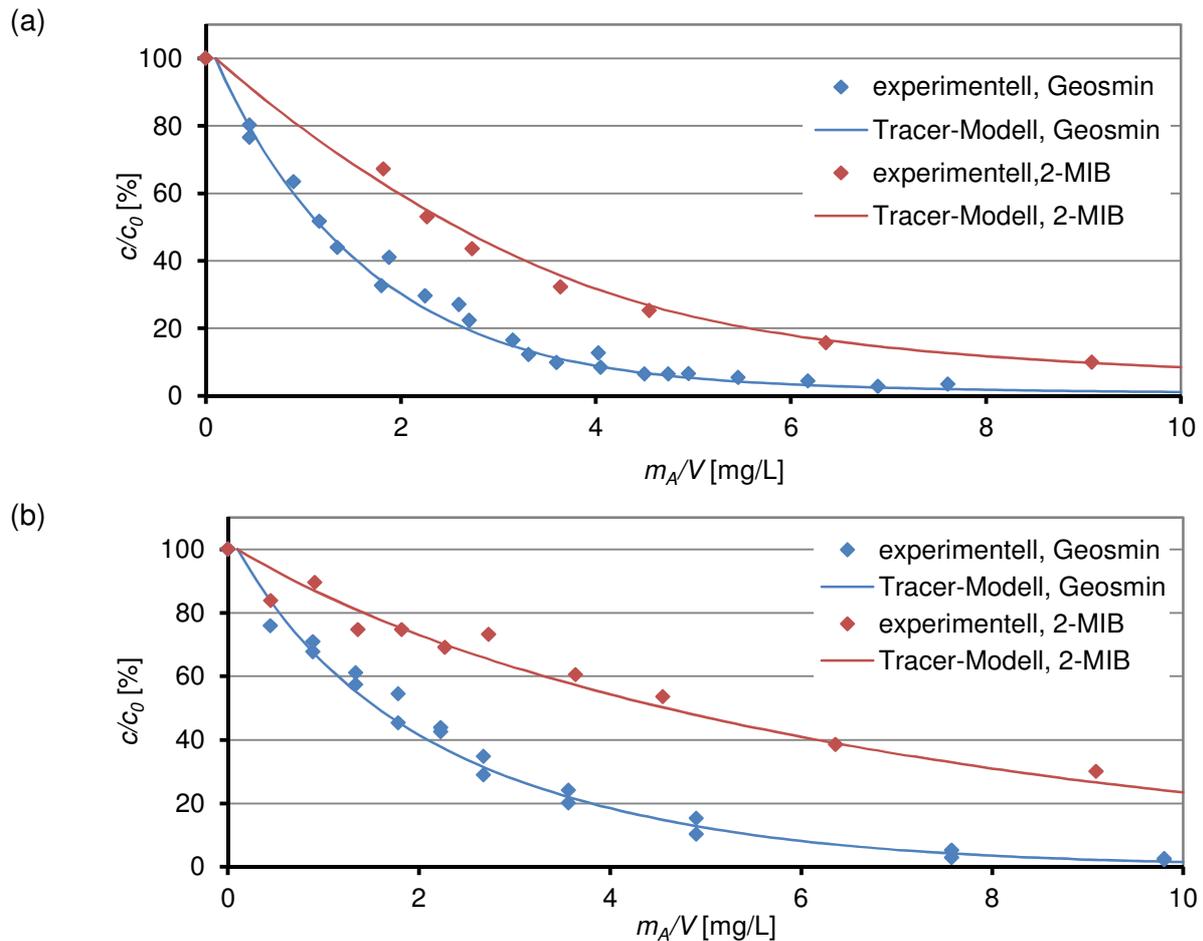


Abbildung 25: Adsorption von Geosmin und 2-MIB (a) an MB4 in Wasser der TS Klingenberg nach 24 bzw. 48 h und (b) an SA Super in Wasser nach Flockung nach 30 min und Berechnung mittels Tracer-Modell.

Das Tracer-Modell kann die Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels Adsorption an Aktivkohle gut wiedergeben. Der Modellansatz wurde ursprünglich für Gleichgewichtszustände entwickelt, kann aber, wie hier gezeigt, ebenso für die Kurzzeit-Isothermen angewendet werden.

Der Vorteil des Tracer-Modells ist, dass neben der Adsorption des Spurenstoffes auch die Adsorption der NOM-Fractionen beschrieben werden kann. Abbildung 26 verdeutlicht den Einfluss des Isothermenparameters K auf die Entfernung eines Adsorptivs. Die DOC-Fractionen mit geringem K -Wert ($K = 15$ und $55 \text{ (mg/g)/(mg/L)}^n$) werden kaum entfernt, während die dritte DOC-Fraktion und der Geruchsstoff während der Kontaktzeit effizient entfernt werden und sich somit die Zusammensetzung des DOC verändert. Zudem wird der DOC-Gehalt durch die Adsorption an Pulveraktivkohle deutlich verringert und die modellierte Kurve für den Gesamt-DOC spiegelt die experimentell ermittelten Werte gut wieder.

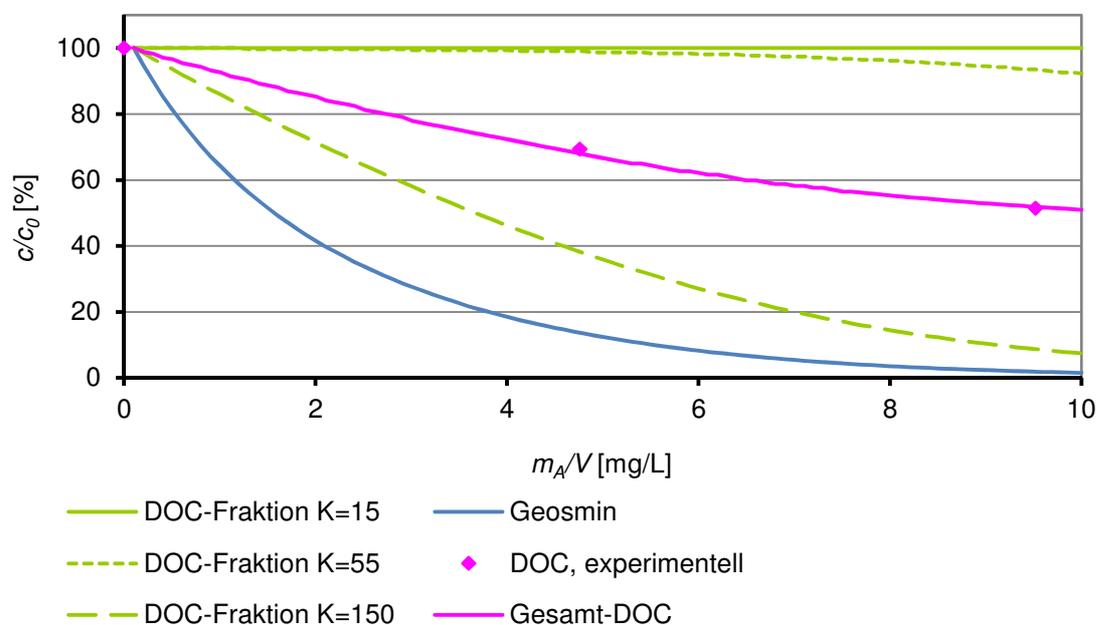


Abbildung 26: Adsorption von Geosmin und DOC-Komponenten (K in $(\text{mg/g})/(\text{mg/L})^n$) an SA Super in Wasser aus dem WW Coschütz nach dem Flockungsprozess (Kontaktzeit: 30 min) berechnet nach dem Tracer-Modell.

Equivalent Background Compound (EBC)-Modell

Im EBC-Modell wird der mit dem Geruchsstoff konkurrierende Anteil des NOM durch eine hypothetische Komponente, die EBC, beschrieben. Dabei können entweder c_0 , K und n der EBC berechnet werden oder die Isothermenparameter werden (teilweise) vom Spurenstoff übernommen. Daraus ergeben sich jeweils drei verschiedene Modellierungsvarianten für die EBC-Parameter, deren Ergebnisse in Tabelle 13 für die ausgewählten Beispiele zusammengestellt sind. Mit der EBC bietet dieses Modell die Möglichkeit die konkurrierende NOM-Fraktion und deren Verhalten während des Adsorptionsprozesses genauer zu beschreiben.

Allerdings können die EBC-Parameter stark differieren, je nachdem, ob die Parameter K und/oder n vom betrachteten Spurenstoff übernommen oder durch Anpassung ermittelt werden. Beispielsweise variiert die Konzentration der EBC in den Beispielen zwischen 10^{-1} und 10^{-5} mmol/L (Tabelle 13).

Tabelle 13: Berechnete Isothermenparameter und Ausgangskonzentration der EBC für die Adsorptionsbeispiele (grau gekennzeichnete Werte wurden vom Spurenstoff übernommen).

* Matrix: WW – Wasser aus WW Coschütz nach Flockungsprozess, TS – Wasser aus TS Klingenberg

PAC	Kontaktzeit und Matrix*	Geruchsstoff	Isothermenparameter EBC			
			K (mmol / g) (mmol / L) ⁿ	n	c_0 mmol/L	Fehler %
SA Super	24 h/ 48 h	Geosmin	21,04	0,54	$1,12 \cdot 10^{-4}$	7,4
			3,30	0,38	$6,11 \cdot 10^{-5}$	7,5
			2,23	0,38	$6,32 \cdot 10^{-5}$	7,8
	TS	2-MIB	4,20	0,79	$9,08 \cdot 10^{-4}$	6,9
			0,002	0,11	0,314	11,5
			0,007	0,11	$1,14 \cdot 10^{-5}$	19,6
	30 min	Geosmin	11,62	0,64	$7,28 \cdot 10^{-6}$	6,3
			0,39	0,40	$3,15 \cdot 10^{-6}$	5,7
			0,25	0,40	$4,00 \cdot 10^{-6}$	9,8
	WW	2-MIB	0,70	0,45	$4,00 \cdot 10^{-5}$	12,0
			0,05	0,39	0,002	16,0
			0,28	0,39	$5,01 \cdot 10^{-5}$	12,9
MB4	24 h/ 48 h	Geosmin	9,53	0,55	$6,95 \cdot 10^{-5}$	8,0
			1,20	0,42	$4,16 \cdot 10^{-5}$	8,0
			1,83	0,42	$4,21 \cdot 10^{-5}$	8,3
	TS	2-MIB	23,44	0,86	$2,33 \cdot 10^{-4}$	8,2
			0,006	0,19	0,006	22,7
			0,02	0,19	$1,26 \cdot 10^{-5}$	12,8
	30 min	Geosmin	12,33	0,73	$9,63 \cdot 10^{-6}$	6,5
			1,82	0,58	$5,02 \cdot 10^{-6}$	6,3
			1,10	0,58	$8,70 \cdot 10^{-6}$	8,1
	WW	2-MIB	26,47	0,7	$9,00 \cdot 10^{-4}$	10,0
			43,06	0,67	$3,87 \cdot 10^{-4}$	8,5
			8,00	0,67	0,002	12,0

Für die weitere Darstellung der Modellierung anhand der ausgewählten Beispiele wurden die Isothermenparameter K und n für die EBC vom Geruchsstoff übernommen. Es wird angenommen, dass EBC und Geruchsstoff dieselben Adsorptionscharakteristika aufweisen, da sie miteinander konkurrieren. Die experimentell ermittelten und modellierten Kurven für die Entfernung von Geosmin und 2-MIB (Abbildung 27) zeigen, dass die Gemischadsorption der Geruchsstoffe im Gleichgewicht sowie für die Kurzzeit-Isothermen gut mit Hilfe des EBC-Modells beschrieben werden kann.

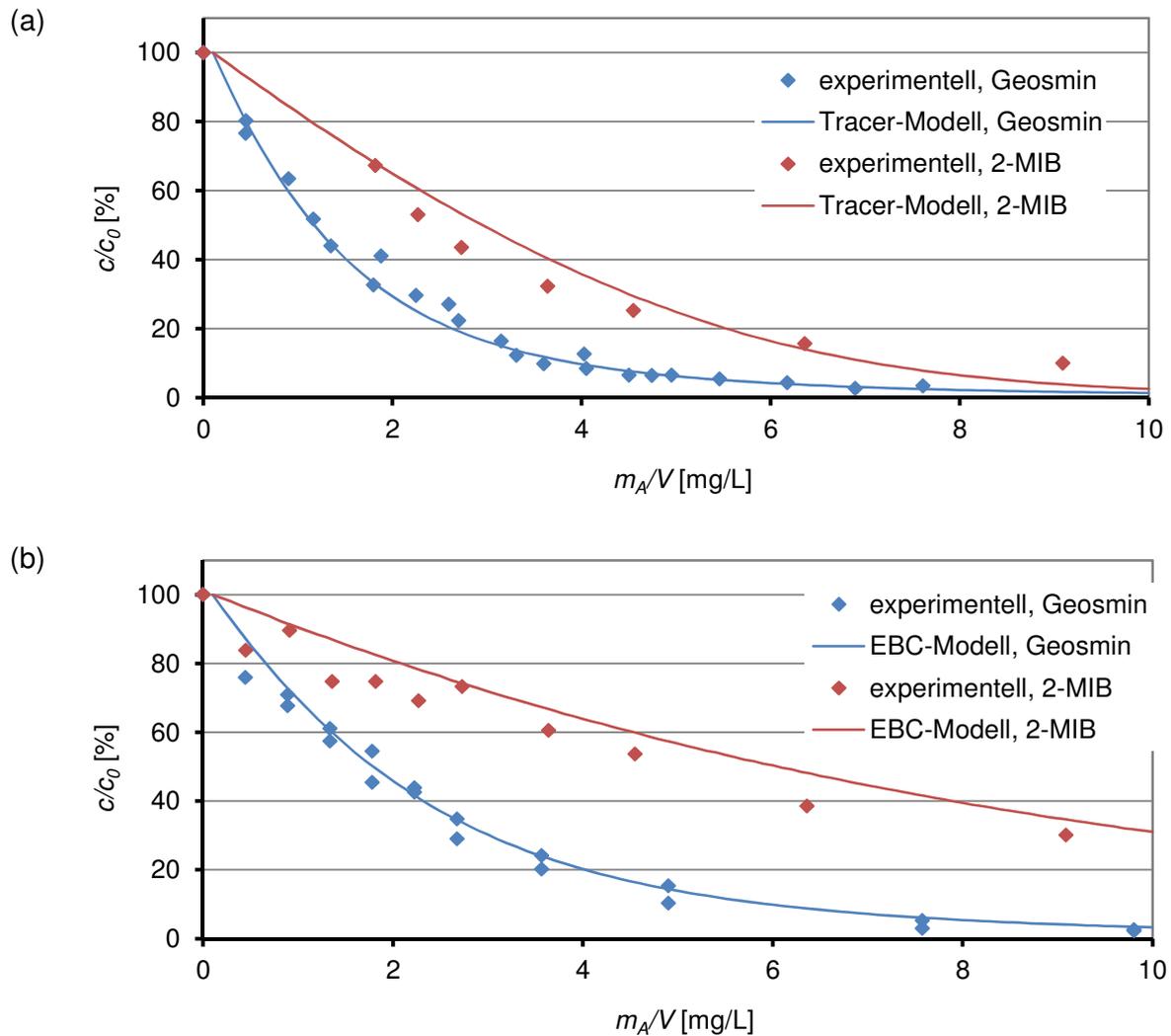


Abbildung 27: Adsorption von Geosmin und 2-MIB (a) an MB4 in Wasser der TS Klingenberg nach 24 bzw. 48 h und (b) an SA Super in Wasser nach Flockung nach 30 min und Berechnung mittels EBC-Modell (n und K von Spurenstoff).

Für das Beispiel der Kurzzeit-Isotherme (Abbildung 27b) wurde die Konzentration der EBC ermittelt: bei der Gemischadsorption von Geosmin hat die EBC eine Konzentration von $4,0 \cdot 10^{-6}$ mmol/L und für die Gemischadsorption von 2-MIB von $5,0 \cdot 10^{-5}$ mmol/L. Wenn man für den DOC eine durchschnittliches Molekulargewicht von 500 g/mol und einen Kohlenstoffanteil von 50 % ansetzt, erhält man eine EBC-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-3}$ mg/L für die Gemischadsorption von Geosmin und $1,3 \cdot 10^{-2}$ mg/L für die Gemischadsorption von 2-MIB. Im Vergleich mit dem DOC-Gehalt des Wassers aus dem WW Coschütz mit 1,9 mg/L erkennt man, dass nur ein geringer Teil des DOC mit den Geruchsstoffen um Adsorptionsplätze konkurriert. Dies bestätigt die Schlussfolgerungen aus den Ergebnissen der Adsorptionsanalyse und des LC/OCD-Chromatogramms sowie die Aussagen von Newcombe et al. [1997, 2002b].

Vereinfachter Modellansatz für Batch-Reaktoren

Für den speziellen Fall der Batch-Reaktoren entwickelten Qi et al. [2007] eine Vereinfachung des EBC-Modells, bei der die experimentellen Daten der Gemischisotherme des Spurenstoffes in Gegenwart von NOM zur Vorausberechnung verwendet werden. Die Voraussetzung dieses Modellansatzes ist die Unabhängigkeit des Adsorptionsvorganges von der Eingangskonzentration des Spurenstoffes, die für Geosmin und 2-MIB in den Vorversuchen gezeigt wurde (siehe Abbildung 17). Zudem beschrieben diese Unabhängigkeit bereits Knappe et al. [1998], Gillogly et al. [1999], Cook et al. [2001], Bruce et al. [2002] und Matsui et al. [2003]. Die gemessene Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration bei verschiedenen PAC-Dosen wird mit einem Modell mit zwei Parametern, n_1 und A_1 , beschrieben (Gl. 3.2). Für die betrachteten Beispiele ergeben sich folgende Parameter, die für einen breiten Bereich von Ausgangskonzentrationen gültig sind und mit denen die in Abbildung 28 dargestellten Kurven berechnet wurden.

Tabelle 14: A_1 und n_1 für die Adsorptionsbeispiele.

Versuch	Geruchsstoff	A_1	n_1
MB4, TS Klingenberg, 24 h / 48 h	Geosmin	1,28	0,56
	2-MIB	5,04	0,56
SA Super, WW Coschütz, 30 min	Geosmin	2,10	0,57
	2-MIB	6,38	0,84

Mit Hilfe des vereinfachten Modells von Qi et al. [2007] können die experimentell ermittelten Ergebnisse gut wiedergegeben werden. Abbildung 28b liegen die Daten der Kurzzeit-Isotherme mit 30 min Kontaktzeit zugrunde, so dass gezeigt werden kann, dass der vereinfachte Modellansatz auch angewendet werden kann, wenn sich noch kein Adsorptionsgleichgewicht eingestellt hat.

Aus den experimentellen Daten der Gemischisothermen wurden die Parameter n_1 und A_1 für die Entfernung der Geruchsstoffe in der Kontaktzeit des Wasserwerkes für verschiedene Aktivkohlen ermittelt und nach Gl. 3.3 die benötigte Menge an Aktivkohle für die Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration um 50 % und 90 % berechnet (Tabelle 15).

Tabelle 15: Berechnete Pulveraktivkohledosierungen für die Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration um 90 % und 50 % für verschiedene Aktivkohlen, Kontaktzeit: 30 min.

PAK	Geruchsstoff	Matrix	A_1	n_1	90 % Abbau	50 % Abbau
					m_A/V mg/L	m_A/V mg/L
SA Super	Geosmin	WW	2,10	0,57	5,3	1,5
	2-MIB	WW	6,38	0,84	30,2	4,8
MB4	Geosmin	WW	6,92	0,73	20,6	4,1
	2-MIB	WW	5,48	1,24	126	8,2
CCP40	Geosmin	KB	10,48	1,02	103	11,0
P800	Geosmin	KB	10,14	1,99	7891	100
	2-MIB	KB	15,80	1,71	4857	113

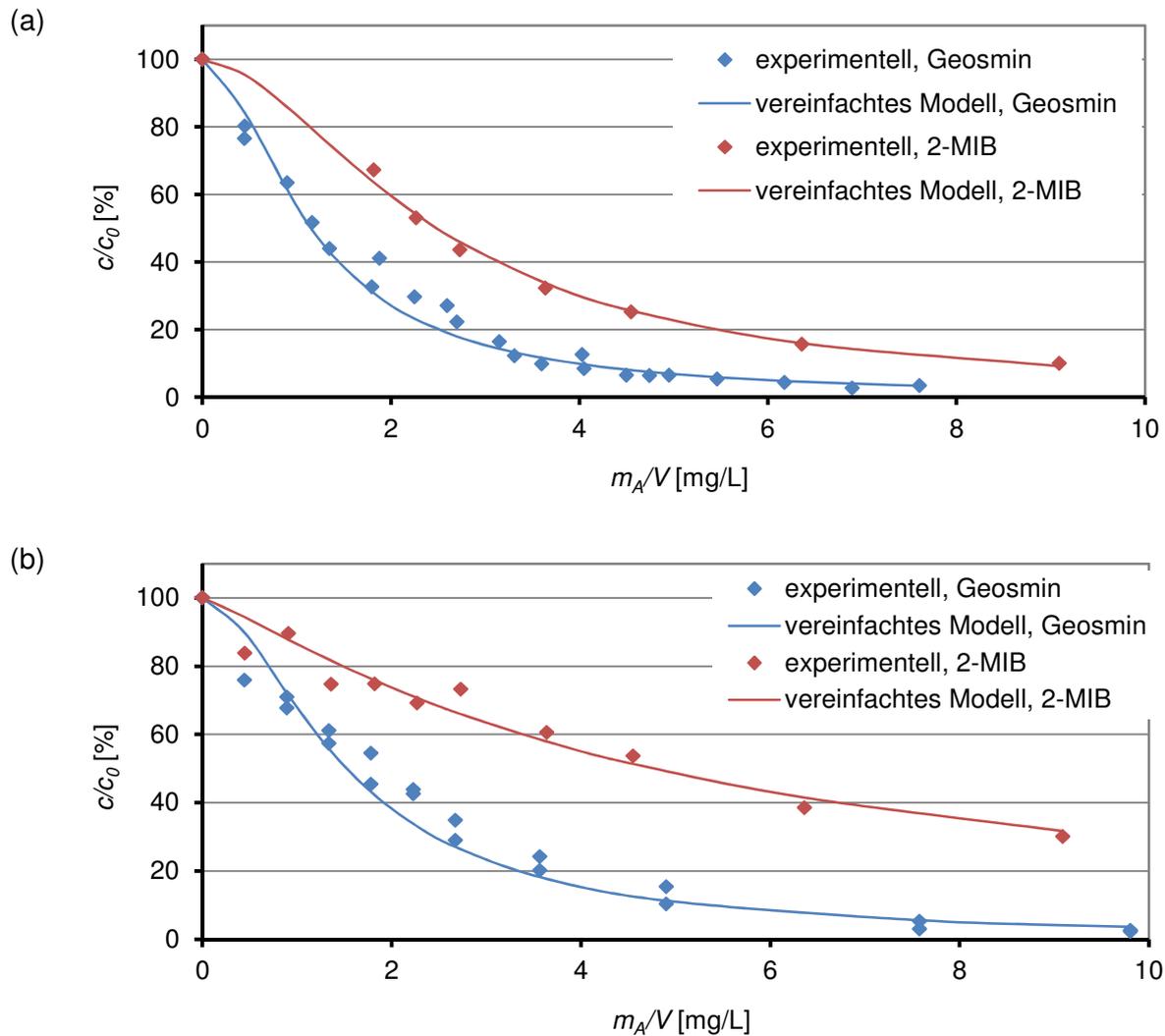


Abbildung 28: Adsorption von Geosmin und 2-MIB (a) an MB4 in Wasser der TS Klingenberg nach 24 bzw. 48 h und (b) an SA Super in Wasser nach Flockung nach 30 min und Berechnung mittels vereinfachtem Modellansatz nach Qi et al. [2007].

In Tabelle 15 wird nochmals deutlich, dass die Aktivkohlen CCP40 und P800 nicht zur Entfernung der Geruchsstoffe geeignet sind, weil eine sehr hohe Dosierung notwendig ist. Auch für die Aktivkohle MB4 müssten zur Reduzierung der Konzentration von 2-MIB um 90 % über 100 mg/L eingesetzt werden. Diese hohen Dosierungen sind wirtschaftlich nicht effizient, da hohe Kosten für die Beschaffung und Entsorgung der Aktivkohle entstehen und die Filterlaufzeiten erheblich verkürzt werden.

Die Untersuchungen zeigten, dass mit den drei Modellansätzen, die ursprünglich für Gleichgewichtszustände entwickelt wurden, ebenso die Konkurrenzadsorption von Geruchsstoffen und NOM für Kurzzeit-Isothermen (nicht im Gleichgewicht) gut vorausgesagt werden kann. Die Modellansätze können somit genutzt werden, um die für die Erreichung eines Aufbereitungszieles benötigte Aktivkohlemenge zu berechnen und somit den Prozess zu optimieren.

4.2.4. Kosten für Adsorption an Pulveraktivkohle

Der wichtigste Kostenfaktor bei der Anwendung der Adsorption an Pulveraktivkohle ist die eingesetzte Aktivkohle, während der Anteil der Betriebskosten nur gering ist und mit steigender Pulveraktivkohledosierung sinkt [Najm, 1991b]. Für ein Wasserwerk mit einer Kapazität von 60.000 m³/Tag (z. B. WW Coschütz) entfallen 82 - 95 % der Kosten für die Aufbereitung mittels Adsorption auf die Aktivkohle selbst (Dosierung: 5 – 75 mg/L) [Najm, 1991b]. In Tabelle 16 sind einige in der Literatur angegebene Preise für Pulveraktivkohlen zusammengestellt. Die Preisspanne liegt im Bereich von 0,6 – 2 €/kg, so dass sich die Kosten für die adsorptive Entfernung der Geruchsstoffe mit der Wahl der Aktivkohle erheblich beeinflussen lassen, einerseits durch die unterschiedlichen Preise und andererseits durch die unterschiedliche Adsorptionskapazität der Aktivkohlen.

Tabelle 16: Preis für Pulveraktivkohle.

* Preise in US-\$ wurden umgerechnet, 1 \$ = 0,85 €

Preis €/kg*	Referenz
0,6 - 4,7	Baker [2000]
0,75 – 1,4	Tarquin [2002]
0,55	DeWall [1977]
0,75	Najm [1991b]
1,5	Alt & Mauritz [2010]
1,8	ISA & IWW [2008] (Abschlussbericht)
1,8 – 2,0	Sterkele [2009] (Zwischenbericht)
1,75	SA Super, Norit (Preisanfrage vom 1.02.2012)

Zur Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 % mit SA Super unter den Bedingungen des Wasserwerkes Coschütz werden 5,3 mg/L PAC benötigt (Tabelle 15). Bei einer Aufbereitungsmenge von 60.000 m³/Tag entspricht diese Dosierung einem Verbrauch von 318 kg/Tag und Kosten von 557 €/Tag. Aufgrund der schlechteren Adsorbierbarkeit ergeben sich für die Entfernung von 2-MIB höhere Kosten. Während für die Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 % unter den Bedingungen des WW Coschütz 0,009 €/m³ Kosten für die Aktivkohle SA Super entstehen, sind es für 2-MIB 0,05 €/m³ bzw. 3.171 €/Tag (bei 60.000 m³/Tag).

Najm et al. [1991b] geben als Gesamtkosten für die adsorptive Entfernung von Geruchsstoffen (bei 60.000 m³/Tag und 5 mg/L PAC) Kosten von 0,0047 €/m³ an. Suffet et al. [2008] unterscheiden bei ihren Kostenangaben zwischen der Entfernung geringer und hoher Geruchsstoffkonzentrationen. Für die Entfernung geringer Konzentrationen werden Gesamtkosten von 850 - 2.600 €/Tag veranschlagt und während Perioden mit höheren Geruchsstoffkonzentrationen 3.400 - 5.100 €/Tag. Letzteres entspricht in etwa den Kosten, die aus den eigenen Untersuchungen ermittelt wurden.

Für den Einsatz von Pulveraktivkohle zur Entfernung von Spurenstoffen aus Abwasser geben Metzger & Kapp [2008] 0,02 €/m³ und Alt & Mauritz [2010] 0,027 €/m³ an. Diese Kosten sind höher als beim Einsatz im Trinkwasserbereich, da die Konkurrenz um Adsorptionsplätze in Abwasser höher ist. Auch für den Betrieb von Festbettadsorbern mit granulierter Aktivkohle zur Geruchsstoffentfernung ergeben sich höhere Kosten als bei Pulveraktivkohle, beispielsweise berechneten Pirbazari et al. [1993] für die Entfernung von 2-MIB Kosten von 0,04 - 0,16 €/m³.

4.3. Ozonung

Die Untersuchungen zur Ozonung liefern einen Einblick in die oxidative Umsetzung von Geosmin und 2-MIB, die neben der Adsorption einen weiteren Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit darstellt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den in Abschnitt 4.4.6 und 4.4.7 vorgestellten Ergebnissen zu den UV-basierten Verfahren wurde auch bei der Ozonung Untersuchungen mit Ozondosen, die mittels VUV-Bestrahlung erzeugt wurden, einbezogen.

4.3.1. Einflussfaktoren auf die Ozonung

Bei den Untersuchungen zur Ozonung wurde das mit dem Geruchsstoff angereicherte Wasser vorgelegt und kontinuierlich Ozon zugeführt. Bei einer Ozondosiererate von 400 µg/min (erzeugt mittels stiller elektrischer Entladung) wurde der Einfluss der Wasserparameter pH-Wert, Hydrogencarbonatkonzentration und DOC-Gehalt untersucht. In Abbildung 29 und Anhang A.7 sind die Ergebnisse für den Abbau von Geosmin dargestellt.

Abbildung 29a zeigt, dass Geosmin mit steigendem pH-Wert schneller abgebaut wird, da bei höheren pH-Werten mehr Hydroxidionen vorliegen, die die Zersetzung von Ozon und die Bildung von Hydroxylradikalen fördern. Entsprechend wurde bei höheren pH-Werten weniger Ozon in Lösung nachgewiesen. Der beobachtete Einfluss des pH-Wertes weist darauf hin, dass der Abbau des Geruchsstoffes vor allem durch Hydroxylradikale erfolgt und nicht durch eine direkte Oxidation durch Ozon. Auch der langsamere Abbau in Gegenwart der Radikalfänger Hydrogencarbonat und DOC (Abbildung 29b und c) bestätigt, dass der Abbau über die indirekte Oxidation verläuft. Bei erhöhtem DOC-Gehalt wird die Abbaugeschwindigkeit nicht so stark reduziert wie bei erhöhter Hydrogencarbonatkonzentration, da der NOM nicht nur als Radikalfänger fungiert, sondern auch als Initiator des Radikalkettenmechanismus (Abbildung 1). Die Reaktionskonstanten von Geosmin mit Ozon und Hydroxylradikalen unterstützen ebenfalls die Hypothese, dass der Abbau vorwiegend über den Radikalmechanismus erfolgt: Geosmin reagiert deutlich schneller mit Hydroxylradikalen ($k_{\text{Geosmin,OH}\cdot} = 7,8 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$) als mit Ozon ($k_{\text{Geosmin,O}_3} = 0,1 \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$) [Peter & von Gunten, 2007]. Glaze et al. [1990] geben für die Reaktion von Geosmin mit Hydroxylradikalen sogar eine Reaktionskonstante von $1,4 \cdot 10^{10} \text{ L}/(\text{mol}\cdot\text{s})$ an.

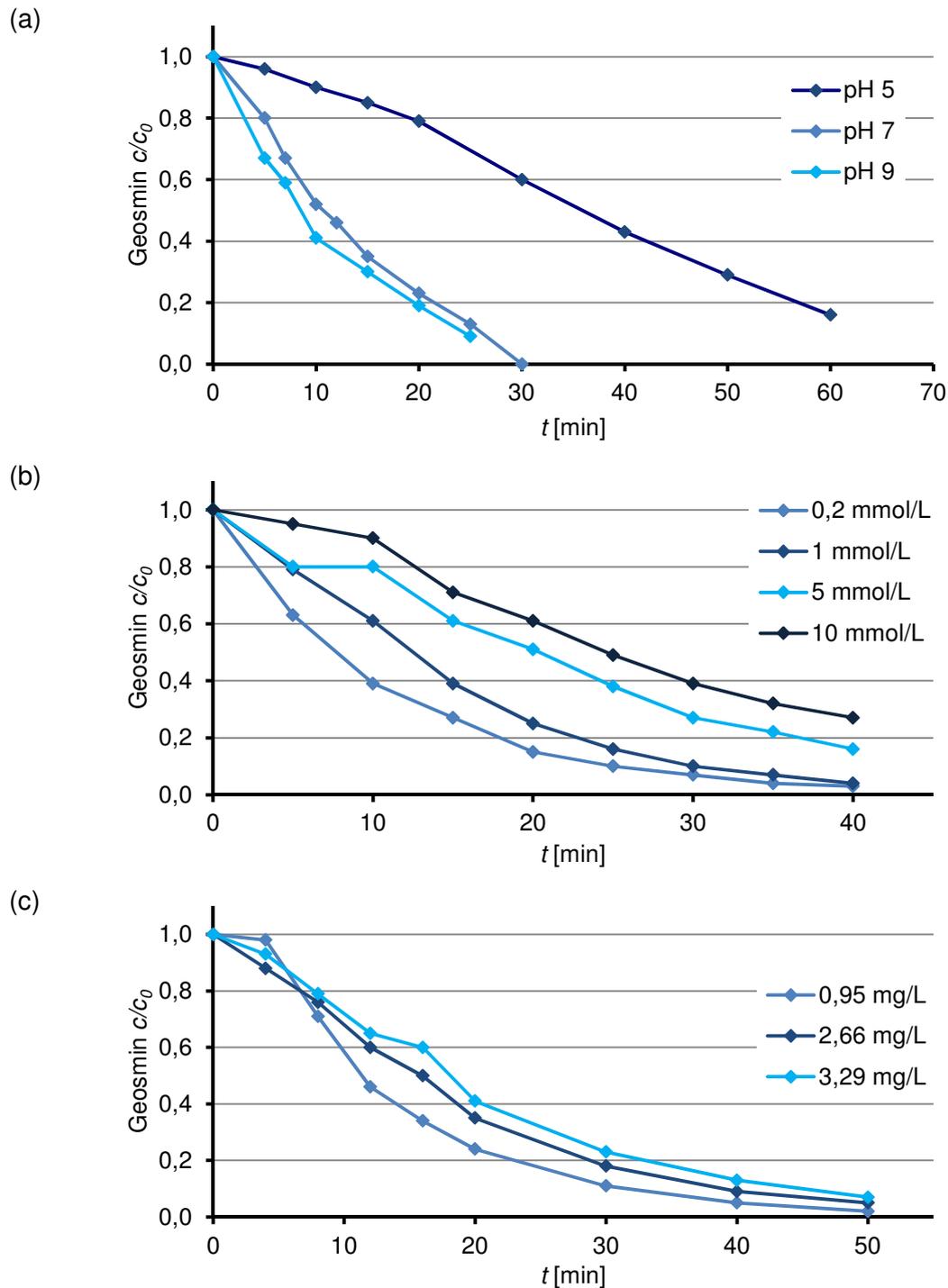


Abbildung 29: Abbau von Geosmin ($c_0 = 300$ ng/L) mittels Ozonung, kontinuierliche Ozondosierung mit $400 \mu\text{g}/\text{min}$ unter Variation von (a) pH-Wert, (b) Hydrogencarbonatkonzentration und (c) DOC-Gehalt (Versuchsbedingungen und gemessene Ozonkonzentration siehe Anhang A.7).

Die Abbaukurven für die indirekte Oxidation durch Hydroxylradikale können mit einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung beschrieben werden. Die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten unter den verschiedenen Versuchsbedingungen sind in Anhang A.7 zusammengestellt und Abbildung 30 zeigt den Einfluss des pH-Wertes auf die Abbaukonstante von Geosmin und 2-MIB graphisch.

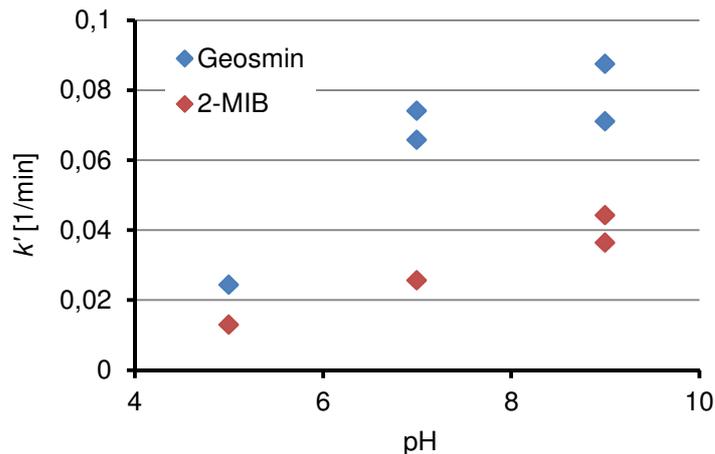


Abbildung 30: Einfluss des pH-Wertes auf den Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0 = 300$ ng/L) mittels Ozonung ($400 \mu\text{g}/\text{min}$) in Reinstwasser.

Im Vergleich zu Geosmin wird 2-MIB langsamer abgebaut, da es langsamer mit Hydroxylradikalen reagiert. Die Reaktionskonstante von 2-MIB mit Hydroxylradikalen $k_{2\text{-MIB},\text{OH}\cdot}$ liegt bei $5,1 \cdot 10^9$ L/(mol·s) [Peter & von Gunten, 2007] bis $8,2 \cdot 10^9$ L/(mol·s) [Glaze, 1990]. Die direkte Umsetzung durch Ozon weist eine deutlich geringere Reaktionskonstante $k_{2\text{-MIB},\text{O}_3}$ von $0,35$ L/(mol·s) [Peter & von Gunten, 2007] auf und trägt kaum zur Umsetzung des Geruchstoffes bei. Geosmin und 2-MIB sind als tertiäre Alkohole vergleichsweise resistent gegenüber der Oxidation mit Ozon und für eine effektive Entfernung der Geruchsstoffe mittels Ozonung sollte die Hydroxylradikalbildung maximiert werden. Im Gegensatz dazu kann β -Ionon, ein weiterer Geruchsstoff, der in Trinkwassertalsperren vorkommt, infolge der schnellen Reaktion mit Ozon ($k_{\beta\text{-Ionon},\text{O}_3} = 1,6 \cdot 10^5$ L/(mol·s)) deutlich effizienter mittels Ozonung entfernt werden [Peter & von Gunten, 2007; Prause, 2008].

Der Einfluss der Ozondosis oder Ozondosierrate (in $\mu\text{g}/\text{min}$) auf den Abbau des Geruchstoffes Geosmin wurde ebenfalls untersucht (Abbildung 31), dabei erfolgte die Ozongenerierung sowohl mittels stiller elektrischer Entladung als auch durch VUV-Bestrahlung (Abschnitt 2.5.3 und 4.4.2). Geosmin wird mit steigender Ozondosierrate schneller abgebaut, da sich bei höheren Ozonkonzentrationen im Gasstrom (und gleicher Matrix) die Konzentration an gelöstem Ozon erhöht und entsprechend mehr Ozonmoleküle für die Umsetzung zu Hydroxylradikalen zur Verfügung stehen. In den Versuchen mit geringeren Ozondosierraten, die mittels VUV-Strahlung erzeugt wurden, war die in Lösung gemessene Ozonkonzentration nur gering und lag nahe oder unterhalb der Nachweisgrenze, deshalb wird im Folgenden die Ozondosierrate oder Ozondosis (in $\mu\text{g}/\text{min}$) anstatt der gelösten Ozonkonzentration angegeben.

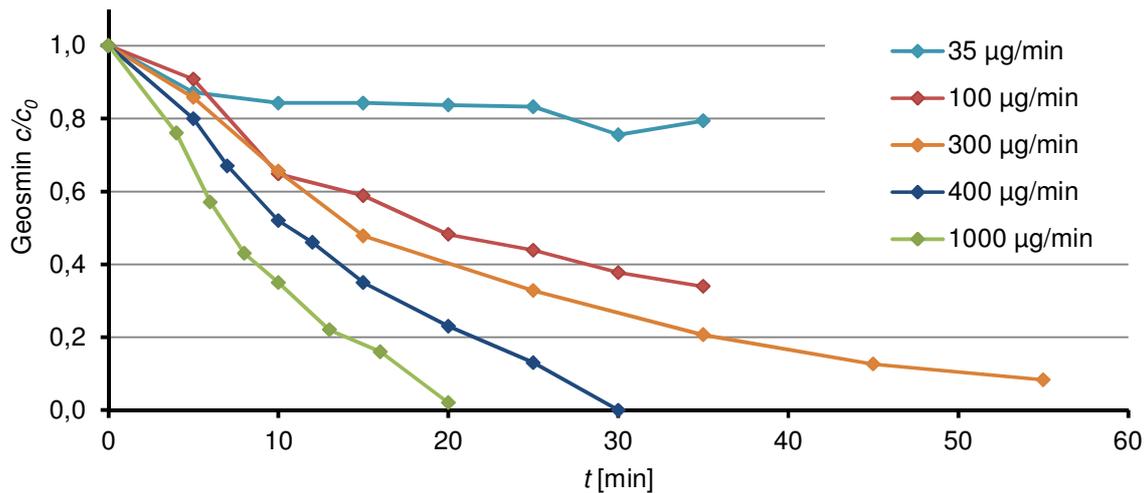


Abbildung 31: Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels Ozonung bei verschiedenen Ozondosen.

4.3.2. Kosten für die Ozonung

Für die Umsetzung von Geosmin mittels Ozonung wurde die EE/O -Werte nach Abschnitt 3.9 berechnet (siehe Abbildung 32).

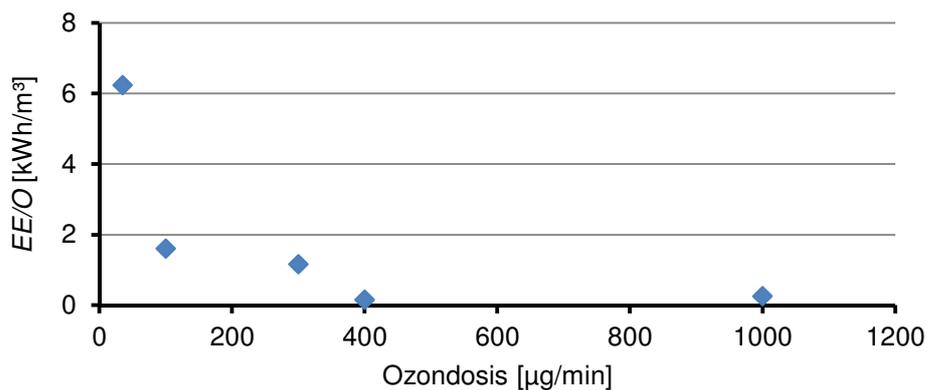


Abbildung 32: EE/O für die Entfernung von Geosmin in Reinstwasser mittels Ozonung (Daten aus Abbildung 31).

Man erkennt, dass nur bei höheren Ozondosen, die mittels stiller elektrischer Entladung und nicht mit dem VUV-Strahler erzeugt werden konnten, EE/O -Werte unter 1 kWh/m^3 (in Reinstwasser) erreicht wurden. In Wasser aus der Trinkwassertalsperre lagen die EE/O -Werte nur geringfügig über den Werten in Reinstwasser, beispielsweise ergaben sich für eine Ozondosis von 400 µg/min in Reinstwasser $EE/O = 0,15 \text{ kWh/m}^3$ und in Talsperrenwasser $EE/O = 0,22 \text{ kWh/m}^3$.

Dies ist darin begründet, dass der NOM des Realwassers nicht nur als Radikalfänger wirkt, sondern ebenso die Umsetzung von Ozon fördert (siehe Abbildung 29c). Bei der Verwendung von hohen Ozondosen muss allerdings die Bildung von Bromat aus im Wasser enthaltenem Bromid beachtet werden. Die Ergebnisse zur Bildung dieses Nebenproduktes unter den Versuchsbedingungen sind in Abschnitt 4.5.4 dargestellt.

Die hier durchgeführten Laborversuche lassen sich nur begrenzt mit den praxisnahen Versuchen in der Literatur vergleichen, weil vergleichsweise niedrige Ozonkonzentrationen eingestellt wurden, um die Wirkung von mittels VUV-Bestrahlung generiertem Ozon zu untersuchen. In der Praxis liegen die Ozonkonzentrationen in Lösung meist im Bereich von mehreren mg/L und die Kontaktzeit bei wenigen Minuten. Beispielsweise erreichten Jung et al. [2004] mit 3,8 mg/L Ozon und einer Kontaktzeit von 6,4 min eine Reduzierung der Konzentration von Geosmin und 2-MIB von 85 %. Trotzdem kann auch mit den hier gezeigten Versuchen der Einfluss der wichtigsten Wasserparameter gezeigt werden. Westerhoff et al. [2006] kamen ebenfalls zu dem Ergebnis, dass die Effizienz der Ozonung zur Entfernung von Geosmin und 2-MIB mit höherer Ozondosis und höherem pH-Wert ansteigt, da unter diesen Bedingungen mehr Hydroxylradikale gebildet werden. Und auch Glaze et al. [1990] betonen, dass Geosmin und 2-MIB durch direkte Oxidation mit Ozon nur langsam abgebaut werden können und für eine effektive Entfernung der Geruchsstoffe die Erzeugung von Hydroxylradikalen notwendig ist, die auch über die Zugabe von Wasserstoffperoxid, den Peroxon-Prozess, erreicht werden kann.

4.3.3. Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration

Bei der Ozonung kann das Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung bzw. die Annahme einer stationären Hydroxylradikalkonzentration nur zeitlich begrenzt zur Beschreibung des Spurenstoffabbaus angewendet werden. Die Reaktion des Ozons, vor allem mit den natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen, führt zu Transformationsprodukten, die meist eine geringere Reaktivität mit Ozon aufweisen als die Ausgangsstoffe. Dadurch verändert sich die Hydroxylradikalkonzentration im System mit fortschreitender Versuchsdauer. Aufgrund dieser Überlegungen wurde die Hydroxylradikalkonzentration nur im Zeitraum des Versuches als stationär betrachtet und für die Versuche für den Abbau in Reinstwasser mit den hohen Ozondosen von 400 und 1000 $\mu\text{g}/\text{min}$ bestimmt. Die Berechnung erfolgte nach Abschnitt 3.8 und ist in Anhang A.12 an einem Beispiel dargestellt. Der Abbau des Referenzstoffes *p*-CBA in einem Modellwasser (Reinstwasser mit 15 mmol/L Hydrogencarbonat) durch Ozonung konnte mit einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung beschrieben werden. Diese experimentelle Beobachtung bestätigt die Annahme einer stationären Hydroxylradikalkonzentration für den Zeitraum des Versuches. Von dieser stationären Hydroxylradikalkonzentration bei kontinuierlicher Zufuhr von Ozon im Versuch mit Modellwasser kann auf die Hydroxylradikalbildung unter den Versuchsbedingungen geschlossen werden. Aus der Hydroxylradikalbildung wurde die stationäre Hydroxylradikalkonzentration für die Bedingungen des Abbauversuches von Geosmin und schließlich die Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von Geosmin (in Reinstwasser) berechnet (Tabelle 17).

Tabelle 17: Stationäre Hydroxylradikalkonzentration und berechnete und experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels Ozonung. Berechnung mit Reaktionskonstante nach Glaze et al. [1990] (1) bzw. Peter & von Gunten [2007] (2)

Ozondosis	k'_{p-CBA}	\bullet OH-Bildung	$[\bullet\text{OH}]_{ss}$	$k'_{berechnet}$	$k'_{berechnet}$	$k'_{experimentell}$
$\mu\text{g}/\text{min}$	1/min	mol/(L·min)	Reinstwasser mol/L	(1) 1/min	(2) 1/min	1/min
400	$6,80 \cdot 10^{-3}$	$1,73 \cdot 10^{-7}$	$1,18 \cdot 10^{-13}$	0,10	0,06	0,07
1000	$1,05 \cdot 10^{-2}$	$2,68 \cdot 10^{-7}$	$1,83 \cdot 10^{-13}$	0,15	0,09	0,11

Die experimentell ermittelten Werte für die Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen den berechneten Werten, da sich die von Glaze et al. [1990] und Peter & von Gunten [2007] veröffentlichten Reaktionskonstanten unterscheiden (siehe auch Tabelle 20). Mit dem Abbau des Referenzstoffes konnte bestätigt werden, dass eine höhere Konzentration an Ozon im Gasstrom zu höheren Hydroxylradikalkonzentrationen und somit einer schnelleren Geruchstoffumsetzung führt.

4.4. UV-basierte Verfahren

Zu den UV-basierten Verfahren wurden zuerst einige Voruntersuchungen zur aktinometrischen und biosimetrischen Charakterisierung der verwendeten Strahler bzw. Bestrahlungsreaktoren sowie zur Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung durchgeführt. Anschließend wurde der Geruchsstoffabbau mittels UV- und VUV-Bestrahlung und den Kombinationen UV/H₂O₂, UV/O₃ und VUV/O₃ untersucht und es wurden Versuche zur Bestimmung möglicher Abbauprodukte von Geosmin und 2-MIB durchgeführt. In Abschnitt 4.4.9 wird die Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration und die daraus folgende Berechnung der Abbaugeschwindigkeit der Geruchsstoffe mit den UV-basierten Verfahren näher erläutert. Die verschiedenen UV-basierten Verfahren wurden am Ende dieses Kapitels anhand des Bewertungskriteriums *EE/O* miteinander verglichen.

4.4.1. *Aktinometrie und Biosimetrie*

Die Geschwindigkeit bestrahlungsbasierter Reaktionen wird stark von den prozessrelevanten Größen Bestrahlungszeit und mittlere Bestrahlungsstärke beeinflusst, die durch die Bestrahlung H gegeben werden (Gl. 2.5). Bei der Beschreibung bestrahlungsbasierter Reaktionen sollten diese Größen deshalb angegeben werden oder die Geschwindigkeitskonstante auf die Bestrahlung H , anstatt auf die Zeit, bezogen werden (siehe Gl. 3.14 und Gl. 3.17). Für die verwendeten Versuchsreaktoren wurde die mittlere Bestrahlungsstärke (bei 254 nm) für einen weiten Bereich an Transmissionen von der UMEX GmbH zur Verfügung gestellt. Diese Daten beruhen auf einer Berechnung nach dem modifizierten Zylindermodell und wurden anhand der durch den Sensor gemessenen Bestrahlungsstärke am Rand des Reaktors ermittelt. Zur Überprüfung der Berechnung wurden aktinometrische und biosimetrische Versuche durchgeführt.

Die aktinometrische Bestimmung der UV-C-Leistung P_{UV-C} wurde für einen 11 W-Quecksilber-Niederdruckstrahler durchgeführt. Die Methode beruht auf der Umsetzung des Aktinometers Kaliumferrioxalat und während des Bestrahlungsvorganges wird die Umsetzung von Fe³⁺ zu Fe²⁺ aufgenommen (Abbildung 33). Die Messwerte der Versuche sind in Anhang A.9 zusammengestellt.

Nach der in Abschnitt 3.6.1 angeführten Berechnung ergaben sich folgende Ergebnisse:

Tabelle 18: Ergebnisse der aktinometrischen Versuche

	P_{UV-C} (40 mm (Versuch 1))	P_{UV-C} (40 mm (Versuch 2))	P_{UV-C} (88 mm)
UV-Strahler	3,57 W	3,89 W	2,99 W
VUV-Strahler	3,52 W	3,88 W	2,84 W

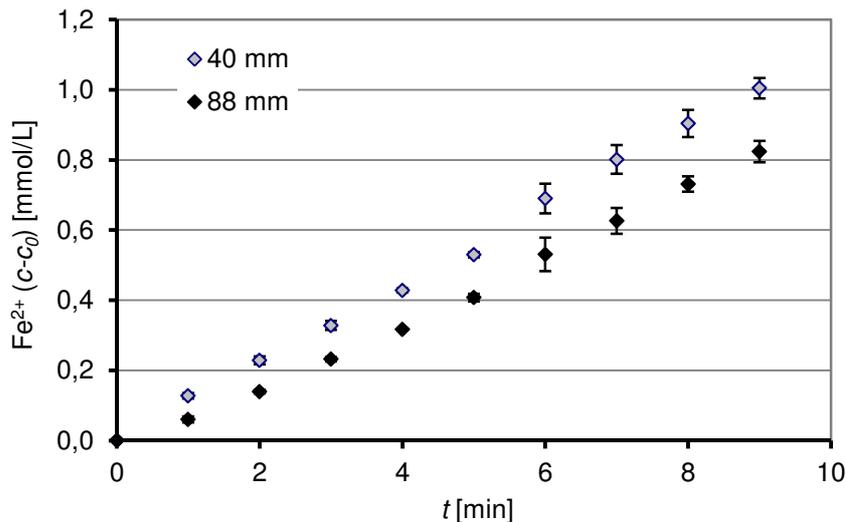


Abbildung 33: Fe(II)-Bildung bei Bestrahlung des Aktinometers mit dem 11 W-Strahler im 40 mm Reaktor ($n = 4$) und im 80 mm Reaktor ($n = 2$).

Aus den sechs Messungen ergab sich eine UV-C-Leistung von $3,45 \pm 0,44$ W bei 11 W Nennleistung. Dabei wurden keine signifikanten Unterschiede zwischen dem UV- und dem VUV-Strahler festgestellt, die sich durch die Transparenz der Strahlerummantelung für kurzwelliges Licht unterscheiden. Die Variationen zwischen den Versuchen, v. a. die geringere Bildungsrate von Fe²⁺ bei Verwendung des größeren Reaktors, sind vermutlich auf Unterschiede in der Ausbeute des hergestellten Photometers oder thermische Effekte zurückzuführen.

Die Ergebnisse der Aktinometrie wurden mit der Berechnung der UMEX GmbH Dresden auf Grundlage des modifizierten Zylindermodells verglichen. Mit der an der Reaktoraußenwand gemessenen Bestrahlungsstärke E_{Rand} von 147 W/m^2 bei Durchfluss von Reinstwasser (100 % Transmission) ergab sich eine UV-C-Leistung P_{UV-C} von 3,3 W und somit eine gute Übereinstimmung mit dem aktinometrisch ermittelten Wert.

Mittels Gl. 3.7 aus Abschnitt 3.6.1 lässt sich die Strahlerleistung in verschiedenen Abständen von der Bestrahlungsquelle berechnen. Die Bestrahlungsstärke E im Abstand r vom Tauchrohr kann nach Gl. 2.4 berechnet werden, wobei die Mantelfläche A_M im Abstand r als bestrahlte Fläche eingesetzt wird. Abbildung 34 zeigt den Verlauf der Bestrahlungsstärke innerhalb des Reaktors mit 40 mm Durchmesser bei verschiedenen Transmissionen. Für P_0 wurde die aktinometrisch bestimmte UV-C-Leistung von 3,73 W eingesetzt. Die mittlere Bestrahlungsstärke \bar{E} wurde, unter der Voraussetzung einer vollständigen Durchmischung, als Mittelwert der Bestrahlungsstärken innerhalb des Reaktorraumes berechnet. Diese Berechnung aus aktinometrisch ermittelter Strahlerleistung und dem einfachen Zylindermodell stimmen gut mit den Berechnungen der UMEX GmbH Dresden, die auf einem modifizierten Zylindermodell basieren, überein (Tabelle 19).

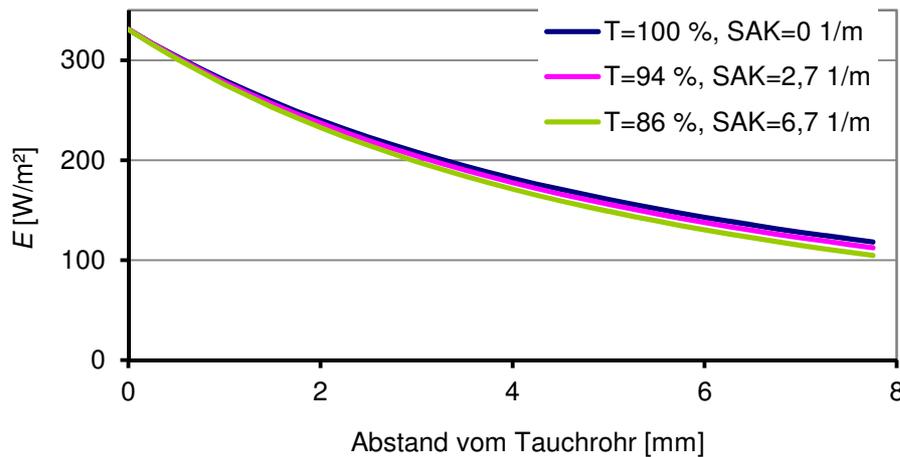


Abbildung 34: Bestrahlungsstärke E für den 11 W-Strahler im 40 mm-Reaktor für verschiedene Transmissionen.

Tabelle 19: Berechnung der mittleren Bestrahlungsstärke (Reaktor 40/11).

Transmission (Wasser)	\bar{E} (modifiziertes Zylindermodell, UMEX GmbH Dresden)	\bar{E} (P_{UVc} aktinometr. bestimmt, einfaches Zylindermodell)
100 % (Reinstwasser)	212,1 W/m ²	198,6 W/m ²
94 % (Leitungswasser)	206,9 W/m ²	194,7 W/m ²
86 % (TS Klingenberg)	200,0 W/m ²	189,2 W/m ²

Die biosimetrische Bestimmung der mittleren Bestrahlungsstärke erfolgte im UV-Reaktor mit 40 mm Durchmesser. Vor Einsatz der kultivierten Sporen von *B. subtilis* wurde die Inaktivierung der verwendeten Sporen von *B. subtilis* gemäß ÖNORM M 5873-1 in einer kalibrierten Bestrahlungsanlage überprüft und bestätigt, dass die Reduzierung um 2 log-Stufen bei einer Bestrahlung von $393 \pm 8 \text{ J/m}^2$ erfolgt. Die Empfindlichkeitsprüfung bei 600 J/m^2 konnte aufgrund der Eigentrübung der Sporensuspension nicht durchgeführt werden.

Abbildung 35 zeigt den linearen Teil der Inaktivierungskurve der *B. subtilis*-Sporen bei Bestrahlung mit dem 11 W-Niederdruckstrahler. Nach zwei Durchläufen (im kontinuierlichen Betrieb) durch den UV-Reaktor verlief die Inaktivierungskurve linear und ließ sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$\log\left(\frac{N}{N_0}\right) = 1,1276 - 1,6472 \cdot t_H = 1,1276 - 1,6472 \cdot \frac{H}{E} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Eine Reduzierung um 2 log-Stufen ergab sich folglich nach einer effektiven Bestrahlungszeit von $t_H = 1,90 \text{ s}$.

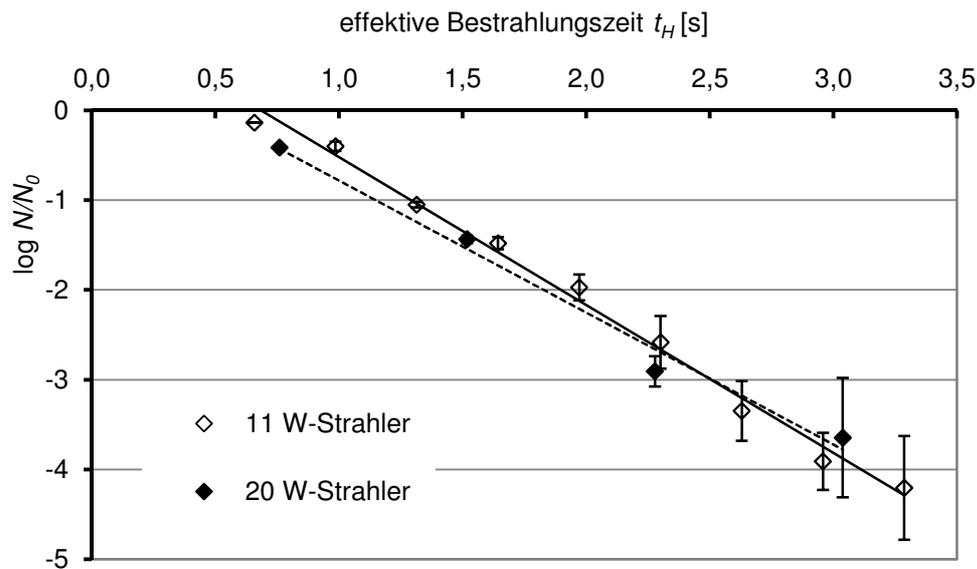


Abbildung 35: Experimentell ermittelte Inaktivierungskurve von *Bacillus subtilis* Sporen für den 11 W-Strahler ($n = 4$) sowie den 21 W-Strahler ($n = 2$).

Durch Einsetzen der biosimetrisch ermittelten Bestrahlungszeit t_H und der benötigten Bestrahlung H für eine Reduzierung um 2 log-Stufen von $393 \pm 8 \text{ J/m}^2$ erhält man eine mittlere Bestrahlungsstärke von 206 W/m^2 . Da die mittlere Bestrahlungsstärke infolge des Lichtweges abhängig vom verwendeten Reaktordurchmesser ist, wurde im Wiederholungsversuch derselbe Reaktor mit einem 21 W-Niederdruckstrahler, der sich lediglich durch die Bogenlänge unterscheidet, verwendet. Die Inaktivierungskurve für die *B. subtilis* Sporen für den Wiederholungsversuch ist ebenfalls in Abbildung 35 dargestellt und ergab eine mittlere Bestrahlungsstärke von 213 W/m^2 .

Die Ergebnisse der biosimetrischen Bestimmung wurden mit der Berechnung der UMEX GmbH Dresden verglichen. Für den verwendeten 11 W-Strahler und den 40 mm-Reaktor ergibt sich mit dem modifizierten Zylindermodell eine mittlere Bestrahlungsstärke von $212,1 \text{ W/m}^2$ und für den 21 W-Strahler eine Bestrahlungsstärke von $194,1 \text{ W/m}^2$. Die experimentell ermittelten Ergebnisse stimmen somit gut mit den Berechnungen überein.

Angesichts der guten Vergleichbarkeit der aktinometrischen und biosimetrischen Ergebnisse mit den Berechnungen mit dem modifizierten Zylindermodell wurden für die Auswertung aller weiteren Abbauprobungen die berechneten Werte herangezogen. Diese wurden für einen weiten Bereich an Transmissionen und veränderte UV-C-Leistungen, z. B. infolge Alterung des Strahlers, durch die UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt (Anhang A.8).

4.4.2. Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung

Ein Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit war der Einsatz des neuartigen UV-Reaktorsystem mit interner Ozonerzeugung. Dazu wurden zunächst die mittels VUV-Bestrahlung erzeugte Ozonmenge in einem mit Luft bzw. Sauerstoff durchströmten Reaktor bestimmt. Dabei zeigte sich, dass die erzeugte Ozondosis (in $\mu\text{g}/\text{min}$) vom eingesetzten Gas abhängig ist (Abbildung 36) und aus reinem Sauerstoff mehr Ozon erzeugt werden konnte als aus Luft, da diese nur 20,9 % Sauerstoff enthält.

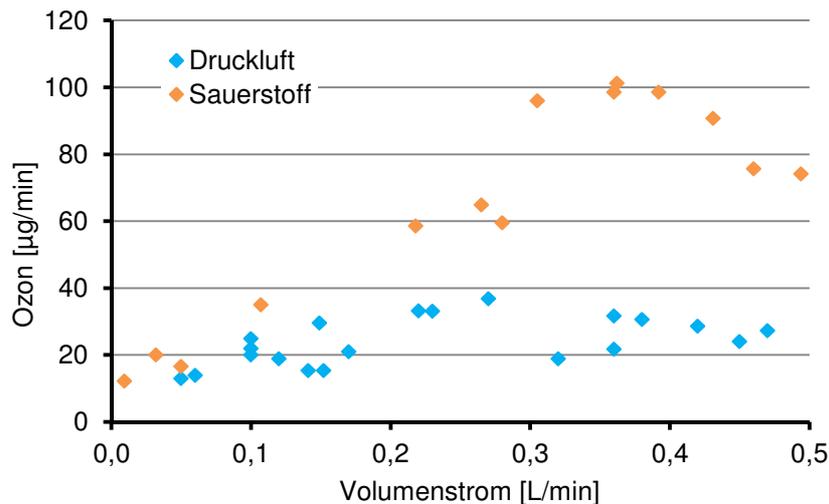


Abbildung 36: Mittels VUV (Strahlerleistung 11 W) aus Sauerstoff und Luft generierte Ozondosis für verschiedene Volumenströme.

Der verwendete Quecksilber-Niederdruckstrahler emittiert neben dem VUV-Anteil bei 185 nm (ca. 10 % der Gesamtstrahlung) auch bei 254 nm. Bei dieser Wellenlänge erfolgt eine Zersetzung von Ozon gemäß Gl. 2.15 und es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Ozongenerierung bei 185 nm und der Ozonzersetzung bei 254 nm [Oppenländer, 2003; Dohan & Masschelein, 1987]. Die Effizienz der Ozongenerierung mit Quecksilber-Niederdruckstrahlern ist aufgrund des höheren Anteils an UV-C-Strahlung gering [Oppenländer, 2003]. Zusätzlich zur UV-C-Strahlung trägt die Erwärmung des Strahlers zur Ozonzersetzung bei [Dohan & Masschelein, 1987]. Die Ergebnisse in Abbildung 36 zeigen, dass die Ozonausbeute durch Optimierung des Volumenstromes maximiert werden kann.

Die Ozongenerierung innerhalb des Tauchrohres des UV-Reaktors wurde mit dem Tauchrohr mit 32 mm Durchmesser und den Strahlern mit der Leistung 21 und 60 W untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 37 dargestellt und für Luft in Anhang A.10 zusammengefasst.

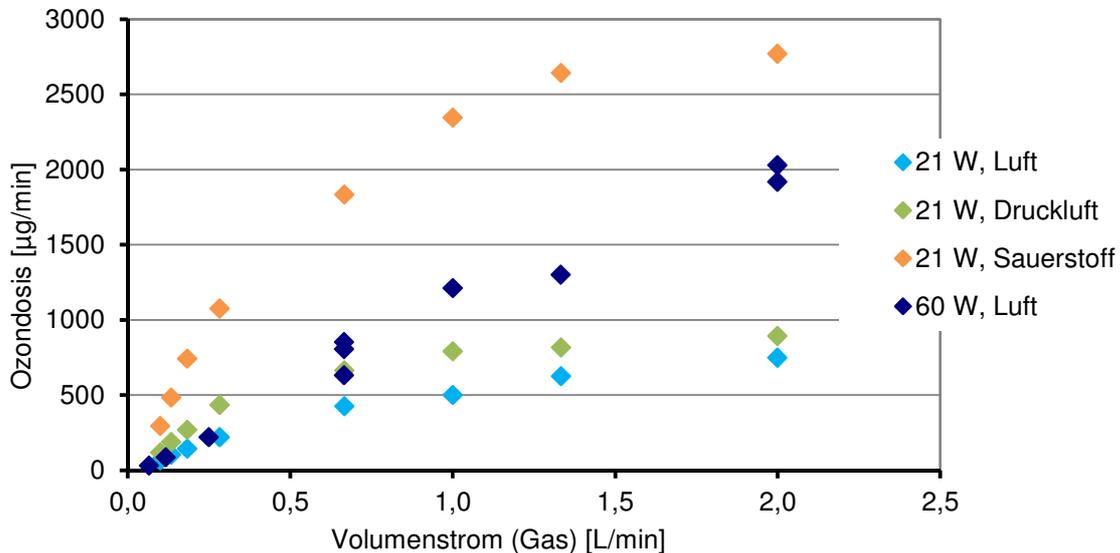


Abbildung 37: Mittels VUV innerhalb des Tauchrohres aus Sauerstoff, Luft und Druckluft generierte Ozonosis für verschiedene Volumenströme und Strahlerleistungen.

Bei der internen Ozongenerierung im 32 mm-Tauchrohr des UV-Reaktors wurden höhere Ozondosen erreicht als in den in Abbildung 36 dargestellten Versuchen, bei denen die Ozongenerierung extern in einem zweiten UV-Reaktor durchgeführt wurde. Gründe für diese Unterschiede sind zum einen das geringere zur Ozongenerierung zur Verfügung stehende bestrahlte Volumen bei der externen Ozongenerierung. Zum anderen konnten bei interner Ozongenerierung aufgrund des Versuchsaufbaus (größere Schlauchdurchmesser, regulierbare Volumenströme über den Injektor) höhere Gasvolumenströme eingestellt werden und es wurden Strahler mit höherer Leistung eingesetzt als bei den in Abbildung 36 gezeigten Versuchen. Diese Faktoren führen zu den höheren Ozondosen bei interner Ozongenerierung.

Aufgrund der gleichzeitigen Emission bei 254 nm durch den Strahler kommt es auch bei den in Abbildung 37 dargestellten Ergebnissen mit steigendem Volumenstrom zu einer zunehmend unvollständigen Umsetzung des zugeführten Sauerstoffs, die im Abflachen der Kurven zu erkennen ist. Im Vergleich zu reinem Sauerstoff wurden mit Druckluft und Umgebungsluft niedrigere Ozondosen erzeugt, da der Sauerstoffanteil geringer ist [Hashem, 1997]. Der Unterschied zwischen Druckluft und Umgebungsluft lässt sich durch den Wassergehalt der Umgebungsluft begründen [Dohan & Masschelein, 1987]. Die Nutzung der Umgebungsluft zur Ozongenerierung bietet allerdings den Vorteil, dass keine zusätzlichen Kosten für die Gaszufuhr entstehen, deshalb wurde in den Abbauprobungen der Geruchsstoffe Umgebungsluft eingesetzt.

Briner untersuchte bereits 1959 die photochemische Generierung von Ozon und erreichte aufgrund der damals geringen Emissionseffizienz bei 185 nm von 0,5 - 2,5 % eine maximale Ausbeute von 1,8 g/kWh [Dohan & Masschelein, 1987]. Dohan und Masschelein [1987] erreichten in ihren Versuchen zur photochemischen Ozongenerierung mittels Quecksilber-Niederdruckstrahlern Ozonmengen von 16 – 27 g/kWh mit Sauerstoff und 7 g/kWh mit (getrockneter) Luft. Mit der Ozongenerierung bei 172 nm erreichten Hashem et al. [1997] Ozonkonzentrationen im Gasstrom (2 mL/min) von 7,5 mg/L aus Sauerstoff und 6 mg/L aus Luft. Dies entspricht einer Ausbeute von 9 bzw. 7,2 g/kWh. In der vorliegenden Arbeit zeigte sich eine starke Abhängigkeit der Ozonausbeute von dem verwendeten Reaktoraufbau. Bei Einsatz von Umgebungsluft zur Ozongenerierung wurden Ausbeuten von 0,2 g/kWh (11 W-Strahler) bis 2,3 g/kWh (21 W-Strahler) erreicht. Diese im Vergleich zu Dohan & Masschelein [1987] und Hashem et al. [1997] geringen Ausbeuten sind darauf zurückzuführen, dass nicht mit getrockneter Luft gearbeitet wurde bzw. dass die Ozongenerierung bei 185 nm erfolgte. Mit einer Optimierung des Versuchsaufbaus, z. B. hinsichtlich Gasvolumenstrom oder Volumen innerhalb des Tauchrohres, kann die generierte Ozonmenge wahrscheinlich noch gesteigert werden.

4.4.3. Geruchsstoffabbau mittels UV-Bestrahlung

Innerhalb der UV-basierten Versuche wurde zuerst der Abbau mittels UV-Bestrahlung bei 254 nm experimentell untersucht. Abbildung 38 zeigt, dass die Konzentration von Geosmin in Reinstwasser auch bei hohen Bestrahlungen kaum abnimmt und dass mit der für eine UV-Desinfektion geforderten Mindestbestrahlung von 400 J/m² kein Abbau des Geruchsstoffes erreicht werden kann. Ein ähnliches Ergebnis zeigte sich auch für 2-MIB. Auch Rosenfeldt et al. [2005] stellten in ihren Versuchen erst bei hohen Bestrahlungen einen geringen Abbau der Geruchsstoffe fest und Linden et al. [2002] zeigten in Untersuchungen in Wasser des Lake Michigan, dass durch Bestrahlung mit Niederdruck- und Mitteldruckstrahlern kein effektiver Abbau von Geosmin und 2-MIB erreicht werden kann.

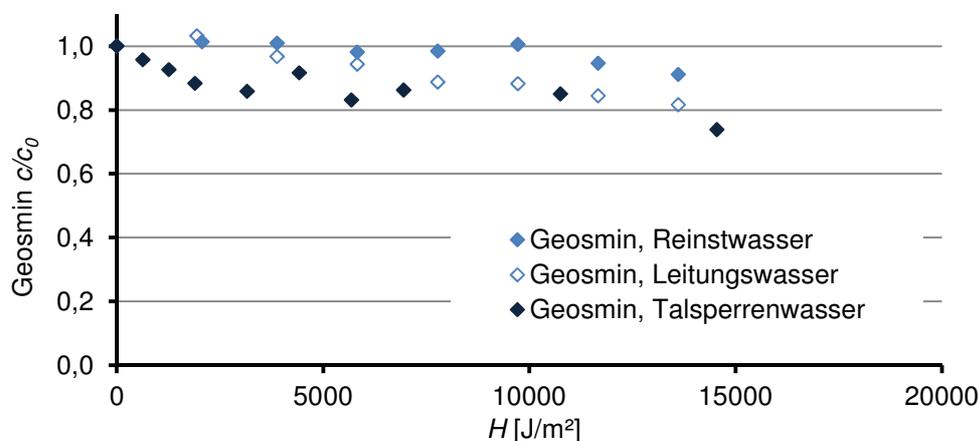


Abbildung 38: Abbau von Geosmin ($c_0 = 100$ ng/L) mit UV-Bestrahlung in verschiedenen Wässern.

Mit der Bestrahlung bei 254 nm ist ein Abbau durch direkte Photolyse möglich, wenn die Substanz eine hohe Absorption bei der emittierten Wellenlänge aufweist. Abbildung 39 zeigt das Absorptionsspektrum von Geosmin und 2-MIB von 190 nm (der minimalen Wellenlänge des Photometers) bis 270 nm. Man erkennt deutlich, dass die Absorption bei 254 nm, der Emissionswellenlänge des UV-Strahlers, sehr gering ist und erst bei kleineren Wellenlängen ansteigt. Für Geosmin und 2-MIB wurden bei 254 nm Absorptionskoeffizienten ϵ von 912 L/(mol·cm) und 1350 L/(mol·cm) ermittelt, die bestätigen, dass ein Abbau durch direkte Photolyse unwahrscheinlich ist. In Abbildung 38 ist außerdem zu erkennen, dass unter UV-Bestrahlung in den Realwässern eine etwas höhere Konzentrationsabnahme des Geruchsstoffes erreicht wurde als im Reinstwasser. Die Absorption der Geruchsstoffe in der Versuchsanlage oder an Bestandteilen der Wassermatrix sowie Belüftungseffekte können aufgrund von Blindversuchen ohne Bestrahlung als Grund für dieses Ergebnis ausgeschlossen werden.

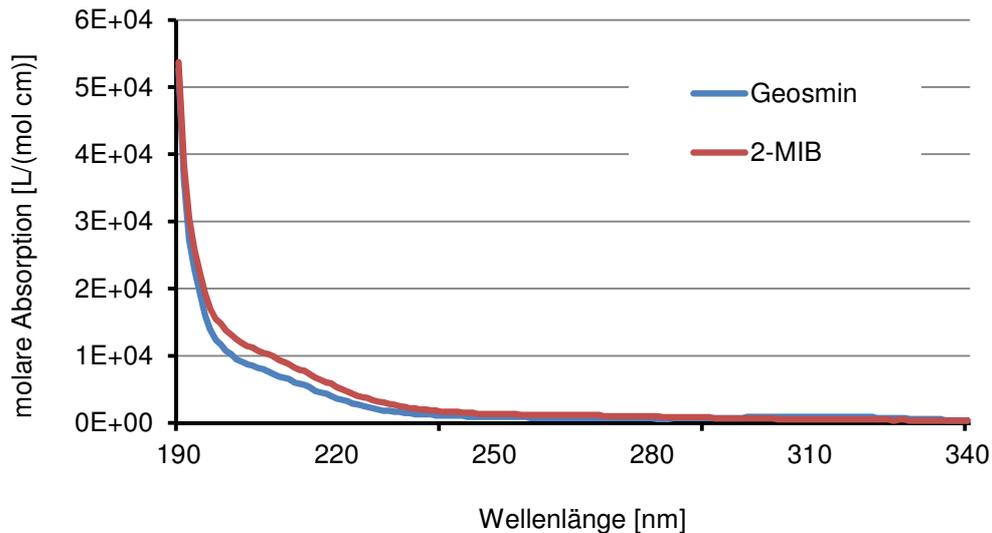


Abbildung 39: Absorptionsspektrum von Geosmin und 2-MIB.

In den natürlichen Wässern kann der Abbau der organischen Spurenstoffe auf angeregte photochemische Prozesse zurückgeführt werden, die als Photosensibilisierung bezeichnet werden [Haag & Hoigné, 1985]. Die eingestrahlte Energie wird entweder direkt von Huminstoffen auf das Substratmolekül übertragen oder es werden reaktive Intermediate, z. B. organische Peroxylradikale oder Hydroxylradikale, gebildet [Haag & Hoigné, 1985; Oppenländer, 2003]. Nach Oppenländer [2003] und Zepp et al. [1987] spielt dabei vor allem die photochemische Umsetzung von Nitrat und Nitrit eine Rolle. Russi et al. [1982] wiesen in natürlichen Wässern eine Hydroxylradikalkonzentration von $5 \cdot 10^{-16}$ mol/L unter Sonneneinstrahlung nach, die vor allem auf die photochemische Umsetzung von Nitrat zurückzuführen war. Den in Abbildung 38 dargestellten Effekt der Photosensibilisierung auf den Abbau von Spurenstoffen wiesen Rosenfeldt et al. [2007] für den Abbau estrogener Substanzen nach. Und auch Andreozzi et al. [2003] zeigten, dass durch die angeregten photochemischen Prozesse die Abbaugeschwindigkeit von pharmazeutischen Wirkstoffen in Realwässern erhöht wurde.

4.4.4. Geruchsstoffabbau mittels VUV-Bestrahlung⁷

Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes für den Abbau der Geruchsstoffe

Beim Einsatz von Suprasil-Quarzglas zur Umhüllung des Strahlers kann zusätzlich zur Quecksilberfluoreszenz bei 254 nm die Emission bei 185 nm genutzt werden und mit einem Tauchrohr aus dem entsprechenden Material auch die Bestrahlung der wässrigen Phase im VUV-Bereich erfolgen. Abbildung 40 zeigt den Abbau der Geruchsstoffe Geosmin und 2-MIB unter VUV-Bestrahlung⁸.

Bei Bestrahlung mit dem VUV-Strahler erfolgte in Reinstwasser eine schnelle Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration. Die Auftragung von $\ln(c/c_0)$ gegen die Versuchszeit ergab einen linearen Zusammenhang (siehe Abbildung 40), der auf eine Reaktionskinetik erster oder pseudo-erster Ordnung hindeutet. Unter den verwendeten Versuchsbedingungen ist der Abbau durch (i) direkte Photolyse bei 185 nm oder (ii) photoinitierte Oxidation durch unter VUV-Bestrahlung gebildete Hydroxylradikale und weitere radikalische Spezies möglich. Um zwischen diesen beiden Abbaumechanismen zu unterscheiden, wurde der Radikalfänger *tertiär*-Butanol (*t*-BuOH) im Überschuss (5 mmol/L) zugegeben. In Gegenwart des Radikalfängers wurde nur eine geringe Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration festgestellt (Abbildung 40), die in etwa der Umsetzung unter UV-Bestrahlung bei 254 nm entspricht.

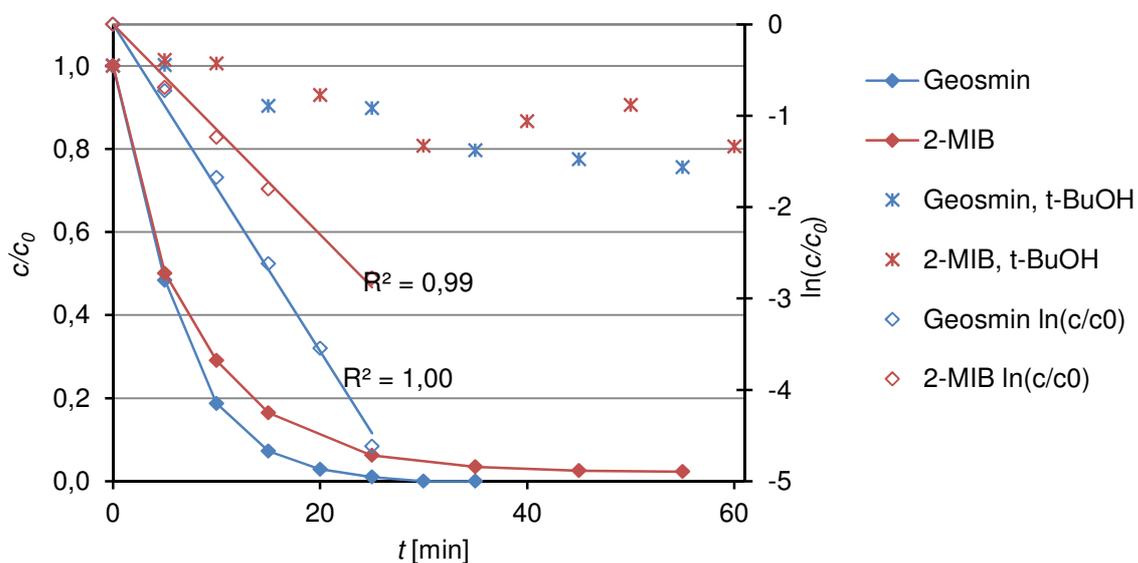


Abbildung 40: Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0 = 100$ ng/L) mittels VUV in Reinstwasser (Reaktor 40/11).

⁷ Auszüge aus den Ergebnissen dieses Kapitels wurden bereits veröffentlicht: K. Kutschera, H. Börnick, E. Worch: Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light, *Water Research* 43 (2009), 2224–2232.

⁸ Für die Bestrahlung mit dem Quecksilber-Niederdruckstrahler bei 254 nm (UV) und 185 nm (VUV) wird nur die Bezeichnung „VUV“ verwendet.

Der beobachtete Abbau unter VUV-Bestrahlung ist folglich auf eine photoinitierte Oxidation durch Hydroxylradikale zurückzuführen und die direkte Photolyse bei 254 und 185 nm kann vernachlässigt werden. Geosmin wird aufgrund seiner höheren Reaktionskonstante mit Hydroxylradikalen von $1,4 \cdot 10^{10}$ L/(mol·s) schneller abgebaut als 2-MIB, welches mit einer Reaktionskonstante von $8,2 \cdot 10^9$ L/(mol·s) mit Hydroxylradikalen reagiert [Glaze, 1990]. Der Abbau durch das erweiterte Oxidationsverfahren VUV-Bestrahlung kann mit einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung beschrieben werden, da durch die Bestrahlung eine kontinuierliche Bildung von Hydroxylradikalen erfolgt (Abschnitt 3.7).

Bei einer Reaktion erster oder pseudo-erster Ordnung ist die Abbaugeschwindigkeit unabhängig von der Eingangskonzentration des betrachteten Analyten. Abbildung 41 zeigt allerdings, dass der Abbau von Geosmin mittels VUV-Bestrahlung mit zunehmender Eingangskonzentration langsamer verläuft. Dieser beobachtete Effekt ist auf den Methanolgehalt der Geruchsstoffstammlösung, die zur Einstellung der Eingangskonzentration verwendet wurde, zurückzuführen, da Methanol als Radikalfänger fungiert. In Abbildung 41 ist eine Abbaukurve für eine Geosminkonzentration von 100 ng/L mit zusätzlicher Methanolzugabe dargestellt. Der Methanolgehalt dieser Versuchslösung entsprach einer Eingangskonzentration von 500 ng/L und der Verlauf der Abbaukurve ist annähernd identisch mit der Abbaukurve für $c_0 = 500$ ng/L. Die Eingangskonzentration des Geruchstoffes hat folglich keinen Einfluss auf den Abbau und der Abbau folgt einer Reaktion pseudo-erster Ordnung, wie auch für verschiedene Eingangskonzentrationen von 2-MIB nachgewiesen wurde.

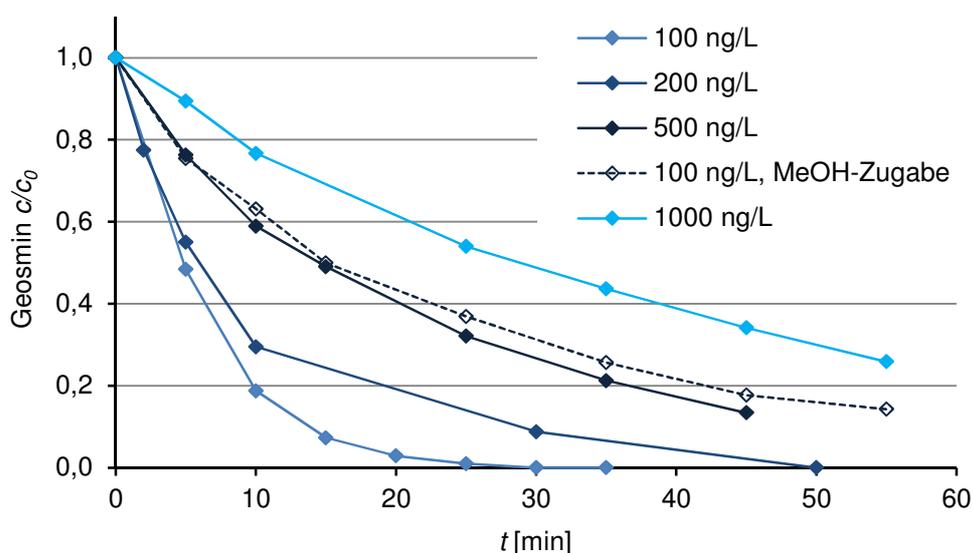


Abbildung 41: Abbau von Geosmin mittels VUV in Reinstwasser (Reaktor 40/11) bei verschiedenen Eingangskonzentrationen.

Zusätzlich wurde der Einfluss der Gegenwart des zweiten Geruchsstoffes auf die Abbaugeschwindigkeit untersucht. Dabei zeigte sich ebenfalls, dass der Geruchsstoff selbst keinen Einfluss auf den Abbau hat und sich nur der Methanolgehalt der Stammlösung verzögernd auf den Abbau auswirkt. Für Geosmin und 2-MIB sind keine wässrigen Stammlösungen erhältlich, deshalb wurden die folgenden Versuche für jeden der beiden Geruchsstoffe einzeln und mit gleich bleibender Eingangskonzentration von 100 ng/L durchgeführt, um den Einfluss des Methanolgehaltes der Stammlösung konstant zu halten.

Bezugsgröße für den Abbau unter VUV-Bestrahlung

Für die Ermittlung der Abbaukonstanten pseudo-erster Ordnung gemäß Abschnitt 3.7 wurde eine geeignete Bezugsgröße gesucht. Abbildung 42 zeigt den Abbau von Geosmin mittels VUV-Bestrahlung in unterschiedlichen UV-Reaktorsystemen, d.h. bei unterschiedlichen Reaktordurchmessern und Strahlerleistungen (siehe Tabelle 7), bezogen auf die Versuchszeit, die Bestrahlung (bei 254 nm) und die eingesetzte elektrische Energie.

In Abbildung 42a ist zu erkennen, dass die Versuchszeit bzw. die zeitbasierte Geschwindigkeitskonstante nicht geeignet ist, um die Versuche miteinander zu vergleichen. Nur bei gleichen Versuchsbedingungen (Volumen und verwendetes Reaktorsystem) kann die Versuchszeit als Bezugsgröße herangezogen werden.

Bei Betrachtung der Bestrahlung (bei 254 nm) als Bezugsgröße für den VUV-Abbau (Abbildung 42b) wird deutlich, dass mit dieser Bezugsgröße nur Versuche verglichen werden können, die in einem Reaktor mit gleichem Durchmesser durchgeführt wurden, auch bei Einsatz von Strahlungsquellen mit unterschiedlicher Leistung.

Der Grund für diese Unterschiede bei Bezug des Abbaus auf die Bestrahlung bei 254 nm ist die hohe Absorption der Strahlung bei 185 nm, die nur in einem dünnen Film um das Tauchrohr zu einer Bildung von Hydroxylradikalen führt (Abschnitt 2.5.2). Die Hydroxylradikale reagieren sehr schnell und haben eine Lebensdauer von 10^{-6} bis 10^{-9} s, deshalb finden photo-initiierte Oxidationen nur in der Nähe des Tauchrohres statt [Imoberdorf & Mohseni, 2011b]. Somit kann bei längeren Lichtwegen in einem Reaktor mit größerem Durchmesser nicht von der Bestrahlung bei 254 nm auf die Bestrahlung bei 185 nm geschlossen werden. Die Bestrahlung bei 185 nm kann biodosimetrisch oder durch Auslegungsrechnung nicht ermittelt und deshalb nicht als Bezugsgröße verwendet werden. Die bestrahlungsbasierten Geschwindigkeitskonstanten k'_H wurden deshalb nur beim Vergleich von Versuchen verwendet, die mit demselben Reaktor durchgeführt wurden.

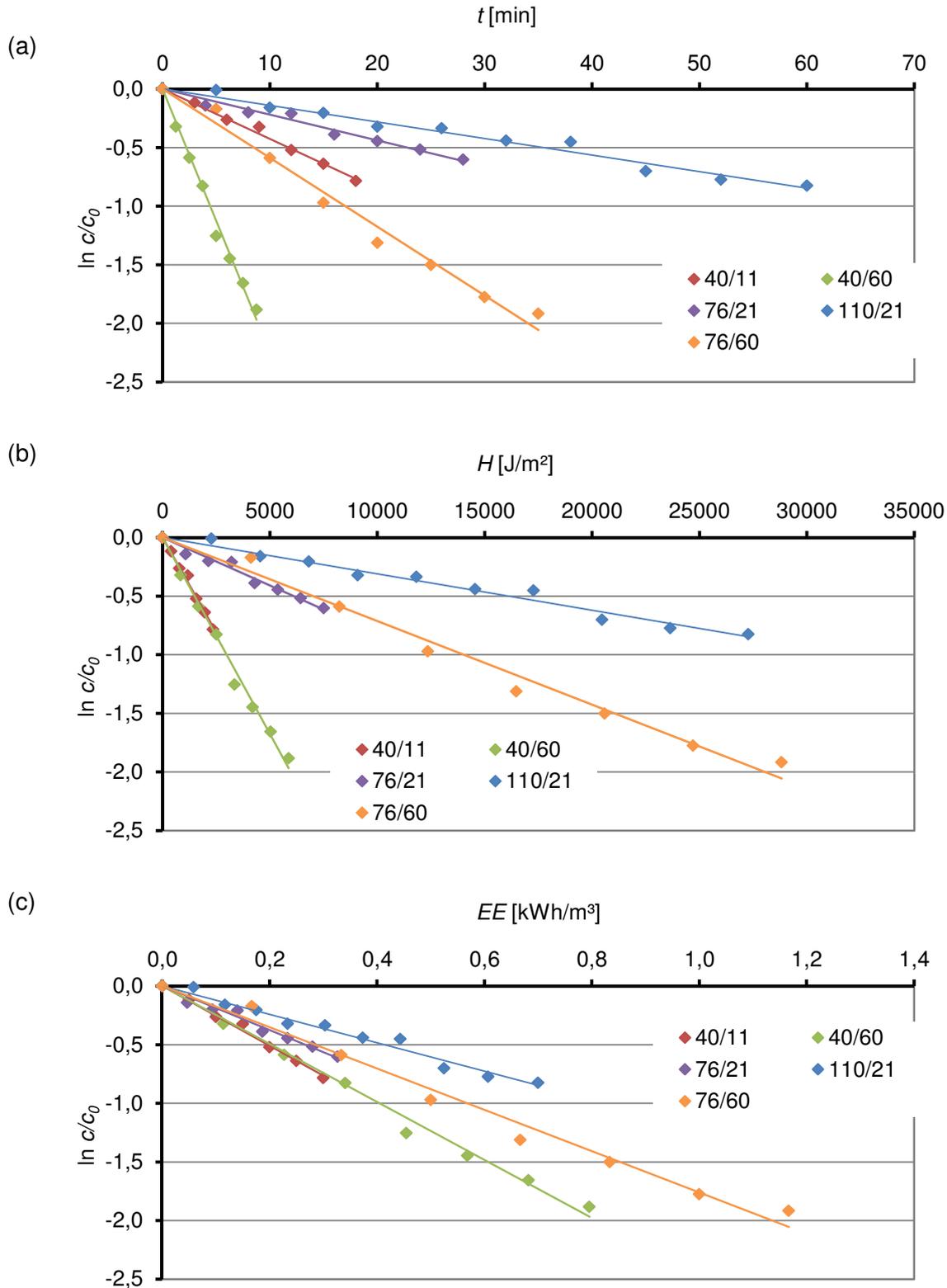


Abbildung 42: Abbau von Geosmin ($c_0 = 100$ ng/L) in Leitungswasser mit verschiedenen Reaktorsystemen (siehe Tabelle 7) und Ermittlung der Abbaukonstante für die Bezugsgrößen (a) Versuchszeit, (b) Bestrahlung bei 254 nm und (c) elektrischer Energieverbrauch.

Die Verwendung der eingesetzten elektrischen Energie EE , die analog zum Bewertungskriterium EE/O (Abschnitt 3.9) berechnet wurde, als Bezugsgröße (Abbildung 42c) bietet den Vorteil, dass sie relevant für den praktischen Einsatz des UV-Systems ist, da die Kosten für die elektrische Energie den Hauptteil der Verbrauchskosten darstellen [Bolton, 1996]. Die in Abbildung 42c erkennbaren Unterschiede ergeben sich infolge der unterschiedlichen Ausbeuten der VUV-Bestrahlung. In dem Reaktor mit 40 mm Durchmesser kann die eingebrachte Energie (in Form von VUV-Strahlung) durch den geringen Lichtweg am besten genutzt werden. Je größer der Lichtweg wird, desto geringer wird die Effizienz der VUV-Bestrahlung und somit ist die Bezugsgröße EE abhängig vom Reaktoraufbau, aber unabhängig von der Strahlerleistung. Zudem erfolgt in den Versuchen mit den Reaktoren mit 76 und 110 mm Durchmesser wahrscheinlich keine vollständige Durchmischung der Versuchslösung. Bei einer Pumpengeschwindigkeit von 15 L/min und einem Gesamtvolumen von 30 L erfolgte während der Versuchszeit von 30 min nur eine 15fache Umwälzung der Versuchslösung. Diese unvollständige Vermischung während des Versuches wirkt sich retardierend auf den Abbau der Geruchsstoffe aus. Ein weiterer Faktor, der sich im Reaktor mit 110 mm Durchmesser ungünstig auf den Geruchsstoffabbau auswirkt, ist die geringe REYNOLDS-Zahl, die nur knapp über dem Richtwert für turbulente Strömung von $Re = 2000$ liegt. Eine turbulente Strömung innerhalb des Reaktors ist aufgrund der inhomogenen Verteilung der Hydroxylradikale notwendig, um eine gleichmäßige Umsetzung der Spurenstoffe zu erreichen.

Es ist festzuhalten, dass die eingebrachte elektrische Energie bzw. der Vergleichsparameter EE/O gut geeignet sind, um den Abbau mittels VUV-Bestrahlung in verschiedenen Reaktoren zu vergleichen. In jedem Fall sollte sowohl für den photoinitierten Abbau als auch für die Desinfektion eine gute Durchmischung und turbulente Strömung sichergestellt werden.

Einflussfaktoren auf den Geruchsstoffabbau

Abbildung 43 zeigt die experimentell ermittelten (bestrahlungsbasierten) Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB unter Variation verschiedener Gewässerparameter.

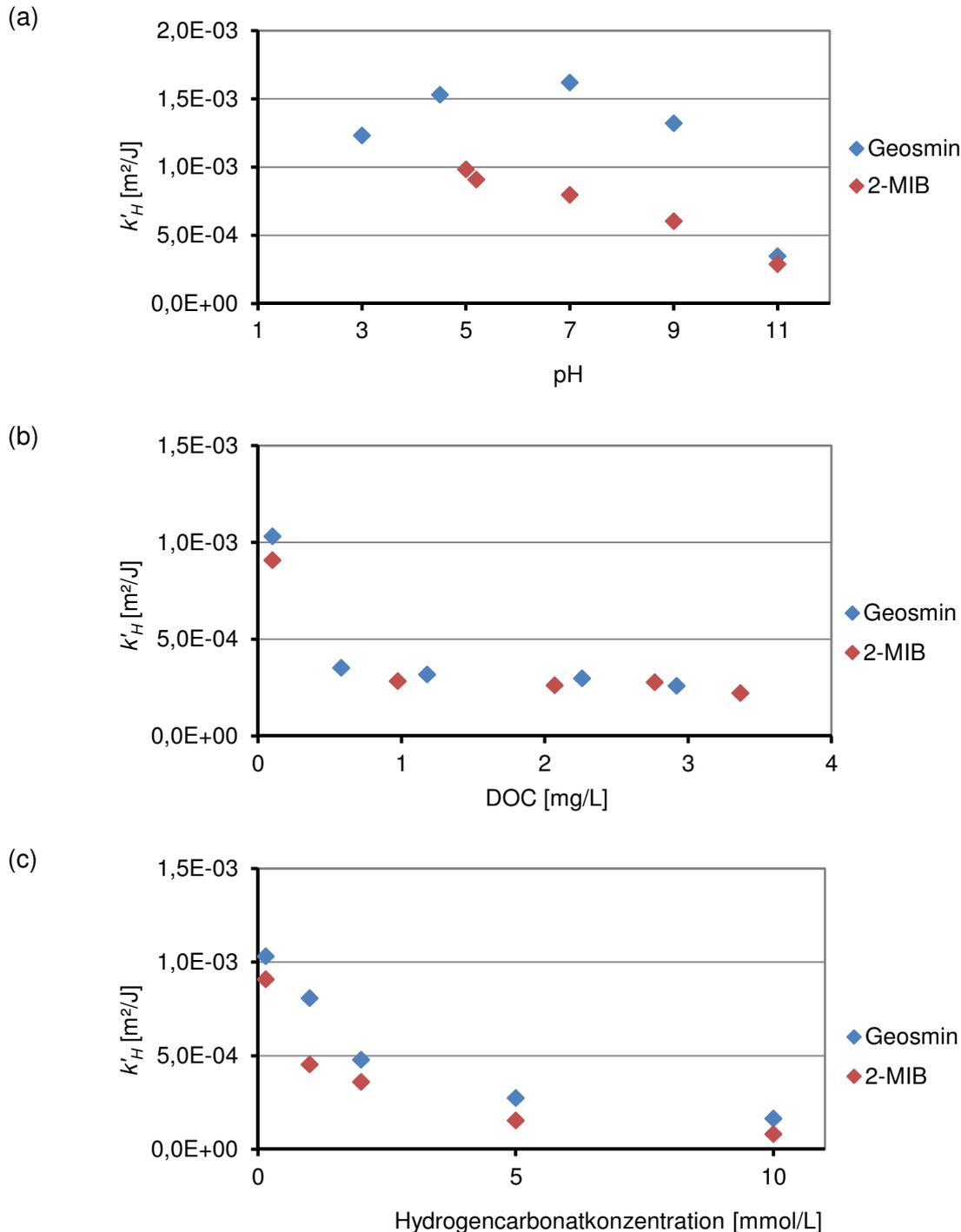


Abbildung 43: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0 = 100$ ng/L) mittels VUV-Bestrahlung in Abhängigkeit von (a) pH-Wert (in Reinstwasser, DOC und HCO_3^- konstant), (b) DOC-Gehalt (Versuche in Wasser aus TS Klingenberg, zur DOC-Reduzierung über Aktivkohle filtriert, pH = 6,9, $\text{HCO}_3^- = 0,3$ mmol/L) und (c) Hydrogencarbonatkonzentration (in Reinstwasser, pH und DOC konstant), Reaktor: 40/11.

Die Daten in Abbildung 43 bestätigen, dass Geosmin schneller durch Hydroxylradikale abgebaut wird als 2-MIB. Bei der Variation des pH-Wertes wurde ein optimaler Bereich von pH 4 - 8 ermittelt und die Anwesenheit der Radikalfänger Hydrogencarbonat und NOM (gemessen als DOC) verlangsamt den Abbau der Geruchsstoffe, da diese Verbindungen ebenfalls mit Hydroxylradikalen reagieren und diese dann nicht mehr für den Abbau der Geruchsstoffe zur Verfügung stehen. Mit der VUV-Bestrahlung kann eine schnelle Umsetzung von Spurenstoffen erreicht werden, die dieses Verfahren durchaus konkurrenzfähig mit anderen AOP macht, wie verschiedene in der Literatur dokumentierte Untersuchungen zeigen. Imoberdorf & Mohseni [2011b] verglichen die Effizienz von VUV-Bestrahlung, UV/H₂O₂ und VUV/H₂O₂ für den Abbau von Geosmin. Die Kombination VUV/H₂O₂ mit 10 mg/L H₂O₂ zeigte die besten Ergebnisse, gefolgt von VUV-Bestrahlung und UV/H₂O₂. Lopez et al. [2000] untersuchten den Abbau von 4-Chlor-3,5-nitrobenzoesäure mittels UV/H₂O₂ und VUV-Bestrahlung bei 185 nm (Quecksilber-Niederdruckstrahler) und 172 nm (Xe-Excimer-Strahler). UV/H₂O₂ führte, verglichen mit den VUV-Verfahren, nur zu einem langsamen Abbau und im Vergleich der VUV-Verfahren war die Bestrahlung bei 172 nm effizienter als bei 185 nm. Die Spurenstoffumsetzung mittels VUV-Bestrahlung wird im Vergleich zu den Verfahren, die auf der Bestrahlung im UV-Bereich basieren, weniger durch die Transmission des Wassers beeinflusst, weil die Absorption des Wassers selbst im VUV-Bereich hoch ist [Imoberdorf & Mohseni, 2011b; Lopez, 2000].

4.4.5. Geruchsstoffabbau mittels UV/H₂O₂

Die Kombination von UV-Bestrahlung und H₂O₂-Dosierung zählt wie die VUV-Bestrahlung zu den erweiterten Oxidationsverfahren (AOP), da hochreaktive Hydroxylradikale gebildet werden (siehe Abschnitt 2.5).

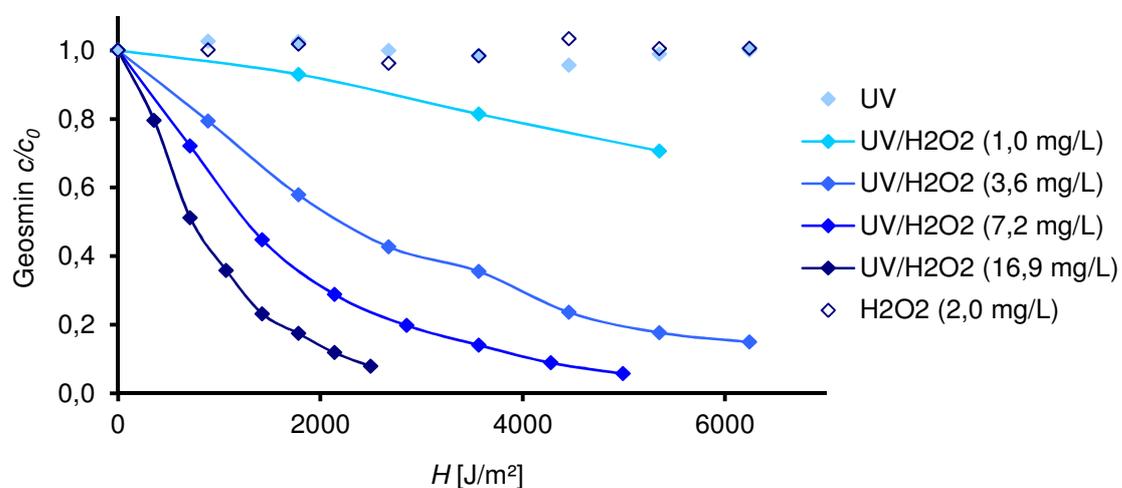


Abbildung 44: Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/H₂O₂ für verschiedene H₂O₂-Konzentrationen, Reaktor: 40/11.

Abbildung 44 zeigt den Abbau von Geosmin für verschiedene H_2O_2 -Konzentrationen bei gleichzeitiger UV-Bestrahlung und wie bereits in Abschnitt 4.4.3 gezeigt, führt die UV-Bestrahlung bei 254 nm nicht zu einem Geruchsstoffabbau, ebenso verhält es sich für die Zugabe von H_2O_2 ohne Bestrahlung. Bei Kombination von UV-Bestrahlung und Wasserstoffperoxid werden Hydroxylradikale gebildet und der Geruchsstoff kann abgebaut werden.

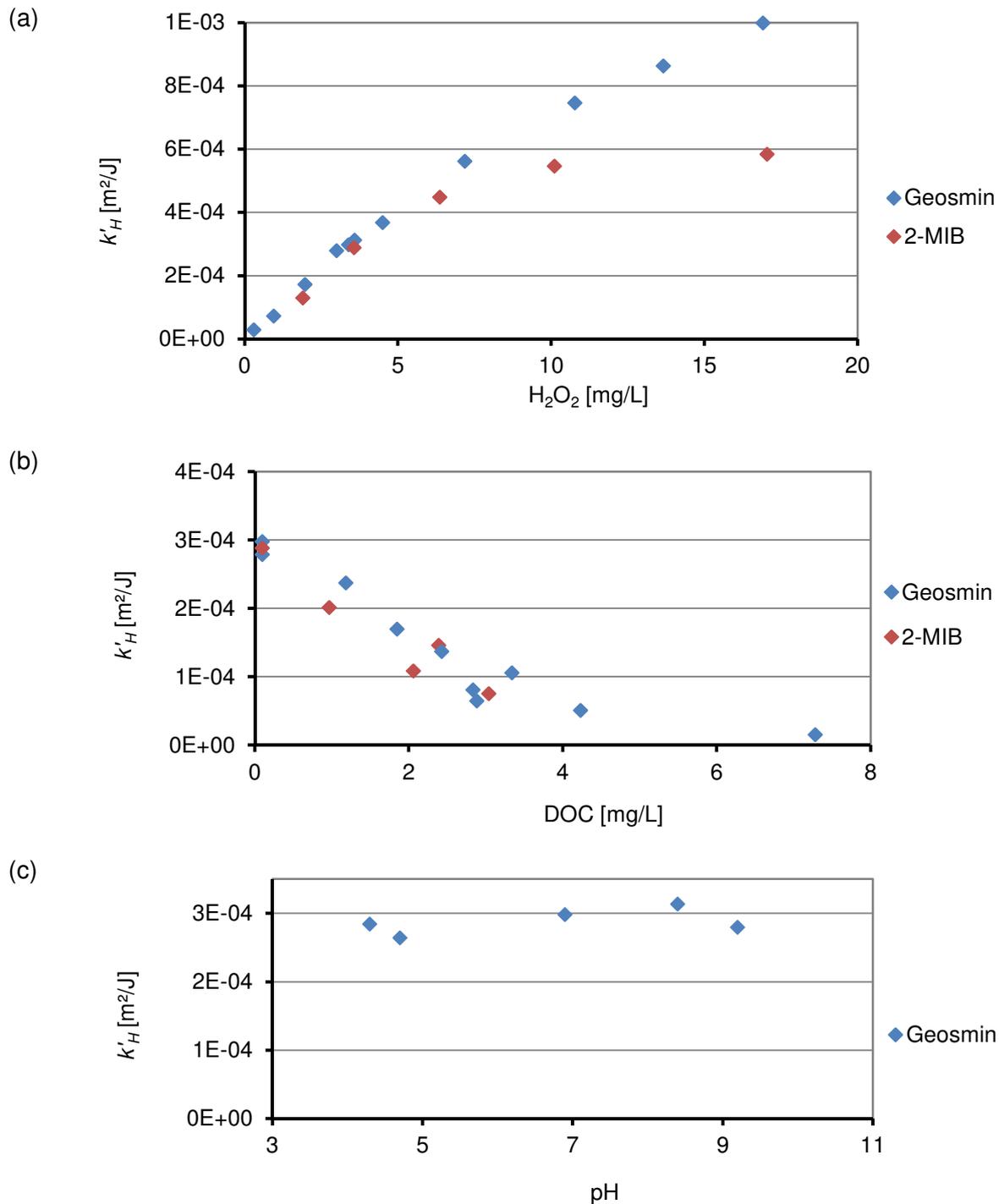


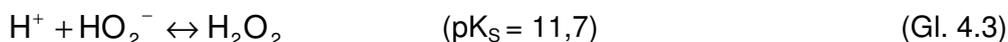
Abbildung 45: Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0=100$ ng/L) mittels UV/ H_2O_2 in Abhängigkeit von (a) der H_2O_2 -Konzentration (in Reinstwasser) (b) dem DOC-Gehalt (Versuche in Wasser aus TS Klingenberg, zur DOC-Reduzierung über Aktivkohle filtriert, pH = 6,9, $\text{HCO}_3^- = 0,3$ mmol/L, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,6$ mg/L) und (c) dem pH-Wert (in Reinstwasser, $\text{H}_2\text{O}_2 = 3,6$ mg/L), Reaktor: 40/11.

Der in Abbildung 44 dargestellte Abbau der Geruchsstoffe verläuft mit zunehmender Konzentration des Oxidationsmittels schneller und kann mit dem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden (Abschnitt 3.7). Für Geosmin konnte bis zu einer Konzentration von 17 mg/L H_2O_2 , der nach Trinkwasserverordnung maximal zulässigen Zugabe, ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen Abbaugeschwindigkeit (in Reinstwasser) und H_2O_2 -Konzentration festgestellt werden (Abbildung 45a). Für 2-MIB stieg die Abbaugeschwindigkeit anfangs mit steigender H_2O_2 -Konzentration an, der Anstieg verringerte sich allerdings bei höheren Konzentrationen (Abbildung 45a), da Wasserstoffperoxid selbst als Scavenger fungiert. Wenn H_2O_2 im Überschuss vorliegt, entstehen durch die Reaktion von Hydroxylradikalen mit Wasserstoffperoxid Hydroperoxyradikale, die nur eine geringe Reaktivität gegenüber Spurenstoffen aufweisen [Legrini, 1993]:



Zudem gewinnen bei hohen stationären Hydroxylradikalkonzentrationen die Abbruchreaktionen des Radikalkettenmechanismus (Gl. 2.10), z. B. die Dimerisierung der Hydroxylradikale, immer mehr an Bedeutung [Legrini, 1993]. Von Sonntag [1993] beobachtete, dass beim Abbau von Atrazin (in Reinstwasser), die Abbaurate ab einer H_2O_2 -Konzentration von 3,4 mg/L nicht weiter anstieg, weil die Scavengerkapazität der Lösung praktisch nur noch von H_2O_2 bestimmt wurde. Bei den Versuchen mit Geosmin und 2-MIB (in Reinstwasser) (Abbildung 45a) tritt dieser Effekt erst bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen ein, da die Geruchsstoffe im Vergleich zu Atrazin ($k_{\text{OH},\text{Atrazin}} = 3 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, [Meunier, 2006]) eine höhere Reaktionskonstante mit Hydroxylradikalen aufweisen ($k_{\text{OH},\text{Geosmin}} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, $k_{\text{OH},2\text{-MIB}} = 8,2 \cdot 10^9 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$, [Glaze, 1990]).

Der pH-Wert zeigte im untersuchten Bereich von 4 - 9,5 im UV/ H_2O_2 -Verfahren nur einen geringen Einfluss auf den Abbau der Geruchsstoffe (Abbildung 45c). Nach von Sonntag [1993] ist der Einfluss des pH-Wertes erst bei höheren pH-Werten, wenn vor allem HO_2^- vorliegt, entscheidend für den Reaktionsverlauf.



Einerseits weist H_2O_2 einen höheren molaren Absorptionskoeffizienten auf als H_2O_2 ($\epsilon_{\text{H}_2\text{O}_2} = 18,6 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 240 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ [Legrini, 1993]) und ist deshalb ein besserer Promotor des Radikalkettenmechanismus. Andererseits reagiert HO_2^- wesentlich schneller mit Hydroxylradikalen als H_2O_2 und ist ein stärkerer Radikalfänger [von Sonntag, 1993]. Aufgrund des hohen $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wertes von 11,7 sind diese Reaktionen im Bereich der Trinkwasseraufbereitung jedoch kaum von Bedeutung. Der DOC-Gehalt (Abbildung 45b) und die Hydrogencarbonatkonzentration (Daten nicht dargestellt) zeigten einen ähnlichen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit der Geruchsstoffe wie bei VUV-Bestrahlung. Beide Wasserinhaltsstoffe wirken als Radikalfänger und in ihrer Gegenwart wird die Abbaugeschwindigkeit verringert.

Rosenfeldt et al. [2005] untersuchten den Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV/H₂O₂ in Rohwasser aus dem Lake Michigan und Wasser, das nach der Filterstufe entnommen wurde, und zeigten, dass mit steigender Wasserstoffperoxidkonzentration (2,3 und 7,2 mg/L) die Abbaugeschwindigkeit ansteigt. Mit einer H₂O₂-Konzentration von 2,2 mg/L und einer Bestrahlung $H = 10.000 \text{ J/m}^2$ wurde die Ausgangskonzentration in den Realwässern um 70 – 90 % verringert. Eine Reduzierung der Geosminkonzentration um 90 % konnte im Wasser der TS Klingenberg mit $c(\text{H}_2\text{O}_2) = 3,6 \text{ mg/L}$ und $H = 10.000 \text{ J/m}^2$ erreicht werden. Die eigenen Ergebnisse sind somit gut mit den von Rosenfeldt et al. [2005] veröffentlichten Werten vergleichbar. Neben dem Niederdruckstrahler verwendeten Rosenfeldt et al. [2005] in ihren Versuchen einen Quecksilber-Mitteldruckstrahler, mit dem der Abbau schneller verlief, da H₂O₂ besser bei Wellenlängen unter 254 nm absorbiert. Dieser Trend wurde auch von Koratogere et al. [2004] nachgewiesen.

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der zusätzliche Einsatz von Wasserstoffperoxid zur UV-Bestrahlung geeignet ist, um einen Abbau der Geruchsstoffe zu erreichen. Ein Problem bei Einsatz dieses Verfahrens ist die Restkonzentration an Wasserstoffperoxid, die meist nur geringfügig unterhalb der zugegebenen Konzentration liegt (siehe Abbildung 46).

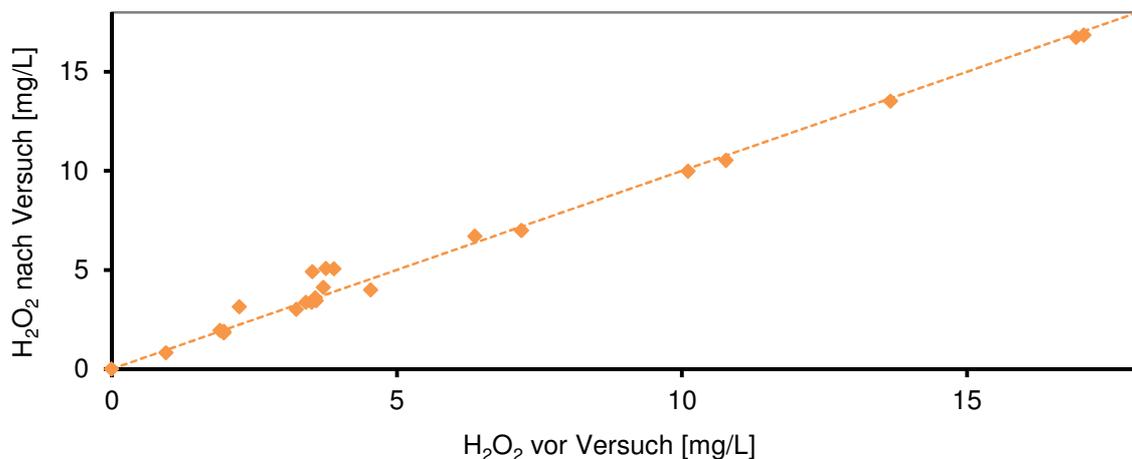


Abbildung 46: H₂O₂-Konzentration vor und nach den Abbauprobungen der Geruchsstoffe und Verlauf der Kennlinie bei Verhältnis 1:1 vor und nach dem Versuch.

Wasserstoffperoxid wird nach Initiierung eines Radikalkettenmechanismus durch Rekombination von Hydroxylradikalen wieder gebildet (siehe Gl. 2.10). Die Restkonzentration gemäß der Liste der Aufbereitungsmittel und Desinfektionsverfahren nach § 11 TrinkwV 2001 darf maximal 0,1 mg/L betragen, weil es als zelltoxisch und mutagen an Bakterien eingestuft wird [Thomson, 2004]. Die Reduzierung der Restkonzentration erfordert einen zusätzlichen Aufbereitungsschritt, z.B. eine biologisch aktivierte Filterstufe.

4.4.6. Geruchsstoffabbau mittels UV/O₃

Der Abbau der Geruchsstoffe mittels UV/O₃ wurde zunächst unter Nutzung von Ozon, welches über einen Standardozongenerator erzeugt wurde, untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Konzentration an gelöstem Ozon abhängig von der zudosierten Ozonmenge, der Wassermatrix und der Art der Zudosierung war. Bei gleicher Ozonkonzentration im Gasstrom wurde bei Dosierung mittels eines Injektors nach dem Venturiprinzip höhere Ozonkonzentrationen erreicht als bei Ozondosierung über eine Fritte und die in Reinstwasser gemessenen Ozonkonzentrationen waren höher als in den Realwässern, da das gelöste Ozon an Bestandteilen der Wassermatrix umgesetzt wurde. Abbildung 47 zeigt den Abbau von Geosmin in Reinstwasser für verschiedene, in Lösung gemessene Ozonkonzentrationen.

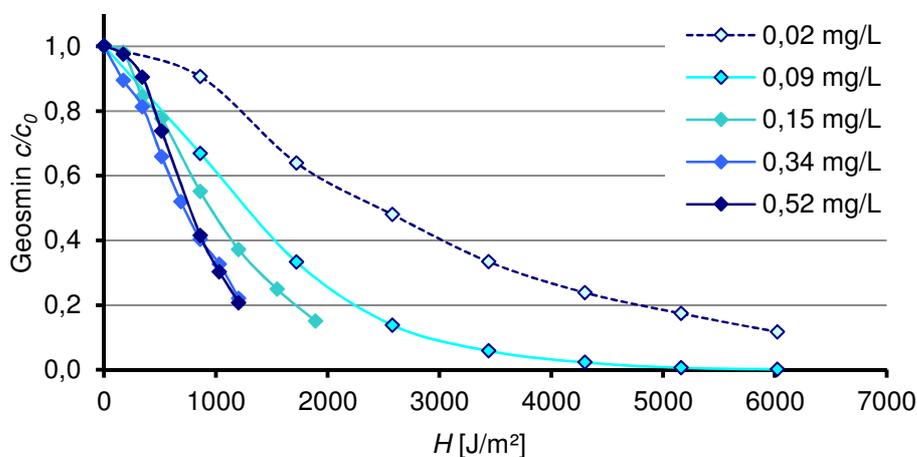


Abbildung 47: Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/O₃ bei verschiedenen Ozonkonzentrationen (Ozondosierung mittels Fritte, Reaktor: 40/11).

Wie bereits beim Abbau mittels UV/H₂O₂ ist beim Verfahren UV/O₃ die Abbaugeschwindigkeit abhängig von der Konzentration des Oxidationsmittels. Auch hier handelt es sich um eine photoinitierte Oxidation, die mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden kann, und bei höheren Ozonkonzentrationen ergibt sich eine höhere Hydroxylradikalkonzentration. Die Ozonkonzentration in Lösung hat nur bei geringeren Konzentrationen einen Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit, bei höheren Konzentrationen an gelöstem Ozon steigt die Abbaugeschwindigkeit bei einer weiteren Erhöhung kaum noch an. Eine mögliche Ursache für diesen Effekt ist die Rekombination gebildeter Hydroxylradikale bei hohen lokalen Konzentrationen, wie sie bereits beim Geruchsstoffabbau mittels UV/H₂O₂ bei hohen H₂O₂-Konzentrationen beobachtet wurde (Abschnitt 4.4.5). Untersuchungen zum Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels UV/O₃ wurden bisher nur von Collivignarelli & Sorlini [2004] veröffentlicht. Bei UV-Bestrahlung von 5.000 - 6.000 J/m² und Zugabe von 2 - 3 mg/L Ozon wurden die Geruchsstoffe ($c_0 = 200 - 500$ ng/L) in einer Kontaktzeit von 2 - 3 min in Flusswasser vollständig abgebaut. Die Versuche sind aufgrund der deutlich höheren Ozonkonzentration nur begrenzt mit den Versuchen der vorliegenden Arbeit vergleichbar.

Mit dem VUV-Strahler konnten im Vergleich zur Ozonerzeugung mittels stiller elektrischer Entladung nur geringe Ozondosen generiert werden (siehe Abschnitt 4.4.2). Die daraus resultierenden Ozonkonzentrationen in Reinstwasser waren kleiner als $10 \mu\text{g/L}$ und konnten mit der zur Verfügung stehenden Analytik nicht genau bestimmt werden und in Realwasser war infolge der schnellen Umsetzung des zudosierten Ozons kein Nachweis möglich, so dass die Ozondosis oder Ozondosierate im Gasstrom als Vergleichsparameter gewählt wurde. Abbildung 48 zeigt, dass die Abbaugeschwindigkeit für Geosmin mittels UV/O₃ bei zunehmender Ozondosierate ansteigt und dass der Abbau im Talsperrenwasser (TS) aufgrund des Einflusses von Radikalfängern langsamer verläuft.

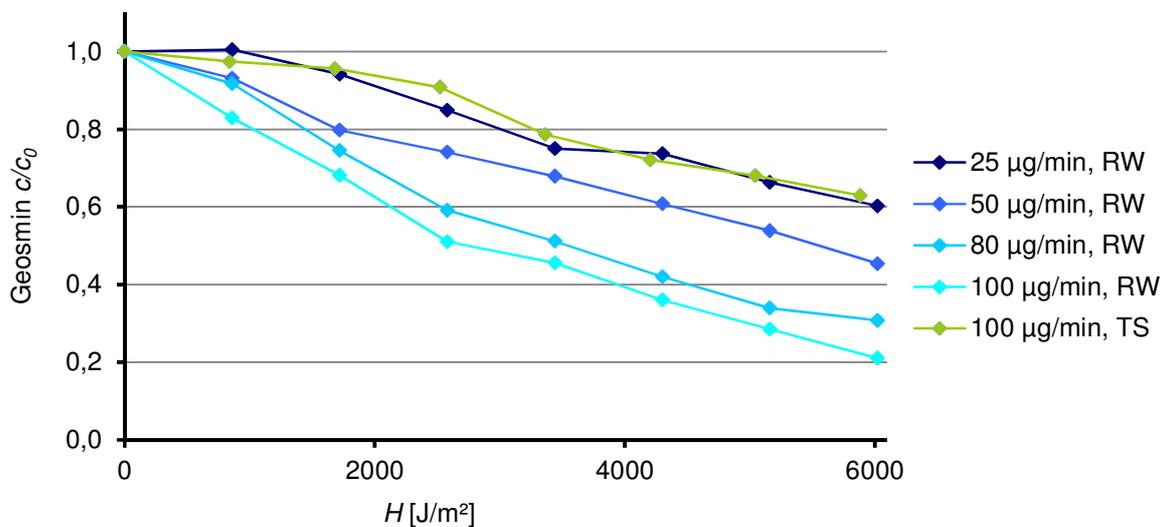


Abbildung 48: Geosminabbau mittels UV/O₃ in Reaktor 40/11 mit externer Ozongenerierung mittels VUV aus Sauerstoff.

Abbildung 49 zeigt die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung für den Abbau von Geosmin bei verschiedenen Ozondosen sowie den Einfluss des DOC-Gehaltes. Der DOC-Gehalt zeigt den für AOP typischen Einfluss: mit steigender DOC-Konzentration sinkt die Abbaugeschwindigkeit bedingt durch die Radikalfängereigenschaften der Wassermatrix. Allerdings verläuft die Reduzierung der Abbaugeschwindigkeit langsamer als bei VUV-Bestrahlung oder UV/H₂O₂, da die Initiierung des Radikalkettenmechanismus zusätzlich zur Photoinitiierung mittels UV/O₃ auch durch die Umsetzung von Ozon an Molekülen der Wassermatrix erfolgt. Bei Verwendung des Ozongenerators wurden deutlich höhere Abbaugeschwindigkeiten erreicht als bei der Ozonerzeugung mittels VUV, da mittels stiller elektrischer Entladung höhere Ozondosen (>300 µg/min) erreicht werden. Bei Nutzung der internen Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung kann auf den Ozongenerator verzichtet werden. Es muss noch geprüft werden, ob die so erreichte Energieeinsparung die längeren Bestrahlungszeiten infolge der niedrigeren Ozondosierate ausgleicht (siehe Abschnitt 4.4.10).

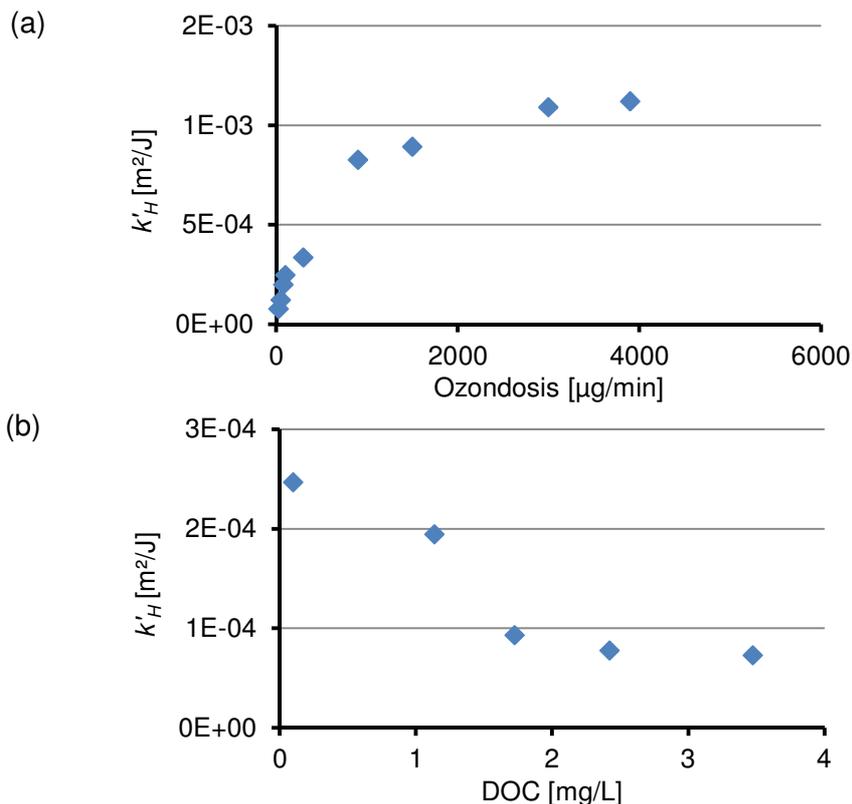


Abbildung 49: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin mittels UV/O₃ (Reaktor: 40/11) bei verschiedenen (a) Ozondosen* (in Reinstwasser) und (b) DOC-Gehalten (Ozondosis: 100 µg/min).

* externe Ozonerzeugung (aus Sauerstoff) mittels VUV bis 100 µg/min, sonst Ozongenerator

Für die interne Ozongenerierung wurde ein Reaktorsystem (110 mm Reaktordurchmesser, 21 W Strahlerleistung) von der UMEX GmbH Dresden zur Verfügung gestellt, mit dem systematische Untersuchungen zum Abbau von Geosmin durchgeführt wurden. Es zeigte sich, dass durch Erhöhung der Ozondosis über den am Bypass eingestellten Gasvolumenstrom (siehe Abbildung 36) auch mit diesem System die Abbaugeschwindigkeit gesteigert werden konnte. Die höchsten Abbaugeschwindigkeiten wurden im neutralen pH-Wert-Bereich erhalten und die Anwesenheit von Radikalfängern verringerte die Abbaugeschwindigkeit. Die graphische Darstellung dieser Ergebnisse ist in Abbildung 53 vergleichend mit den Ergebnissen der VUV/O₃-Versuche zu sehen.

4.4.7. Geruchsstoffabbau mittels VUV/Ozon

Für den Geruchsstoffabbau mittels VUV/O₃ wurde zunächst der Einfluss der Ozonkonzentration bei Ozongenerierung mittels stiller elektrischer Entladung näher betrachtet. Durch Erhöhung der Konzentration von Ozon wurde wie im UV/O₃-Prozess die Abbaugeschwindigkeit von Geosmin erhöht (Abbildung 50). Da die erweiterten Oxidationsbedingungen sowohl durch die Photolyse von Ozon unter UV-Bestrahlung als auch durch die Photolyse von Wasser unter VUV-Bestrahlung erzeugt werden, verlief der Abbau mittels VUV/O₃ insgesamt deutlich schneller als mittels UV/O₃ (siehe Anhang A.11).

Die erhöhte Hydroxylradikalkonzentration führt einerseits zu einem schnellen Spurenstoffabbau und unterstützt andererseits die Ozonzersetzung und damit die Fortführung des Radikalkettenmechanismus, da bei der sehr schnellen Reaktion von Hydroxylradikalen mit Ozon Promotoren des Radikalkettenmechanismus ($\text{HO}_2^-/\text{O}_2^-$) gebildet werden [Hoigné, 1998] (Abbildung 1). Aufgrund dieser Reaktion war die gemessene Ozonkonzentration in Lösung bei gleicher Ozondosierrate in den VUV/ O_3 -Versuchen geringer als in den UV/ O_3 -Versuchen (Daten siehe Anhang A.11). Die Photolyse von Ozon im VUV-Bereich trägt kaum zum verstärkten Ozonabbau bei, da die Absorption von Ozon wesentlich geringer ist als im UV-Bereich [Bolton, 1994].

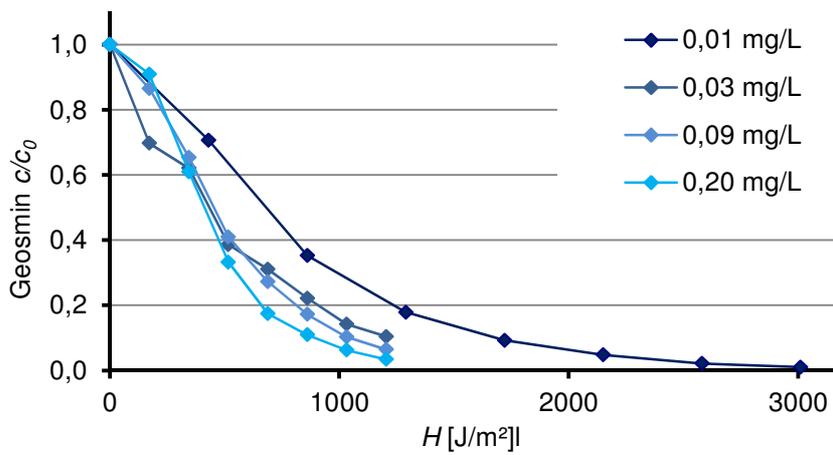


Abbildung 50: Abbau von Geosmin in Reinstwasser mittels VUV/ O_3 bei verschiedenen Ozonkonzentrationen (Ozondosierung mittels Fritte, Reaktor: 40/11).

Im Gegensatz zum UV/ O_3 -Prozess (siehe Abbildung 48) wurde mittels VUV/ O_3 bei Zusatz von geringen Ozondosen, die mit einem zweiten VUV-Strahler generiert wurden, keine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit von Geosmin erreicht und in Wasser aus der TS Klingenberg verlief der Abbau bei gleicher Ozondosierrate langsamer als in Reinstwasser (Abbildung 51).

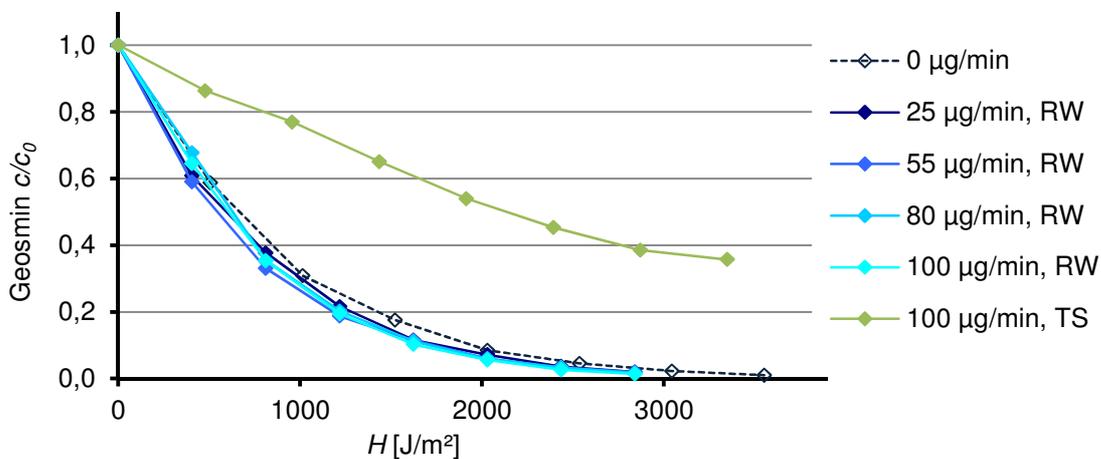


Abbildung 51: Geosminabbau mittels VUV/ O_3 in Reaktor 40/11 mit externer Ozongenerierung mittels VUV aus Sauerstoff.

Die Abbaukurven in Abbildung 51 können mit einem Geschwindigkeitsgesetz pseudo-erster Ordnung beschrieben werden (siehe Abbildung 52). Durch die zusätzliche Hydroxylradikalbildung mittels VUV-Bestrahlung sind die Abbaukonstanten für den Geruchsstoffabbau im Vergleich zum UV/O₃-Prozess höher. Durch die Zugabe von Ozon, auch bei Ozongenerierung mittels VUV-Bestrahlung, konnte eine geringfügige Steigerung der Abbaugeschwindigkeit gegenüber dem VUV-Prozess (Abschnitt 4.4.4) erzielt werden. Wie bei allen anderen AOP-Verfahren ist die Abbaugeschwindigkeit in Anwesenheit von organischem Material reduziert (Abbildung 52b).

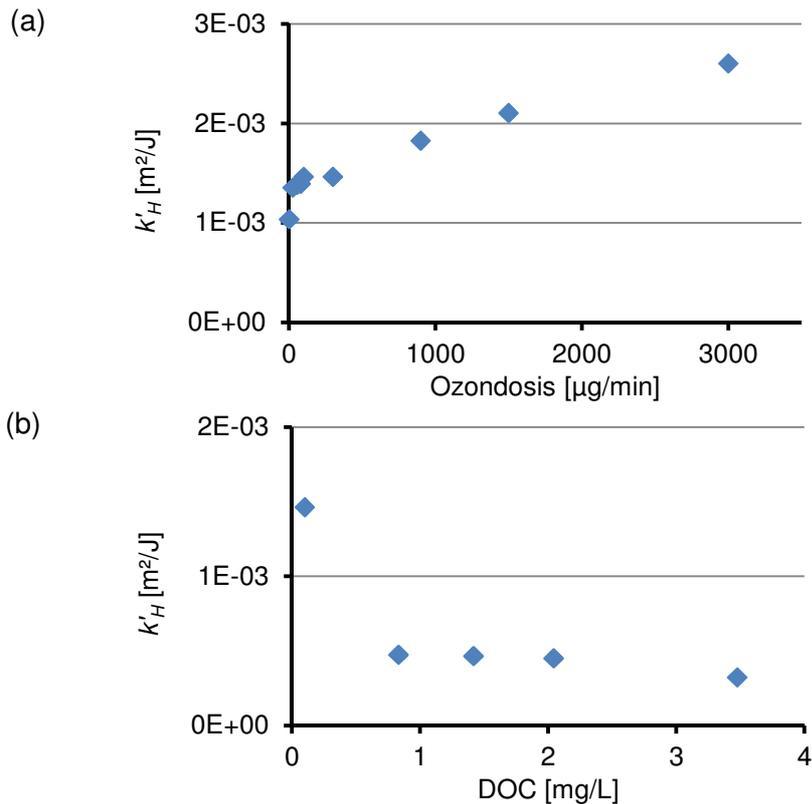


Abbildung 52: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin mittels VUV/O₃ (Reaktor: 40/11) bei verschiedenen (a) Ozondosen* (in Reinstwasser) und (b) DOC-Gehalten (Ozondosis: 100 µg/min).

* externe Ozonerzeugung (aus Sauerstoff) mittels VUV bis 100 µg/min, sonst Ozongenerator

Der Einfluss verschiedener Versuchsparameter wurde ebenfalls mit dem UV-System mit interner Ozongenerierung (110 mm Reaktordurchmesser, 21 W-Strahler) untersucht. Abbildung 53 zeigt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin unter verschiedenen Versuchsbedingungen vergleichend mit den Ergebnissen der UV/O₃-Versuche. Mit dem Tauchrohrmaterial konnte bestimmt werden, ob der VUV-Anteil der emittierten Strahlung zusätzlich für die Bestrahlung des Wassers eingesetzt wird. In Abbildung 53 werden die bestrahlungsbasierten Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung angegeben, die allerdings nicht mit anderen Reaktorsystemen (z. B. Ergebnisse in Abbildung 52) vergleichbar sind. Ein Vergleich verschiedener Reaktorsysteme anhand des Parameters *EE/O* erfolgt in Abschnitt 4.4.10.

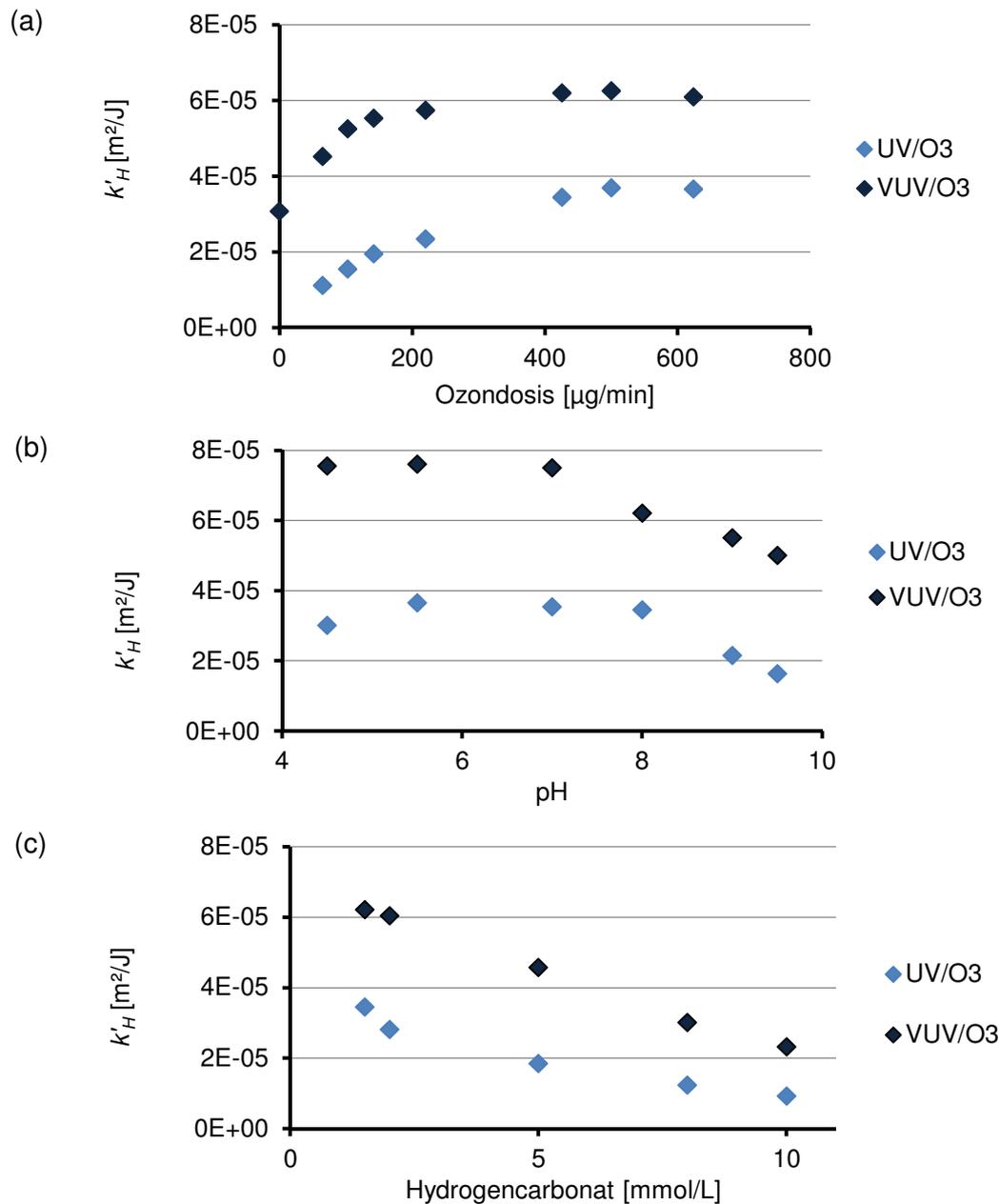


Abbildung 53: Geschwindigkeitskonstanten für den Geosminabbau mittels UV/O₃ und VUV/O₃ in Abhängigkeit von (a) Ozondosis, (b) pH-Wert (Ozondosis: 430 μg/min) und (c) HCO₃⁻-Konzentration (Ozondosis: 430 μg/min).

Die Ergebnisse in Abbildung 53 bestätigen, dass der Abbau mittels VUV/O₃ aufgrund der zusätzlichen Hydroxylradikalerzeugung durch Bestrahlung im VUV-Bereich bei allen Versuchsbedingungen effektiver ist als der Abbau mittels UV/O₃. Bis zu einer Ozondosis von ca. 300 μg/min wurde eine Steigerung der Abbaugeschwindigkeit erreicht und eine weitere Erhöhung der Ozondosierrate führt kaum noch zu einer Verbesserung des Abbaus. Dies könnte darin begründet sein, dass die höheren Ozonmengen nicht vollständig gelöst werden oder dass sich gebildete Hydroxylradikale wieder rekombinieren. Ein ähnlicher Verlauf wurde auch im kleineren UV-Reaktor bei externer Ozongenerierung beobachtet.

Durch den Einbau des Injektors für das Ozon/Luft-Gemisch über einen Bypass, kann zwar der Gasvolumenstrom und somit die Ozondosierrate reguliert werden, aber damit wird gleichzeitig der Wasserdurchfluss verringert bzw. erhöht. Die höchste Ozondosierrate, die bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung turbulenter Strömungsverhältnisse innerhalb des UV-Reaktors eingestellt werden konnte, lag bei 430 $\mu\text{g}/\text{min}$ (siehe Anhang A.10). Der optimale pH-Wert-Bereich für den Abbau von Geosmin mit dem Prototyp lag zwischen pH 5 und 8 liegt, also in einem mit den VUV-Versuchen vergleichbaren Bereich, und der Radikalfänger Hydrogencarbonat zeigte den erwarteten retardierenden Einfluss auf den Abbau des Geruchsstoffes. Um als weiteren Scavenger den Gehalt an organischen Stoffen (NOM) zu betrachten, wurden vergleichende Abbauprobungen in Reinst-, Talsperren- und Leitungswasser durchgeführt (Abbildung 54).

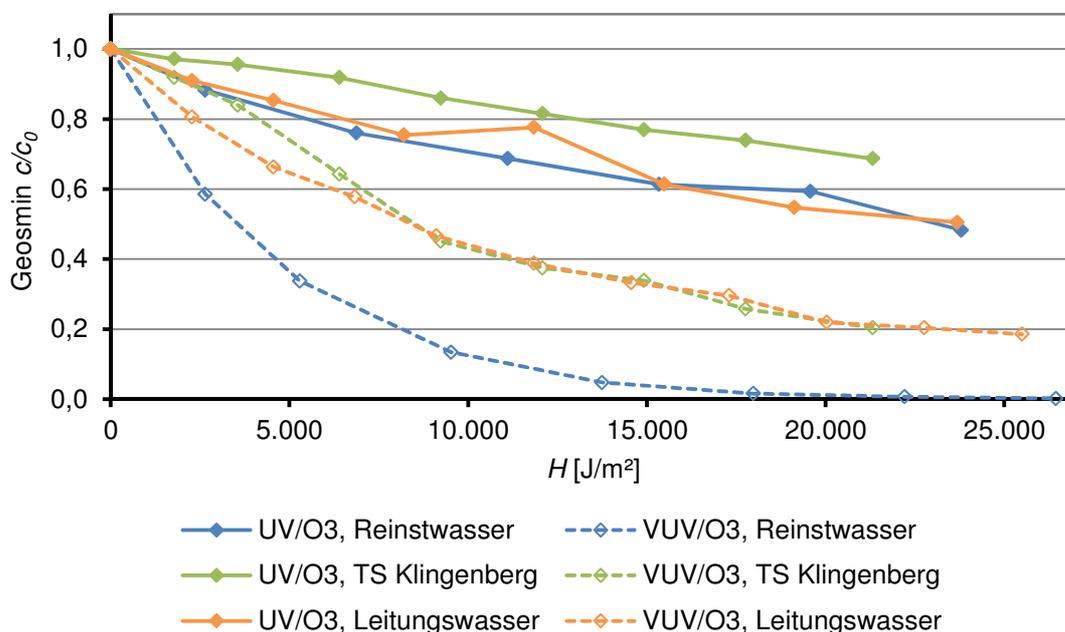


Abbildung 54: Abbau von Geosmin mittels UV/O₃ und VUV/O₃ in verschiedenen Wässern (Ozondosis: 430 $\mu\text{g}/\text{min}$).

Auch in diesen Versuchen zeigte sich, dass in allen getesteten Wässern der Abbau mittels VUV/O₃ effektiver ist als mittels UV/O₃. Mit der Kombination VUV/O₃ wurden die höchsten Abbaugeschwindigkeiten in Reinstwasser erzielt und der Abbau in Talsperrenwasser und Leitungswasser verlief annähernd gleich schnell. Im Gegensatz wurde Geosmin mittels UV/O₃ in Leitungswasser und Reinstwasser nahezu gleich schnell umgesetzt und nur in Talsperrenwasser war der Abbau leicht verzögert. Anhand des Gehalts an Hydrogencarbonat und DOC der verwendeten Wässer (siehe Tabelle 3) wurde die Radikalfängerkapazität der Wässer nach Gl. 3.21 abgeschätzt. Diese lag bei 2.500 1/s für Reinstwasser, das nur einen geringen Rest-DOC-Gehalt enthält, 55.300 1/s für Leitungswasser und 77.600 1/s für Talsperrenwasser. Aufgrund der Radikalfängerkapazität sollte Geosmin in Reinstwasser am schnellsten und in Talsperrenwasser am langsamsten umgesetzt werden.

Wie in Abbildung 54 zu sehen ist, erfolgt die Geschwindigkeit der Umsetzung nicht in dieser Reihenfolge. Dieses Ergebnis zeigt, dass Fraktionen des NOM der Realwässer durch die Photosensibilisierung (siehe Abschnitt 4.4.3) den Abbau von organischen Spurenstoffen fördern und somit auch als Promotoren des Radikalkettenmechanismus und nicht nur als Radikalfänger wirken. Inwiefern neben NOM und Hydrogencarbonat auch die Umsetzung von Nitrat zu Nitrit während der UV- und VUV-Bestrahlung einen Einfluss auf die stationäre Hydroxylradikalkonzentration und den Spurenstoffabbau hat, wird in Abschnitt 4.4.9 erläutert. In der vorliegenden Arbeit wurden erstmals Untersuchungen zum Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels VUV/O₃ vorgestellt. Die Versuche mit dem Prototyp mit interner Ozongenerierung haben gezeigt, dass dieses neuartige UV-System prinzipiell für den Abbau von Geruchsstoffen geeignet ist. Allerdings sind infolge des noch nicht optimierten Reaktoraufbaus mit relativ großem Lichtweg (110 mm Reaktordurchmesser) und geringer Strahlerleistung (21 W) für einen effizienten Abbau der Geruchsstoffe sehr hohe Bestrahlungen nötig, die um ein Vielfaches über der desinfektionswirksamen Bestrahlung von 400 J/m² liegen.

Hashem et al. [1997] untersuchten den Abbau von *p*-Chlorphenol mittels VUV-Bestrahlung, Ozonung und VUV/O₃ bei Ozongenerierung und Bestrahlung bei 172 nm. Die ermittelten Abbaugeschwindigkeiten sanken in der Reihenfolge VUV/O₃ > O₃ > VUV, wobei die Abbaugeschwindigkeit für VUV/O₃ in etwa der Summe der beiden Einzelprozesse entsprach. Abbildung 55 vergleicht die ermittelten Abbaukonstanten für Geosmin mittels VUV/O₃ mit der Summe der Abbaukonstanten der Einzelprozesse (bei gleichen Bedingungen). Dabei wurden neben VUV-Bestrahlung und Ozonung die Ergebnisse der Abbaueversuche mittels UV/O₃ einbezogen, da der Quecksilber-Niederdruckstrahler immer gleichzeitig bei der Wellenlänge 254 nm emittiert.

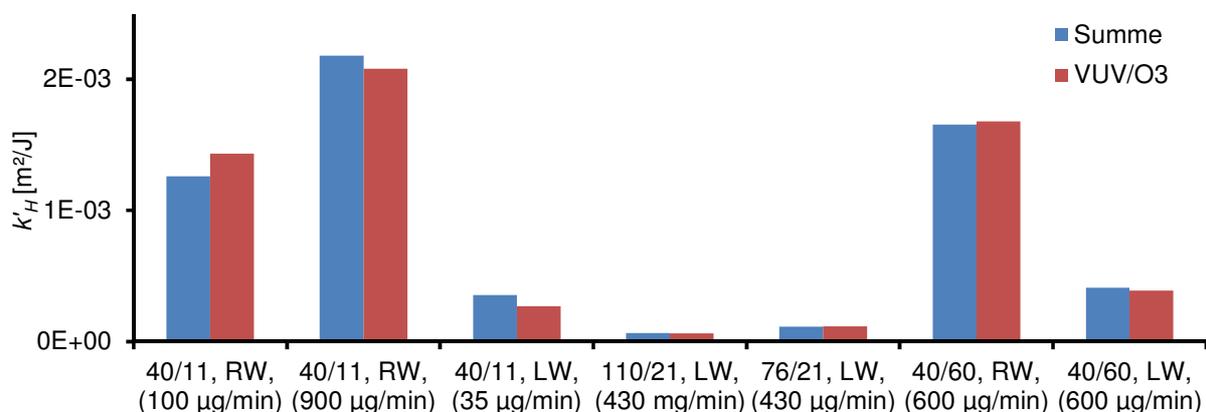


Abbildung 55: Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin mittels VUV/O₃ mit der Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Einzelprozesse VUV, UV/O₃ und O₃ für verschiedene Reaktorsysteme und Matrices (RW – Reinstwasser, LW - Leitungswasser).

Die experimentell ermittelten Werte und die aufsummierten Werte sind für verschiedene Reaktorsysteme und Matrizes gut miteinander vergleichbar (Abbildung 55). Dies bestätigt die Aussage von Hashem et al. [1997], dass beim Prozess VUV/O₃ keine synergistischen Effekte auftreten. Infolge der schlechten Abbaubarkeit der Geruchsstoffe mittels Ozonung und der geringen Ozondosen, ergibt sich für die meisten Versuche folgende Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten: VUV/O₃ > VUV > UV/O₃ > O₃.

4.4.8. Transformationsprodukte der Geruchsstoffe

In den Untersuchungen von Song & O'Shea [2007], Bamuzi-Pemu & Chirwa [2010, 2011] und Qi et al. [2009] wurden bereits Transformationsprodukte für die Umsetzung von Geosmin und 2-MIB beschrieben, deshalb wurden die Versuchslösungen nach VUV-Bestrahlung und VUV/O₃ mittels SPME-GC/MS und LLE-GC/MS auf Transformationsprodukte untersucht. Song & O'Shea [2007] untersuchten die Umsetzung und die Transformationsprodukte bei Ultraschallbehandlung mittels SPME-GC/MS. Es konnten acht Transformationsprodukte von 2-MIB identifiziert werden, darunter sieben Dehydratisierungsprodukte, beispielsweise 2-Methyl-2-bornen, und Campher, der durch Abspaltung von Methan entsteht. Für die Umsetzung von Geosmin wurden ein Ringspaltprodukt und zwei Dehydratisierungsprodukte als Intermediate identifiziert. Der pyrolytische Abbau der Ultraschallbehandlung beruht vor allem auf Dehydratisierungsreaktionen, während bei der photoinitierten Oxidation mit Hydroxylradikalen vor allem folgende Reaktionen stattfinden [Matilainen & Sillanpää, 2010; Oppenländer, 2003]:

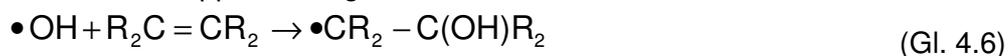
- Abstraktion von Wasserstoffatomen:



- Elektronentransfer:



- Addition an Doppelbindungen:



Die bei Song & O'Shea [2007] beschriebenen Intermediate konnten in den eigenen Untersuchungen zum Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels VUV-Bestrahlung und VUV/O₃ nach Analyse mittels SPME-GC/MS und LLE-GC/MS nicht nachgewiesen werden, wahrscheinlich aufgrund der unterschiedlichen Reaktionen in den Verfahren.

Bamuzi-Pemu & Chirwa [2011] nutzten Headspace-Extraktion und GC/MS-Analytik nach der Behandlung mit UV/TiO₂ (Mitteldruckstrahler) zur Identifizierung der Transformationsprodukte von Geosmin. Sie postulierten eine photolytische Spaltung der C-O-Bindung und nachfolgende Wasserstoffatomabstraktion, gefolgt von einer Ringspaltung, die zu acyclischen gesättigten und ungesättigten Produkten führt. Diese Produkte konnten ebenfalls nicht in den eigenen Untersuchungen nachgewiesen werden.

Bamuza-Pemu & Chirwa [2011] erreichten mit dem Mitteldruckstrahler auch ohne Zusatz von TiO_2 eine Umsetzung von Geosmin, was bei Einsatz eines Niederdruckstrahlers (UV-Bereich) nicht der Fall war (Abbildung 38). Der Abbau von Geosmin bei VUV-Bestrahlung und VUV/ O_3 erfolgt wahrscheinlich nicht auf dem von Bamuza-Pemu & Chirwa [2011] postulierten Weg.

Qi et al. [2009] untersuchten Transformationsprodukte von 2-MIB nach Ozonung mittels Hexan-Extraktion und GC/FID. Sie identifizierten 18 Intermediate und postulierten einen Abbauweg, der über die Bildung von Campher beginnt. Campher wurde in den eigenen Untersuchungen mit VUV-Bestrahlung und VUV/ O_3 nur einmal nachgewiesen und dieser Befund war nicht reproduzierbar. In den Versuchen mit 2-MIB wurde als mögliches Intermediat nur Borneol detektiert, welches durch Hydroxylradikale zu Campher oxidiert wird. Die weiteren von Qi et al. [2009] angegebenen Produkte konnten nicht nachgewiesen werden.

In den durchgeführten Versuchen zur Identifizierung von Transformationsprodukten von Geosmin und 2-MIB konnten im GC/MS-Scan keine Substanzen identifiziert werden, die den für ein Intermediat typischen Verlauf des MS-Signales über die Versuchszeit zeigen, d.h. ansteigende Signalintensität bzw. ansteigende und wieder abfallende Signalintensität. Die Umsetzung der Ausgangsstoffe Geosmin und 2-MIB konnte jedoch über eine sinkende Signalintensität nachverfolgt werden. Bei Verwendung von Realwasser als Matrix für die Versuche konnte eine sinkende Intensität des Messsignals für weitere mittels SPME-GC/MS erfassbare Substanzen, z. B. Decanal, detektiert werden. In den vorliegenden Untersuchungen wurde Borneol als Abbauprodukt von MIB identifiziert, jedoch keine weiteren Transformationsprodukte von 2-MIB oder Intermediate von Geosmin. Eine vollständige Mineralisierung wird aufgrund der in Abschnitt 4.5.1 vorgestellten Ergebnisse zur DOC-Umsetzung ausgeschlossen, so dass nur festgestellt werden kann, dass der Abbau der Geruchsstoffe zur Behebung der organoleptischen Beeinträchtigung führt und die entstehenden Intermediate wahrscheinlich nicht toxikologisch bedenklich sind.

4.4.9. Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration

Die Versuche zum Abbau der Geruchsstoffe Geosmin und 2-MIB mit den verschiedenen Verfahren haben gezeigt, dass der Abbau vor allem durch Reaktion mit Hydroxylradikalen, unter sogenannten erweiterten Oxidationsbedingungen, erfolgt. Die experimentell ermittelten Abbaukurven konnten mit Hilfe einer Geschwindigkeitskonstante pseudo-erster Ordnung beschrieben werden, so dass von einer stationären Hydroxylradikalkonzentration im System ausgegangen werden kann (siehe Abschnitt 3.7). Diese stationäre Hydroxylradikalkonzentration bzw. die Bildungsrate der Hydroxylradikale wurde indirekt, mit Hilfe des Referenzstoffes *p*-CBA, bestimmt. Aus diesen Ergebnissen kann mit der Reaktionskonstante der Geruchsstoffe mit Hydroxylradikalen die Abbaukonstante k' berechnet werden (siehe Abschnitt 3.8).

Die Reaktionskonstanten für Geosmin und 2-MIB wurden von Glaze et al. [1990] und Peter & von Gunten [2007] ermittelt (Tabelle 20). Aufgrund der Variation zwischen den beiden Literaturquellen wurden die Berechnungen mit beiden Werten durchgeführt und anschließend mit den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten verglichen.

Die Berechnung erfolgte nach Abschnitt 3.8 und ist in Anhang A.12 anhand eines Beispiels (für die Ozonung) dargestellt.

Tabelle 20: Reaktionskonstanten mit Hydroxylradikalen für Geosmin und 2-MIB.

	Glaze et al. [1990]	Peter & von Gunten [2007]
Geosmin	$1,40 \cdot 10^{10}$ L/(mol·s)	$7,80 \cdot 10^9$ L/(mol·s)
2-MIB	$8,20 \cdot 10^9$ L/(mol·s)	$5,09 \cdot 10^9$ L/(mol·s)

VUV-Bestrahlung

Zur indirekten Hydroxylradikalbestimmung in den UV-basierten Verfahren wurde zunächst die Photolyse des Referenzstoffes *p*-CBA untersucht. Abbildung 56 zeigt die Umsetzung von *p*-CBA unter UV- und VUV-Bestrahlung im Modellwasser mit und ohne Zugabe des Radikalfängers *tertiär*-Butanol (*t*-BuOH), der eingesetzt wurde, um die photoinitierte Oxidation von *p*-CBA zu unterdrücken.

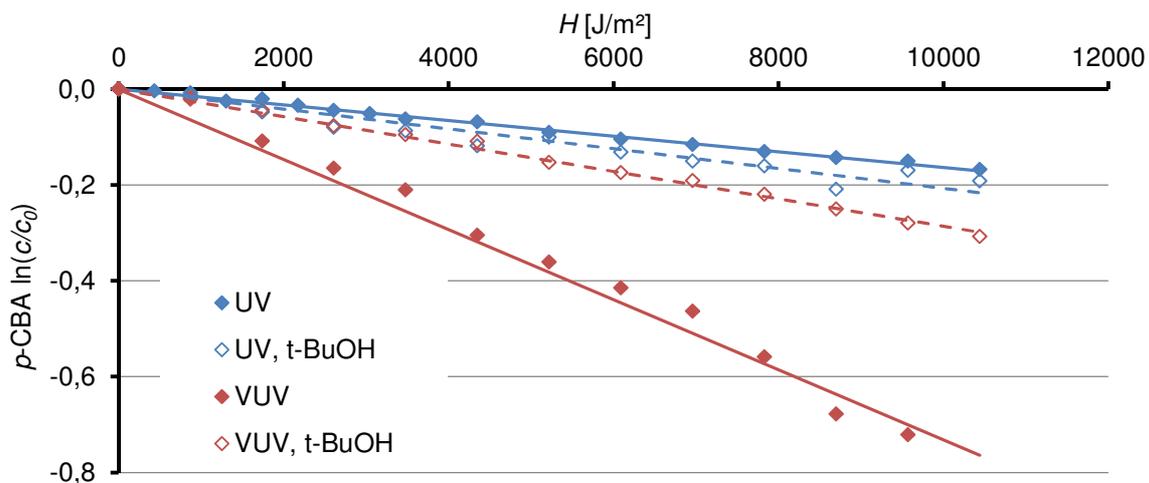


Abbildung 56: Ermittlung der (bestrahlungsbasierten) Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von *p*-CBA in Modellwasser (Reinstwasser mit 15 mmol/L HCO_3^-) mit und ohne Zugabe von 10 mmol/L *t*-BuOH (Reaktor: 40/11).

Die indirekte Methode zur Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration beruht auf der Annahme, dass *p*-CBA hauptsächlich durch Hydroxylradikale umgesetzt wird und andere Abbauege, z. B. Ozonung oder Photolyse, vernachlässigt werden können [Rosenfeldt, 2005]. In den Versuchen (Abbildung 56) zeigte sich jedoch nicht nur unter den erweiterten Oxidationsbedingungen der VUV-Bestrahlung, sondern auch unter UV-Bestrahlung eine Reduzierung der *p*-CBA-Konzentration, die auf eine Photolyse des Referenzstoffes hinweist. Zur Bestätigung dieser Vermutung wurde der Versuch in Gegenwart des Scavengers *t*-BuOH (im Überschuss) wiederholt.

Die Abbaukurven unter UV-Bestrahlung mit und ohne Scavenger zeigen kaum einen Unterschied, so dass man davon ausgehen kann, dass der beobachtete Abbau auf direkte Photolyse des Referenzstoffes zurückzuführen ist. Eine Photolyse von *p*-CBA bei UV-Bestrahlung wurde bereits von Han et al. [2004] beschrieben. Unter VUV-Bestrahlung in Gegenwart von *t*-BuOH war der Abbau schneller als unter UV-Bestrahlung, jedoch langsamer als in Abwesenheit des Scavengers. Die Photolyse im VUV-Bereich muss folglich ebenso mit beachtet werden. Zur Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration wurde aufgrund dieser Ergebnisse die Differenz zwischen der Geschwindigkeitskonstante bei VUV-Bestrahlung ohne und mit *t*-BuOH (im Überschuss) herangezogen. Mit den Daten aus Abbildung 56 und der in Abschnitt 3.8 beschriebenen Vorgehensweise wurde für die VUV-Bestrahlung eine Hydroxylradikalbildungsrate von $1,06 \cdot 10^{-9}$ mol/L je eingebrachter Bestrahlung von 1 J/m^2 ermittelt. Die stationäre Hydroxylradikalkonzentration, die in einem Wasser für den Abbau der Geruchsstoffe zur Verfügung steht, ist sowohl von dieser Bildungsrate für Hydroxylradikale als auch von den Radikalfängern im System abhängig und kann bei Kenntnis der Zusammensetzung des Wassers und der Reaktionskonstanten der Radikalfänger mit Hydroxylradikalen berechnet werden. Aus den Reaktionskonstanten der Hydroxylradikale mit den Geruchsstoffen und der Hydroxylradikalkonzentration im System, wurde die Abbaugeschwindigkeit für Geosmin und 2-MIB bei variierender DOC- und HCO_3^- -Konzentration berechnet. Abbildung 57 zeigt die berechneten sowie die experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten in Abbildung 57 können die experimentell ermittelten Werte gut wiedergeben, nur für geringe Konzentrationen an DOC und HCO_3^- liegen die berechneten deutlich unter den experimentellen Werten. Dabei weichen die mit den Reaktionskonstanten von Peter und von Gunten [2007] berechneten Werte noch weiter von den experimentellen Ergebnissen ab als die Werte, die mit den von Glaze et al. [1990] veröffentlichten Reaktionskonstanten berechnet wurden. Zudem ist die Berechnung für den variierenden DOC-Gehalt (Abbildung 57b) ungenauer als für die unterschiedlichen Konzentrationen an HCO_3^- , da die Scavengerkapazität der eingesetzten Realwässer nur über eine Reaktionskonstante des Summenparameters DOC mit Hydroxylradikalen ($k_{\text{DOC},\text{OH}} = 2,5 \cdot 10^4 \text{ L/(mg}\cdot\text{s)}$) beschrieben wird, der NOM sich aber aus verschiedene Fraktionen unterschiedlicher Reaktivität zusammensetzt. Außerdem wird im verwendeten Berechnungsansatz NOM nur als Radikalfänger bewertet, er kann aber durchaus ebenso zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen (Photosensibilisierung). Außerdem kann die Photolyse von im Realwasser vorhandenem Nitrat (Gl. 2.18) zur Bildung von Hydroxylradikalen beitragen [Gonzalez & Braun, 1995; Gonzalez, 2004]. Um den Einfluss der Umsetzung von Nitrat/Nitrit und der Photosensibilisierung genauer zu untersuchen, wurden weitere Versuche in Realwasser und bei veränderter Nitratkonzentration durchgeführt.

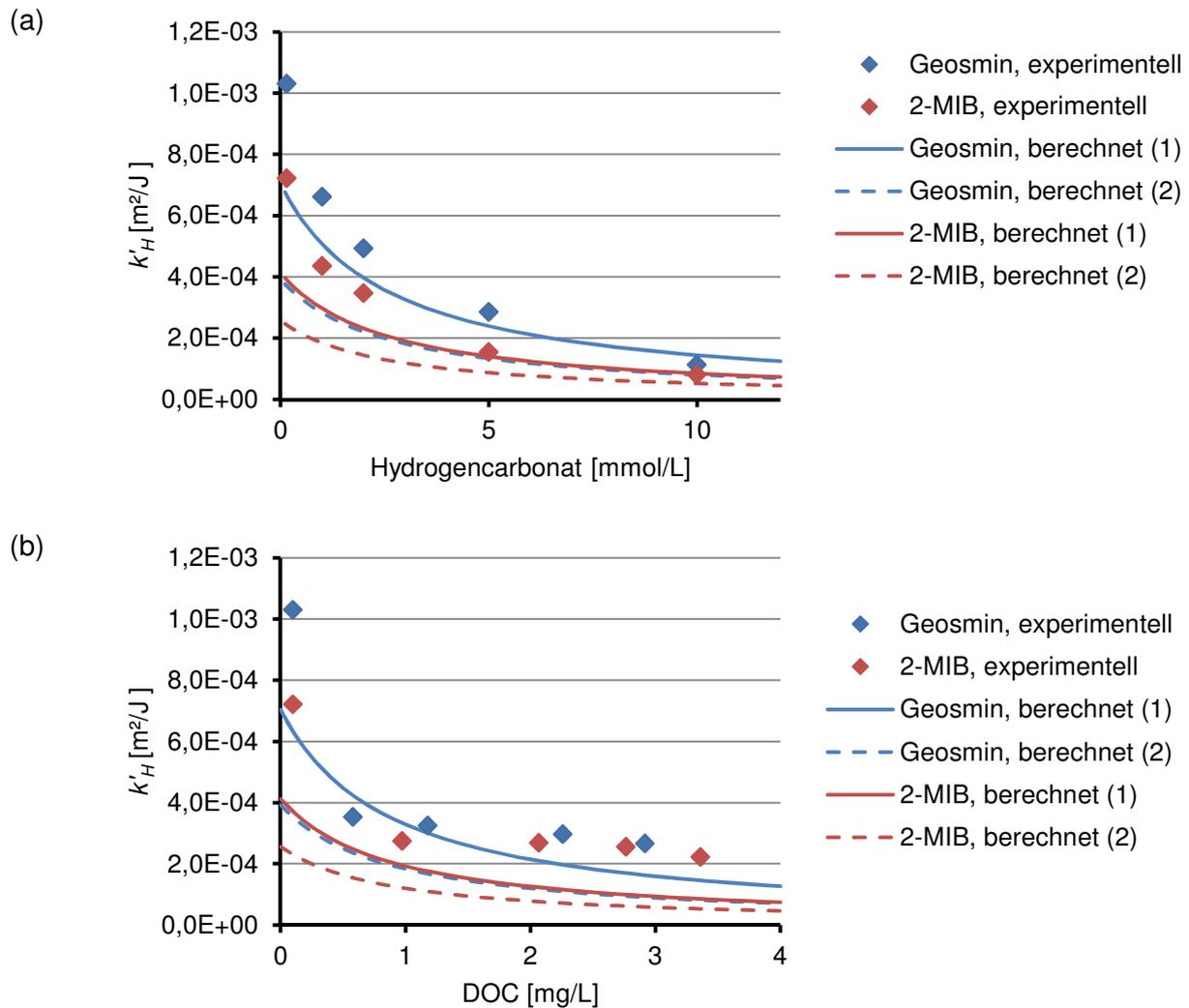


Abbildung 57: Experimentell ermittelte und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0 = 100$ ng/L) mittels VUV-Bestrahlung in Abhängigkeit von (a) Hydrogencarbonatkonzentration und (b) DOC-Gehalt.

(1) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Glaze et al. [1990], (2) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Peter & von Gunten [2007] (siehe Tabelle 20)

Zunächst wurde der Abbau von *p*-CBA direkt in Wasser aus der Trinkwassertalsperre und Leitungswasser verfolgt und daraus (nach Abzug der Photolyse) die stationäre Hydroxylradikalkonzentration und die Geschwindigkeitskonstante für den Geruchsstoffabbau berechnet. Abbildung 58 zeigt die experimentell ermittelten und berechneten Werte im Vergleich. Wie bereits in Abbildung 57 zu sehen, liegen die mit Hilfe des Modellwassers ermittelten Geschwindigkeitskonstanten unter den experimentell ermittelten Werten. Die in den beiden Realwässern ermittelte stationäre Hydroxylradikalkonzentration bzw. die daraus berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Geruchsstoffabbau liegen dagegen meist über den experimentell ermittelten Werten. Zudem zeigten sich im Talsperrenwasser größere Differenzen zwischen experimentellen und berechneten Werten als im Leitungswasser.

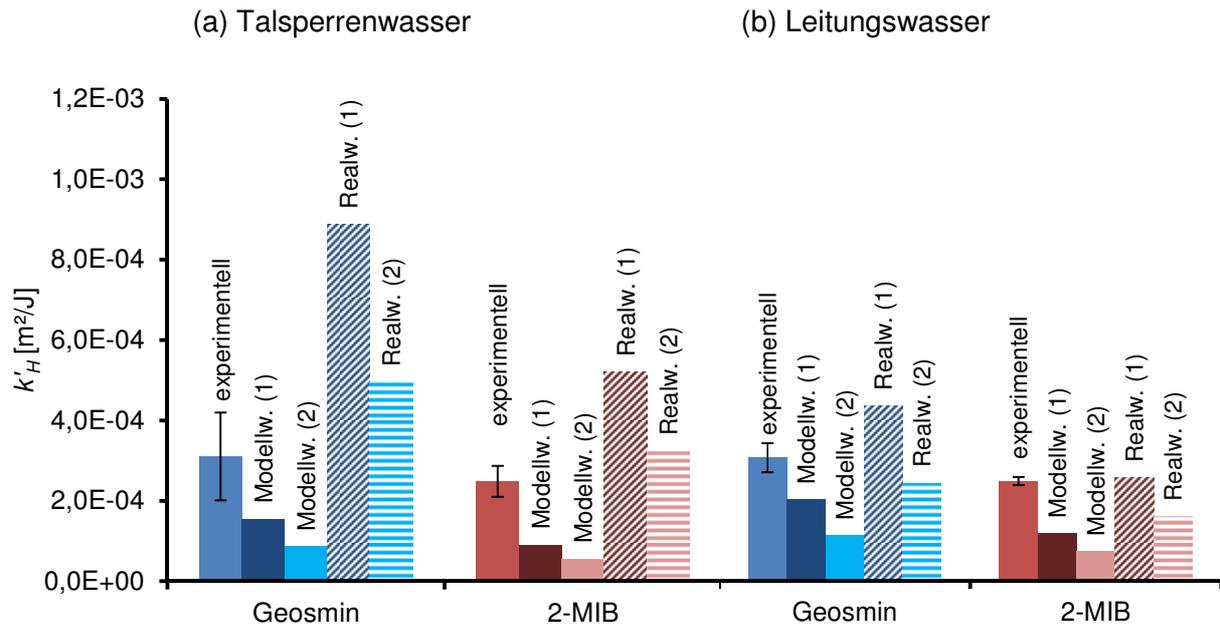


Abbildung 58: Vergleich der experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB mittels VUV-Bestrahlung in (a) Talsperrenwasser und (b) Leitungswasser mit der Berechnung anhand der in Modellwasser ermittelten Hydroxylradikalbildung bzw. der in Realwasser ermittelten stationären Hydroxylradikalkonzentration.

(1) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Glaze et al. [1990], (2) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Peter & von Gunten [2007] (siehe Tabelle 20)

Gegenüber den Berechnungen anhand der Modellwasserversuche lässt sich durch Experimente in Realwässern nur eine geringfügige Verbesserung der Berechnung der Abbaugeschwindigkeit erzielen, zwar werden zusätzliche Effekte wie die Radikalbildung durch NOM oder die Umsetzung Nitrat/Nitrit mit berücksichtigt, aber die Reaktionskonstanten (für die Geruchsstoffe und *p*-CBA) sind wahrscheinlich nicht ausreichend genau zu bestimmen, wie auch die Unterschiede zwischen den beiden Literaturquellen für die Reaktionskonstanten von Geosmin und 2-MIB mit Hydroxylradikalen (Tabelle 20) belegen.

Zur Abschätzung des Einflusses von Nitrat/Nitrit auf die Hydroxylradikalbildung und die Umsetzung der Geruchsstoffe wurden Abbauprobversuche von Geosmin zusammen mit dem Referenzstoff *p*-CBA in Leitungswasser ($c_0(\text{Nitrat}) = 11 \text{ mg/L}$) und in Leitungswasser mit vierfach erhöhter Nitratkonzentration ($c_0(\text{Nitrat}) = 44 \text{ mg/L}$) durchgeführt. Abbildung 59 zeigt die Ergebnisse der Versuche. Bei erhöhter Nitratkonzentration verlief der Abbau von Geosmin und dem Referenzstoff *p*-CBA mittels VUV-Bestrahlung langsamer als unter der normalen Nitratkonzentration des Leitungswassers, so dass man davon ausgehen kann, dass bei erhöhter Nitratkonzentration eine geringere stationäre Hydroxylradikalkonzentration im System vorliegt. Die Anwesenheit von Nitrat bzw. die Umsetzung zu Nitrit (Gl. 2.18) bewirkt bei der VUV-Bestrahlung keine erhöhte Radikalbildung, wie von Gonzalez & Braun [1995], Gonzalez et al. [2004] und Rosenfeldt et al. [2007] für andere erweiterte Oxidationsverfahren vermutet wurde.

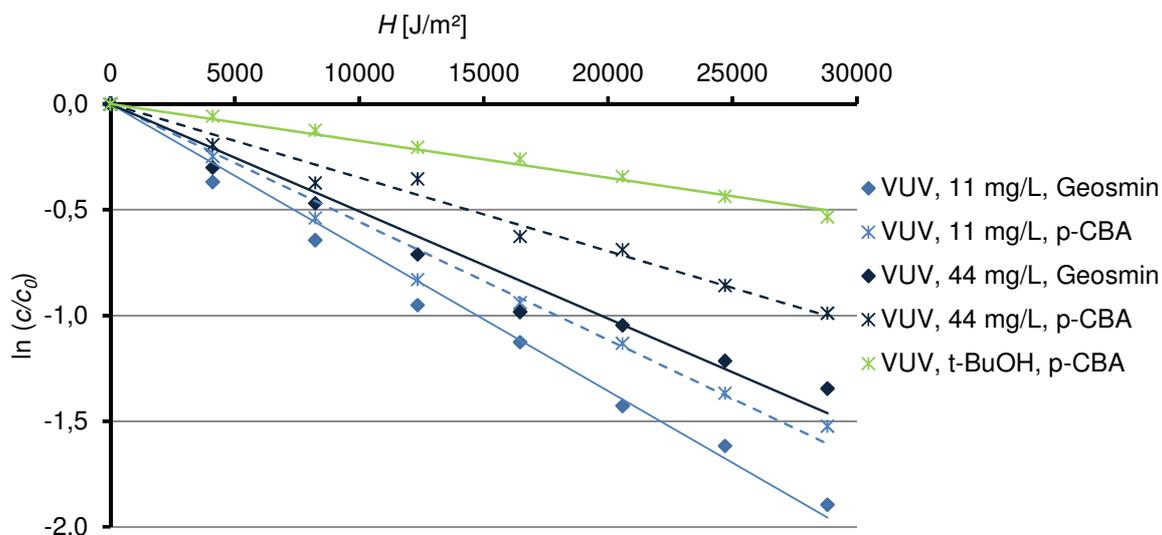


Abbildung 59: Abbau von Geosmin und *p*-CBA in Leitungswasser bei verschiedenen Nitratkonzentrationen (11 mg/L und 44 mg/L) mittels VUV-Bestrahlung und Bestimmung der Photolyserate von *p*-CBA in Gegenwart von 15 mmol/L *t*-BuOH (Reaktor: 76/60).

Nitrat weist vor allem im VUV-Bereich eine hohe Absorption auf und verringert dadurch die zur Radikalbildung zur Verfügung stehende Strahlung. Dieser retardierende Effekt von Nitrat auf die Oxidation von Spurenstoffen wurde von Glaze et al. [1995] und Echigo et al. [1996] beschrieben. Die experimentell ermittelten und berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den in Abbildung 59 dargestellten Abbau von Geosmin zeigt Tabelle 21.

Tabelle 21: Experimentell ermittelte und berechnete Geschwindigkeitskonstanten (mit Abweichung vom Messwert) für den Abbau von Geosmin mittels VUV-Bestrahlung in Leitungswasser mit verschiedenen Nitratkonzentrationen (Reaktor 76/60).

	11 mg/L Nitrat	44 mg/L Nitrat
k'_H , gemessen	$6,79 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$	$5,08 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$
k'_H , berechnet nach Glaze et al. [1990]	$1,07 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$	$4,87 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$
	(158 %)	(96 %)
k'_H , berechnet nach Peter & von Gunten [2007]	$5,97 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$	$2,71 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$
	(88 %)	(53 %)

In Leitungswasser können die Abbaugeschwindigkeiten für die Geruchsstoffe gut berechnet werden, wie bereits in Abbildung 58 gezeigt wurde. Eine sehr gute Übereinstimmung der Berechnung mit dem experimentellen Werten ergab sich bei Nutzung der Reaktionskonstante von Peter & von Gunten [2007] für die normale Nitratkonzentration von 11 mg/L und bei der Reaktionskonstante von Glaze et al. [1990] bei der erhöhten Nitratkonzentration. Der Einfluss von erhöhten Konzentrationen an Nitrat/Nitrit auf den Abbau unter erweiterten Oxidationsbedingungen ist deutlich zu erkennen und kann nur bei Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration direkt im Realwasser mit beachtet werden.

UV/H₂O₂

Die Hydroxylradikalbildungsrate (je J/m²) wurde auch für das Verfahren UV/H₂O₂ mit Hilfe des Referenzstoffes *p*-CBA in Modellwasser bestimmt. Abbildung 60 zeigt, dass die Hydroxylradikalbildung mit steigender H₂O₂-Konzentration im untersuchten Bereich linear ansteigt.

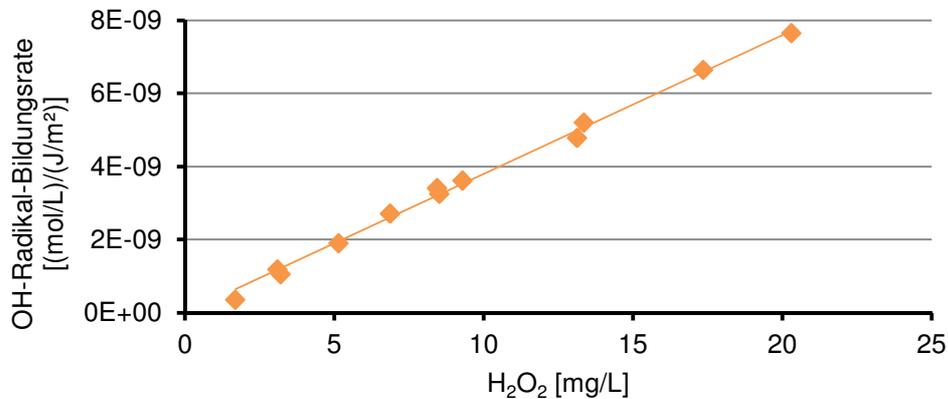


Abbildung 60: In Modellwasser (Reinstwasser mit 15 mmol/L Hydrogencarbonat) ermittelte Hydroxylradikalbildung im UV/H₂O₂-Verfahren bei verschiedenen H₂O₂-Konzentrationen (Reaktor: 40/11).

Die Hydroxylradikalbildung im System kann mit dem folgenden empirischen Zusammenhang beschrieben werden:

$$[\bullet\text{OH}]\text{-Bildungsrate (mol/L)/(J/m}^2) = 3,65 \cdot 10^{-10} \cdot [\text{H}_2\text{O}_2] \text{ (mg/L)} \quad (\text{Gl. 4.7})$$

Somit ergibt sich bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von ca. 3 mg/L eine mit der VUV-Bestrahlung (in diesem Reaktor) vergleichbare Hydroxylradikalbildung je eingebrachter Bestrahlung von 1 J/m². Dieser empirische Zusammenhang wurde genutzt, um die Abbau-geschwindigkeit für Geosmin und 2-MIB bei verschiedenen H₂O₂-Konzentrationen zu berechnen. Für die Berechnung wurden die Reaktionskonstanten von Peter & von Gunten [2007] (Tabelle 20) genutzt.

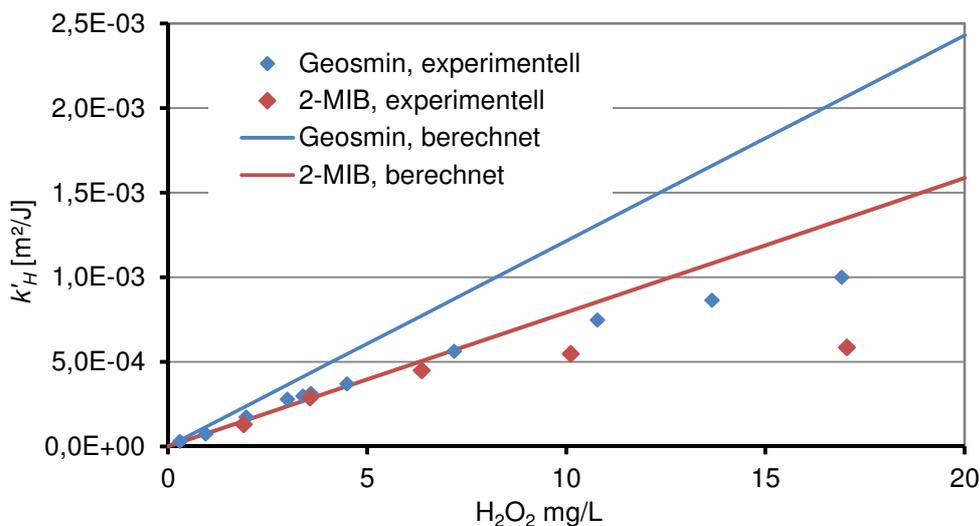


Abbildung 61: Experimentell ermittelte und berechnete Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin und 2-MIB ($c_0 = 100$ ng/L) in Reinstwasser mittels UV/H₂O₂ in Abhängigkeit von der H₂O₂-Konzentration, Berechnung mit Reaktionskonstanten nach Peter & von Gunten [2007], Reaktor: 40/11.

Abbildung 61 zeigt, dass die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Geruchsstoffabbau nur bei geringen H_2O_2 -Konzentrationen gut mit den experimentellen Werten übereinstimmen, bei H_2O_2 -Konzentrationen über 5 mg/L liegen die berechneten Werte über den experimentell ermittelten Werten. Dies wurde ebenso in Untersuchungen von Rosenfeldt et al. [2005] beobachtet. Zudem steigen die berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit steigender H_2O_2 -Konzentration linear an, während die experimentell ermittelten Werte abflachen. Der Grund für diese Abweichungen sind die unterschiedlichen Matrices, in denen die Abbauprobe durchgeführt bzw. die Hydroxylradikalbildung bestimmt wurde. In Reinstwasser, welches für die Abbauprobe verwendet wurde, kann sich eine etwa 5fach höhere stationäre Hydroxylradikalkonzentration ausbilden als im Modellwasser (mit 15 mmol/L KHCO_3), welches für die Bestimmung der Hydroxylradikalbildungsrate verwendet wurde. Die höhere Hydroxylradikalkonzentration begünstigt die Rekombination von Hydroxylradikalen, so dass im Versuch eine geringere stationäre Hydroxylradikalkonzentration vorliegt als anhand der Ergebnisse im Modellsystem berechnet. Für eine genauere Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten des Geruchsstoffabbaus mittels UV/ H_2O_2 bei höheren H_2O_2 -Konzentrationen sollte deshalb dasselbe Wasser für die Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration und die Abbauprobe eingesetzt werden.

UV/ O_3 und VUV/ O_3

Die Ergebnisse der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten für den Geosminabbau mittels UV/ O_3 und VUV/ O_3 nach indirekter Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration im Modellwasser sind in Abbildung 62 dargestellt.

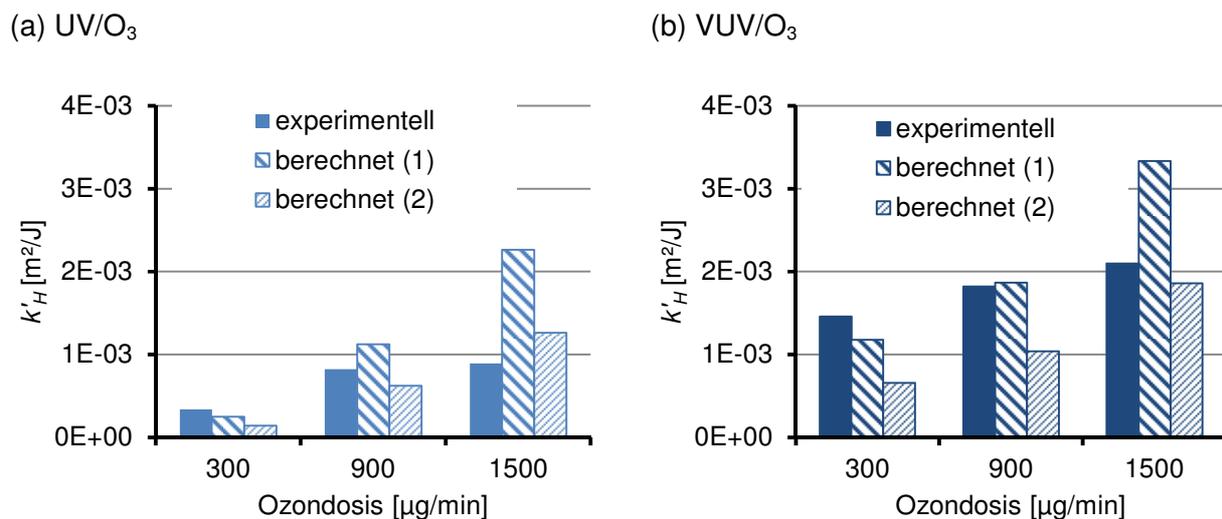


Abbildung 62: Vergleich der experimentell ermittelten und berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau von Geosmin mittels (a) UV/ O_3 und (b) VUV/ O_3 bei verschiedenen Ozondosen in Reinstwasser mit den berechneten Werten.

(1) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Glaze et al. [1990], (2) Berechnung mit Reaktionskonstante nach Peter & von Gunten [2007] (siehe Tabelle 20)

Abbildung 62 zeigt, dass bei geringen Ozonkonzentrationen die berechneten Werte meist unter den experimentell ermittelten Werten liegen und bei hohen Ozonkonzentrationen meist darüber. Die Hydroxylradikalbildung mit steigender Ozondosisrate wird überbewertet und folglich ist der Anstieg der berechneten Geschwindigkeitskonstanten mit steigender Ozondosis höher als bei den experimentell ermittelten Werten. Dieser Trend zeigte sich gleichermaßen bei Betrachtung der Abbaugeschwindigkeit bei unterschiedlichen DOC-Konzentrationen (Daten nicht gezeigt). Die Bestimmung der Hydroxylradikalkonzentration in einem Modellsystem und die Übertragung auf Reinst- oder natürliches Wasser ist folglich auch bei diesen beiden Verfahren nur bedingt geeignet, da der Einfluss der Matrix auf die Ozonzersetzung und Hydroxylradikalbildung bei der Berechnung nicht mit beachtet wird. Die Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration für den Geruchsstoffabbau mittels VUV/O₃ bei Ozongenerierung mittels VUV wurde infolge der Ergebnisse der bisherigen Versuche in Leitungswasser durchgeführt. Bei den Versuchen wurde ebenfalls der Einfluss der Nitratkonzentration untersucht. Tabelle 22 stellt die Ergebnisse der Berechnungen vergleichend mit den experimentellen Werten zusammen.

Tabelle 22: Experimentell ermittelten und berechneten Geschwindigkeitskonstanten (mit Abweichung vom Messwert) für den Abbau von Geosmin mittels VUV/O₃ in Leitungswasser unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

	40/11 (35 µg/min O ₃)	76/60 (760 µg/min O ₃) 11 mg/L Nitrat	76/60 (760 µg/min O ₃) 44 mg/L Nitrat
k'_H , gemessen	$2,18 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$	$7,32 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$	$6,17 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$
k'_H , berechnet nach Glaze et al. [1990]	$2,83 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$ (128 %)	$1,13 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$ (154 %)	$8,34 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$ (135 %)
k'_H , berechnet nach Peter & von Gunten [2007]	$1,57 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{J}$ (71 %)	$6,29 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$ (86 %)	$4,65 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{J}$ (75 %)

Die nach Hydroxylradikalbestimmung in Leitungswasser berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Geosminabbau stimmen gut mit den experimentell ermittelten Werten überein. Verglichen mit den Abweichungen von experimentellen und berechneten Werten in Abbildung 62 wurde eine Verbesserung der Vorausberechnung erreicht. Es zeigte sich wieder, dass sich die Anwesenheit von Nitrat aufgrund der hohen Absorption negativ auf den Geruchsstoffabbau auswirkt und die Daten zeigen wieder den starken Einfluss der Literaturdaten der Reaktionskonstanten mit Hydroxylradikalen auf die Berechnung.

Die Berechnung von Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau organischer Spurenstoffe mittels erweiterter Oxidationsverfahren wurde in der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal für die VUV-Bestrahlung und die Kombination VUV/O₃ durchgeführt, bisher wurde hauptsächlich das Verfahren UV/H₂O₂ betrachtet.

Eine Alternative zur Verwendung eines Referenzstoffes zur indirekten Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration ist die Berechnung anhand der bekannten oxidativen und photochemischen Reaktionen. Diese Methode wendeten Rosenfeldt et al. [2005] zur Bestimmung der Abbaugeschwindigkeit von Geosmin und 2-MIB mittels UV/H₂O₂ an (Verwendung der Reaktionskonstanten von Glaze et al. [1990]). Der Vergleich mit den experimentell ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigte, dass die berechneten Werte v. a. bei höheren H₂O₂-Konzentrationen über den experimentell ermittelten Werten lagen. Diese Überbewertung der stationären Hydroxylradikalkonzentration und somit auch der Abbaugeschwindigkeiten bei höheren Oxidationsmittelkonzentrationen zeigte sich auch in den eigenen Untersuchungen, in denen mit dem Referenzstoff *p*-CBA gearbeitet wurde, und ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, dass die Rekombination der Hydroxylradikale nicht in ausreichendem Maß berücksichtigt wird.

Rosenfeldt & Linden [2004] modellierten den Abbau endokrin wirksamer Substanzen mittels UV/H₂O₂ mit Hilfe von 2-Propanol als Referenzsubstanz. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau lagen im Modellwasser nur 2 % über den experimentell ermittelten Werten, während im Realwasser die berechneten Konstanten zu höheren Werten tendierten und sich eine Abweichung von ca. 7 % ergab. Auch in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit zeigten sich in Realwasser höhere Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Abbaukonstanten, da sich die vielfältigen photoinduzierten Reaktionen des NOM nicht genau vorausberechnen lassen.

Zur besseren Beschreibung von Matrixeffekten entwickelten Rosenfeldt & Linden [2007] den Parameter $R_{OH,UV}$, bei dem die Radikalfängerkapazität mit Hilfe des Referenzstoffes *p*-CBA direkt im verwendeten natürlichen Wasser bestimmt wird. Rosenfeldt & Linden [2007] bestimmten mittels $R_{OH,UV}$ in zwei Rohwässern (DOC: 1,4 und 3,1 mg/L) eine geringere Radikalfängerkapazität als über die Berechnung anhand der Zusammensetzung des Realwassers und die berechneten Abbauraten von endokrin wirksamen Substanzen lagen im 95 %-Konfidenzintervall der experimentell ermittelten Werte. Diese sehr guten Übereinstimmungen konnten in den eigenen Untersuchungen in Talsperren- und Leitungswasser (Abbildung 58) nicht erreicht werden. Eine Ermittlung der Radikalfängerkapazität bzw. der stationären Hydroxylradikalkonzentration direkt im Realwasser führt trotzdem meist zu einer Verbesserung der Ergebnisse, da die Hydroxylradikalbildung nur bedingt vom Modellwasser auf ein Realwasser übertragbar ist.

Benitez et al. [2004] modellierten den Abbau von Acetamid-Herbiziden in Realwässern mittels UV/H₂O₂ und UV/O₃ mit Hilfe von *p*-CBA. Die berechneten und experimentell ermittelten Abbaukurven zeigten eine gute Übereinstimmung. Die Photolyse von *p*-CBA wurde dabei vernachlässigt, weil sie wesentlich geringer ist als die Photolyserate der Herbizide. Pereira et al. [2007] beschäftigten sich mit der Berechnung der Abbaukonstanten von Pharmazeutika und subtrahierten die UV-Photolyserate von *p*-CBA von der unter UV/H₂O₂ ermittelten Abbaurate. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Untersuchungen zeigten, dass für die Modellierung der Geruchsstoffentfernung die Photolyserate des Referenzstoffes nicht vernachlässigt werden sollte, vor allem aufgrund der sehr geringen Photolyserate der Geruchsstoffe. Bezugnehmend auf die Veröffentlichung der hier vorgestellten Ergebnisse mit Berücksichtigung der Photolyserate von *p*-CBA [Kutschera, 2009] wandten Ratpukdi et al. [2010] eine ähnliche Vorgehensweise für die Berechnung des DOC-Abbaus mittels VUV-Bestrahlung an.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die indirekte Bestimmung der stationären Hydroxylradikalkonzentration bzw. die daraus folgende Berechnung der Geschwindigkeitskonstante für den Abbau von Spurenstoffen mittels VUV-Bestrahlung trotz gewisser Unsicherheiten zur Abschätzung der Größenordnung der Abbaukonstanten und Voraussage von Tendenzen gut eignet ist. Für die Geruchsstoffe Geosmin und 2-MIB zeigte sich auch der Einfluss der unterschiedlichen in der Literatur veröffentlichten Reaktionskonstanten mit Hydroxylradikalen (Tabelle 20).

4.4.10. Vergleich der erweiterten Oxidationsverfahren anhand EE/O

Für einen systemunabhängigen Vergleich der Effizienz der untersuchten erweiterten Oxidationsverfahren zum Abbau der Geruchsstoffe wurde der Parameter ‚electrical energy per order‘ (*EE/O*) herangezogen. Andreozzi et al. [1999] und Rosenfeldt et al. [2005] geben einen Richtwert für *EE/O* von 2,5 kWh/m³ an, unterhalb dessen die Anwendung eines Verfahrens ökonomisch effizient ist. Unter Beachtung der höheren Energiekosten in Europa sollten die Aufbereitungskosten möglichst unter 1 kWh/m³ liegen [Prof. M. Jekel, persönliche Mitteilung, 01.06.2011, Norderney].

VUV-Bestrahlung

In Abbildung 63 sind vergleichend die *EE/O*-Werte für den Abbau der beiden untersuchten Geruchsstoffe in Reinstwasser, Leitungswasser und Talsperrenwasser mittels VUV-Bestrahlung dargestellt. Wie bereits aus den Abbaukurven ersichtlich wird 2-MIB langsamer abgebaut als Geosmin und es ergeben sich somit höhere *EE/O*-Werte für 2-MIB. Ebenso wirkt sich der Gehalt an Radikalfängern (NOM, Hydrogencarbonat, etc.) der Realwässer verzögernd auf den Abbau aus und es ergeben sich in Leitungs- und Talsperrenwasser höhere *EE/O*-Werte als in Reinstwasser.

Die Zusammensetzung von Leitungswasser entspricht im Gegensatz zu Reinstwasser und Talsperrenwasser am ehesten der Zusammensetzung des Rohwassers am Ende der Aufbereitung im Wasserwerk, der Stelle an der üblicherweise eine UV-Desinfektion durchgeführt wird. In Leitungswasser wurden für die Entfernung von Geosmin und 2-MIB *EE/O*-Werte um 1 kWh/m³ erreicht, so dass das Verfahren als ökonomisch effizient bewertet werden kann. Allerdings muss neben den laufenden Kosten eines Verfahrens auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte berücksichtigt werden. Die Bildung von Nitrit aus im Wasser enthaltenem Nitrat ist bei der Anwendung der VUV-Bestrahlung besonders zu beachten und wird in Abschnitt 4.5.3 näher dargestellt.

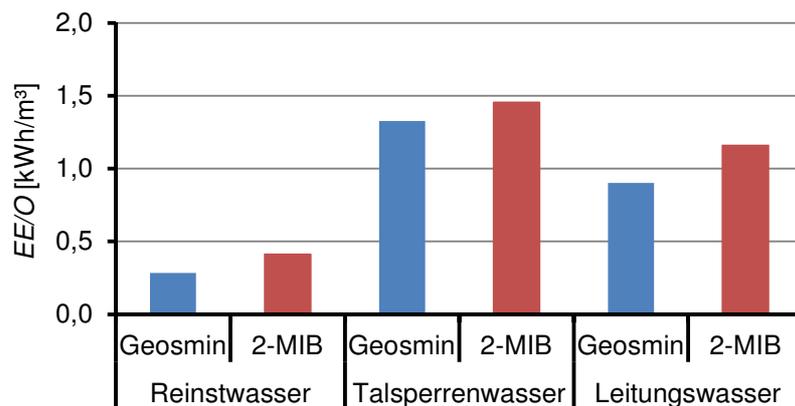


Abbildung 63: *EE/O* für die Entfernung von Geosmin und 2-MIB in verschiedenen Wässern mittels VUV-Bestrahlung (Reaktor: 40/11).

UV/H₂O₂

Die Effizienz der Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Wässer mittels UV/H₂O₂ ist stark abhängig von der eingesetzten H₂O₂-Dosis (Abbildung 64), da die Abbaugeschwindigkeit mit steigender Konzentration ansteigt.

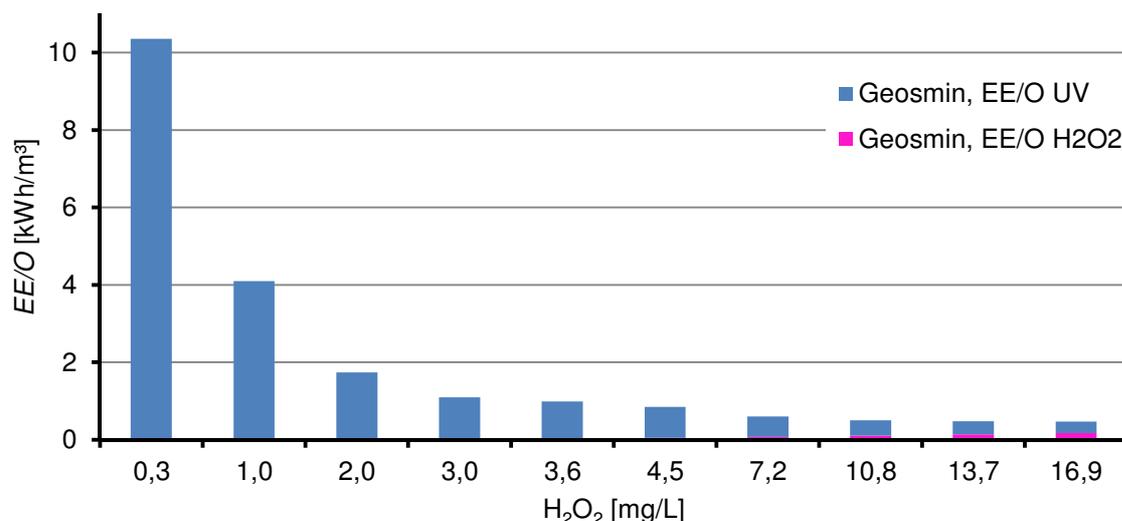


Abbildung 64: *EE/O* für die Entfernung von Geosmin in Reinstwasser mittels UV/H₂O₂ (Daten aus Abbildung 45a).

Wie aus Abbildung 60 ersichtlich, werden bei steigender H_2O_2 -Konzentration mehr Hydroxylradikale gebildet, was dazu führt, dass der Geruchsstoffabbau schneller verläuft, die benötigte Bestrahlungszeit geringer wird und die Aufbereitungskosten sinken. Problematisch ist bei diesem Zusammenhang, der auch von Behnajady & Modirshahla [2006] beschrieben wurde, dass H_2O_2 während des Versuches kaum abgebaut wird, so dass bei hohen Zugabemengen hohe Restkonzentrationen verbleiben, die aus dem aufbereiteten Wasser entfernt werden müssen. In Abbildung 64 ist zudem zu erkennen, dass die Kosten für die UV-Bestrahlung deutlich über den Kosten für das Oxidationsmittel H_2O_2 liegen. Nach Bolton & Carter [1994] liegen die Kosten für den Energieverbrauch meist über den Kosten des Oxidationsmittels, wenn die Ausgangskonzentration des Schadstoffes im unteren mg/L-Bereich oder darunter liegt. Bei höheren Ausgangskonzentrationen des Schadstoffes können die Kosten für das Oxidationsmittel die Gesamtkosten dominieren.

Der Vergleich der berechneten *EE/O*-Werte für den Abbau von Geosmin und 2-MIB mit Literaturangaben erwies sich als schwierig. Paradis et al. [2005] geben für die Entfernung von Geosmin und 2-MIB mittels UV/ H_2O_2 (Mitteldruckstrahler, 3,6 - 12,6 mg/L H_2O_2) aus Rohwasser *EE/O*-Werte im Bereich von 0,4 bis 1,2 kWh an, allerdings geht nicht hervor, ob sich dieser Energieverbrauch auf 1 m³ oder 1000 gal (= 3,79 m³) bezieht. Korategere et al. [2004] berechneten *EE/O*-Werte für den Abbau von Geosmin und 2-MIB in aufbereitetem Wasser im Bereich von 0,08 - 0,24 kWh/m³ also deutlich unter den hier berechneten Werten für Reinstwasser. In einem ähnlich niedrigen Bereich von 0,1 - 0,5 kWh/m³ geben auch Rosenfeldt et al. [2005] die *EE/O*-Werte für die photoinitierte Oxidation in Rohwässern bzw. teilweise aufbereiteten Wässern an. Die Berechnung dieser Werte aus den veröffentlichten Daten ist allerdings nicht nachvollziehbar. Andrews et al. [1995] setzten für die Entfernung von Geosmin mittels UV/ H_2O_2 in 1 m³ Rohwasser 2,9 mg/L H_2O_2 und 1,2 kWh Energie ein. Dies entspricht etwa dem in der vorliegenden Arbeit berechneten Wert in Reinstwasser und in Leitungswasser wurde bei einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 2,6 mg/L ein Energieverbrauch von *EE/O* = 2,6 kWh/m³ berechnet.

UV/O₃ und VUV/O₃

Bei den Untersuchungen des Geruchsstoffabbaus mittels UV/O₃ wurden nur bei Nutzung der Ozongenerierung mittels stiller elektrischer Entladung *EE/O*-Werte unter 1 kWh/m³ erreicht. Bei Anwendung der internen Ozongenerierung mittels VUV waren sehr lange Bestrahlungszeiten für einen Abbau von 90 % der Ausgangskonzentration der Geruchsstoffe notwendig und somit ergaben sich hohe *EE/O*-Werte. Der kombinierte Einsatz von VUV-Bestrahlung und Ozonung verspricht geringere Energiekosten gegenüber der alleinigen VUV-Bestrahlung, da Hydroxylradikale zusätzlich zur Photolyse von Wasser (im VUV-Bereich) über die Photolyse von Ozon (im UV-Bereich) erzeugt werden können. Abbildung 65 zeigt die *EE/O*-Werte für die Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Wässer.

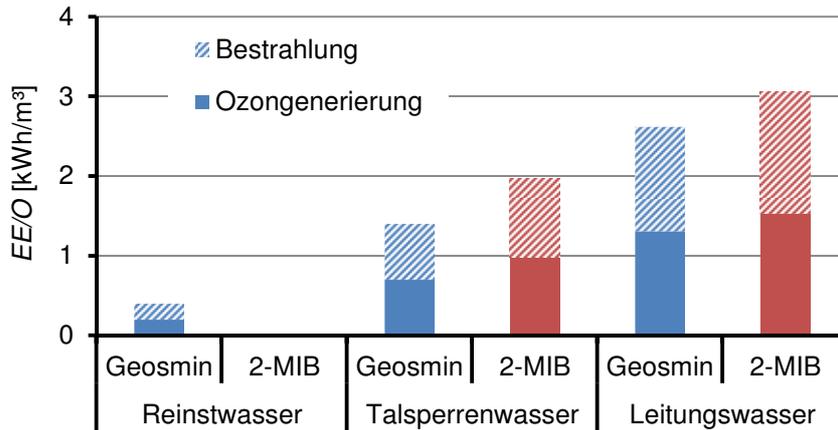


Abbildung 65: EE/O für die Entfernung von Geosmin und 2-MIB in verschiedenen Wässern mittels VUV/O_3 (Reaktor: 40/11, externe Ozongenerierung, Ozondosis: 35 $\mu\text{g}/\text{min}$).

Aufgrund der externen Ozonerzeugung im Reaktor 40/11 und somit der Verwendung von zwei Strahlern, einen für die Bestrahlung und dem zweiten zur Ozonerzeugung, ergeben sich für den Prozess VUV/O_3 höhere EE/O -Werte als für die VUV -Bestrahlung (Abbildung 63). Wenn man allerdings die interne Ozonerzeugung nutzen würde und folglich nur ein Strahler zum Einsatz kommt, können die Aufbereitungskosten nahezu halbiert werden. Im Vergleich zur alleinigen VUV -Bestrahlung führt die zusätzliche Zuführung von Ozon nicht unbedingt zu einer Reduzierung der EE/O -Werte. In Talsperrenwasser ergaben sich geringere EE/O -Werte und in Leitungswasser etwas höhere Werte verglichen mit der VUV -Bestrahlung. Wahrscheinlich führt das zudosierte Ozon einerseits zu einem schnelleren Abbau, da durch die Umsetzung des Ozons am NOM des Talsperrenwassers Hydroxylradikale gebildet werden, andererseits scheint sich die Zuführung der Gasbläschen auch negativ auf die VUV -Bestrahlung auszuwirken. Um eine Verbesserung der Abbauleistung zu erreichen, ist folglich eine Optimierung des Reaktorsystems notwendig.

Die Ergebnisse für den Prototyp mit interner Ozongenerierung (Reaktor: 110/21) zeigt Abbildung 66 vergleichend mit den EE/O -Werten für das Verfahren UV/O_3 .

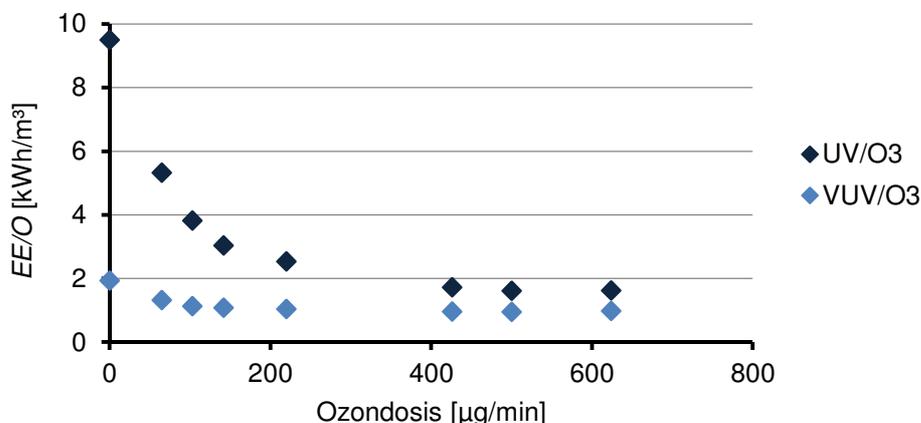


Abbildung 66: EE/O für die Entfernung von Geosmin in Leitungswasser mittels UV/O_3 und VUV/O_3 (Reaktor: 110/21, interne Ozongenerierung) (Daten aus Abbildung 53).

Es zeigte sich, dass mittels VUV/O₃ eine Verbesserung der Effizienz der Geruchsstoffentfernung gegenüber UV/O₃ und VUV-Bestrahlung (0 µg/min Ozon) erreicht werden kann. Mit steigender Ozondosierrate waren die Abbaugeschwindigkeiten höher und folglich die *EE/O*-Werte geringer. Mit dem VUV/O₃-Prozess konnte die Umsetzung von Geosmin in Leitungswasser mit einem Energieverbrauch unter 1 kWh/m³ realisiert werden. Im Gegensatz zum kleineren Reaktor mit 40 mm Durchmesser zeigte sich bei dem größeren Reaktor des Prototyps kein negativer Effekt der Zuführung des Ozon/Luft-Gemisches.

Um die verschiedenen eingesetzten UV-Reaktoren, die sich hinsichtlich des bestrahlten Volumens, dem Lichtweg und der Strahlerleistung unterscheiden, vergleichen zu können, wurden die *EE/O*-Werte für den Abbau von Geosmin in allen Reaktorsystemen ermittelt. Abbildung 67 zeigt die Ergebnisse vergleichend mit den *EE/O*-Werten für den Abbau mittels VUV-Bestrahlung. Dabei wurde bei Nutzung der externen Ozongenerierung mittels VUV (Reaktor mit 40 mm Durchmesser) der Energieverbrauch des zweiten Strahlers nicht mit angegeben, da theoretisch eine interne Erzeugung möglich wäre. Für den Vergleich der Reaktoren mit interner Ozongenerierung wurde die höchstmögliche Ozondosis bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung turbulenter Strömungsverhältnisse eingesetzt.

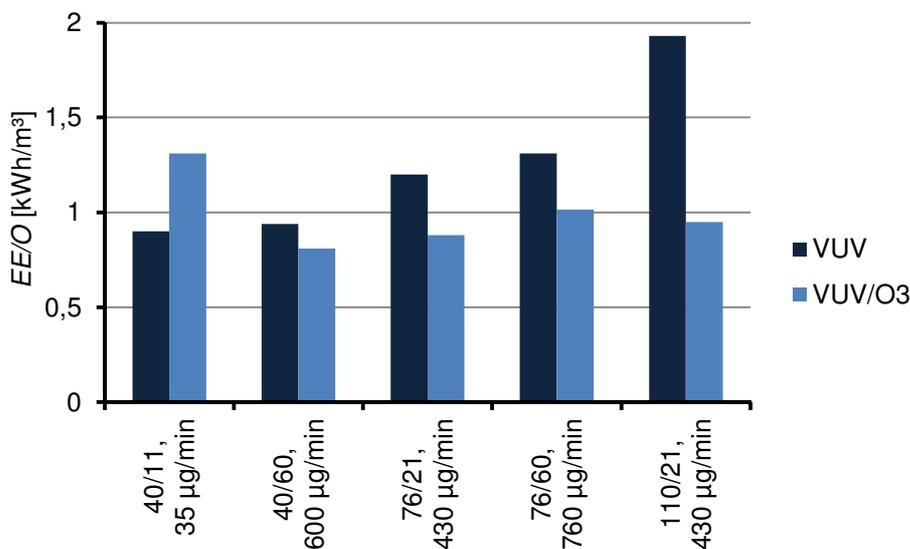


Abbildung 67: *EE/O* für die Entfernung von Geosmin in Leitungswasser mittels VUV und VUV/O₃ in verschiedenen Reaktorsystemen.

Die in Abbildung 67 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass es für die Umsetzung von Geosmin mittels VUV-Bestrahlung deutliche Unterschiede zwischen den *EE/O*-Werten der verwendeten Reaktorsystemen gibt, während sich die Werte beim VUV/O₃-Prozess nur geringfügig und nicht signifikant unterscheiden. Im Reaktor 40/11 lag, wie bereits erwähnt, der berechnete *EE/O*-Werte für die Kombination VUV/O₃ über dem Wert für die VUV-Bestrahlung.

Die geringe Ozondosierrate, die mit dem 11 W-Strahler erzeugt werden kann, ist nicht ausreichend, um eine Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit zu erzielen, während die Zudosierung des Ozon/Luft-Gemisches die Bestrahlungsintensität (im VUV-Bereich) verringert und somit die Abbaugeschwindigkeit reduziert wird. Die Ozondosierrate, die mit dem 60 W-Strahler erzeugt werden kann, ist im Vergleich dazu ausreichend, um die Abbaueffizienz insgesamt zu verbessern. Der Reaktor mit 110 mm Durchmesser weist im Vergleich zu den anderen Reaktoren den höchsten Lichtweg auf und somit den geringsten Anteil der VUV-Bestrahlung an der Gesamtbestrahlung bei 254 und 185 nm. Der Einfluss der Hydroxylradikalbildung durch Photolyse von Ozon auf die Abbaugeschwindigkeit ist damit vergleichsweise hoch und mit Hilfe der Zugabe von Ozon kann eine deutliche Reduzierung des EE/O -Wertes gegenüber der VUV-Bestrahlung erreicht werden.

Vergleich der oxidativen Verfahren zum Geruchsstoffabbau

Abbildung 68 stellt vergleichend die EE/O -Werte für die untersuchten Oxidationsverfahren anhand des Abbaus von Geosmin in Leitungswasser mit dem Reaktor 40/11 dar. Dabei wurde das in den Verfahren O_3 , UV/O_3 und VUV/O_3 zudosierte Ozon mittels VUV-Bestrahlung erzeugt und mit einer Ozondosis von $35 \mu\text{g}/\text{min}$ gearbeitet. Hinsichtlich der Effizienz, die sich mit Hilfe des Parameters EE/O bewerten lässt, sind die VUV-Bestrahlung und die Kombination von VUV-Bestrahlung mit Ozonung am besten zur Aufbereitung geruchstoffhaltiger Wässer geeignet. Die EE/O -Werte für die Ozonung bei Nutzung der Ozongenerierung mittels stiller elektrischer Entladung sind in Abbildung 32 dargestellt.

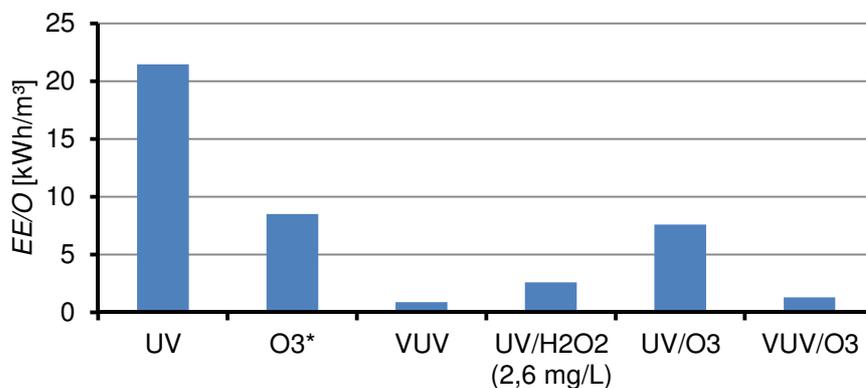


Abbildung 68: EE/O für die Entfernung von Geosmin aus Leitungswasser mittels der untersuchten Oxidationsverfahren (* Ozongenerierung über VUV-Strahler, Ozondosierrate $35 \text{ mg}/\text{min}$).

Müller et al. [2001] fassten die EE/O -Werte aus verschiedenen Studien für die Spurenstoffentfernung mittels UV/H_2O_2 , UV/O_3 und O_3/H_2O_2 zusammen und stellten fest, dass im Verfahren UV/H_2O_2 die meiste Energie verbraucht wird. Der Vergleich der EE/O -Werte für den Abbau verschiedener Spurenstoffe mittels UV, UV/H_2O_2 und UV/O_3 von Sona et al. [2006] ergab, dass die Kombination UV/O_3 (bei Ozongenerierung mittels stiller elektrischer Entladung) am effizientesten ist, vor allem bei Stoffen, die nicht direkt photolytisch abgebaut werden.

Die *EE/O*-Werte für den DOC-Abbau stellten Thomson et al. [2004] gegenüber. Für den DOC-Abbau ergab sich folgende Reihenfolge der Effizienz: $VUV/H_2O_2 > UV/H_2O_2 > VUV > UV$. Ab einer Wasserstoffperoxidkonzentration von 15 mg/L ergaben sich dabei etwa dieselben *EE/O*-Werte für UV/H_2O_2 und VUV/H_2O_2 [Thomson, 2002]. Die Kombination VUV -Bestrahlung und Ozonung wurde bisher kaum zur Entfernung von Spurenstoffen eingesetzt. Echigo et al. [1996] verglichen die Effizienz der Verfahren Ozonung, VUV , VUV/O_3 und O_3/H_2O_2 für den Abbau von organischen Phosphorsäuretriestern. Dabei zeigte die Kombination VUV/O_3 die besten Ergebnisse in Reinstwasser. Die Effizienz des Peroxonprozesses (mit 3,4 mg/L O_3) wurde allerdings in geringerem Maße durch die Anwesenheit von DOC beeinflusst und erwies sich in Sickerwasser (20,7 mg/L DOC, 1,0 mmol/L HCO_3^-) als effizienter als VUV/O_3 (mit 0,62 mg/(L·min) O_3). Zur Abschätzung der Aufbereitungskosten für andere Wassermatrizes müsste die Berechnung der Geschwindigkeitskonstante anhand der Zusammensetzung der Wässer herangezogen werden. Behnajady & Modirshahla [2006] berechneten die *EE/O*-Werte für den Abbau des Farbstoffes Acid Orange 7 auf der Grundlage der bekannten Reaktionen in Reinstwasser mit guten Übereinstimmungen von experimentellen und berechneten Werten.

Berechnung der laufenden Kosten anhand *EE/O*

Bei den laufenden Kosten von UV-basierten Verfahren stellt der Verbrauch an elektrischer Energie den höchsten Kostenfaktor dar [Bolton, 1996]. Mit Hilfe des Parameters *EE/O* kann somit ein wichtiger Teil der Gesamtkosten eines Aufbereitungsverfahrens eingeschätzt werden. Die Kosten für die aufgewandte Energie liegen bei ca. 0,09 €/kWh (für Industrieabnehmer) [Statistische Amt der Europäischen Union - Eurostat]. Mit den *EE/O*-Werten für die Entfernung von Geosmin mittels verschiedener Verfahren aus Abbildung 68 wurden folgende Energiekosten berechnet:

Tabelle 23: *EE/O* und Energiekosten für die Entfernung von Geosmin aus Leitungswasser mittels der untersuchten Oxidationsverfahren (Reaktor: 40/11).

* Kosten für 60.000 m³/Tag

Verfahren	<i>EE/O</i> kWh/m ³	Kosten €/m ³	Kosten €/Tag*
UV	21,45	1,93	115.800
O_3 (35 mg/min O_3)	8,5	0,77	46.200
VUV	0,9	0,08	4.800
UV/H_2O_2 (2,6 mg/L H_2O_2)	2,59	0,23	13.800
UV/O_3 (35 mg/min O_3)	7,6	0,68	40.800
VUV/O_3 (35 mg/min O_3)	1,31	0,12	7.200

Die geringsten Energiekosten wurden mit den Verfahren VUV-Bestrahlung und VUV/O₃ erzielt, wenn die Ozongenerierung über VUV genutzt wird. Für einen kostengünstigen Einsatz von UV/O₃ oder UV/H₂O₂ müssen höhere Oxidationsmittelkonzentrationen eingesetzt werden. Beispielsweise zeigten Rosenfeldt et al. [2005], dass eine Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Wässer mittels UV/H₂O₂ mit Kosten von 0,08 €/m³ erreicht werden kann. Der Einsatz höherer Oxidationsmittelkonzentrationen wirkt sich allerdings negativ auf die Bildung von Nebenprodukten bzw. die Restkonzentrationen aus. Die Vor- und Nachteile der untersuchten Verfahren werden in Abschnitt 4.5.1 bis 4.5.5 diskutiert. Neben den laufenden Energiekosten, die anhand EE/O abgeschätzt werden können, müssen bei UV-basierten Verfahren auch die Kosten für die Strahler, die regelmäßig ausgetauscht werden müssen, und beim Einsatz von Ozon die Kosten für den Ozongenerator berücksichtigt werden.

4.5. Weiterführende Untersuchungen

4.5.1. DOC-Umsetzung

Die Reduzierung des Gehaltes an gelöstem organischem Kohlenstoff ist ein wichtiger Bestandteil der Trinkwasseraufbereitung. Die DOC-Entfernung dient vor allem der Entfernung von trübungsverursachenden Stoffen und der Minimierung von Vorläuferstufen der Desinfektionsnebenprodukte. In einem DOC-reduzierten Wasser kann die Zugabe an Desinfektionsmittel verringert werden, Adsorption und Oxidation laufen effizienter ab und das Risiko einer Wiederaufkeimung im Leitungsnetz nimmt ab [Baldauf, 2004].

Abbildung 69 zeigt, dass UV-Bestrahlung und UV-basierte erweiterte Oxidationsverfahren jedoch kaum zu einer Entfernung des DOC, der Summe an organischen Kohlenstoffverbindungen in der Wasserprobe, führen und es findet folglich keine Mineralisierung statt.

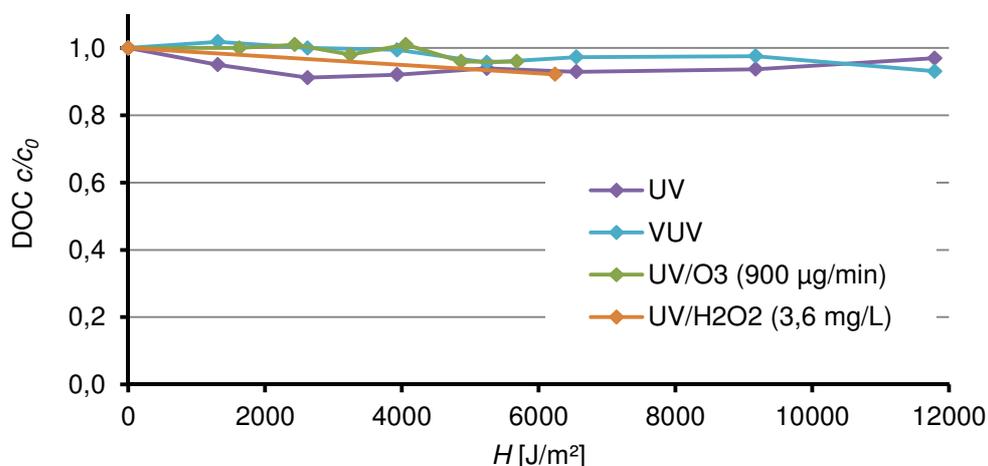


Abbildung 69: DOC-Abbau in Wasser der TS Klingenberg mittels UV-Bestrahlung, VUV-Bestrahlung, UV/O₃ und UV/H₂O₂ (Reaktor: 40/11).

Aufgrund der beobachteten Umsetzung der organischen Spurenstoffe Geosmin und 2-MIB in den AOPs wird eine Umsetzung der organischen Substanz während der UV-basierten Oxidationsverfahren vermutet. Mit Hilfe von LC/OCD-Chromatogrammen des Wassers vor und nach der Behandlung kann die Veränderung des DOC genauer beschrieben werden. Abbildung 70 zeigt die LC/OCD-Chromatogramme für die VUV-Bestrahlung sowie deren Differenz.

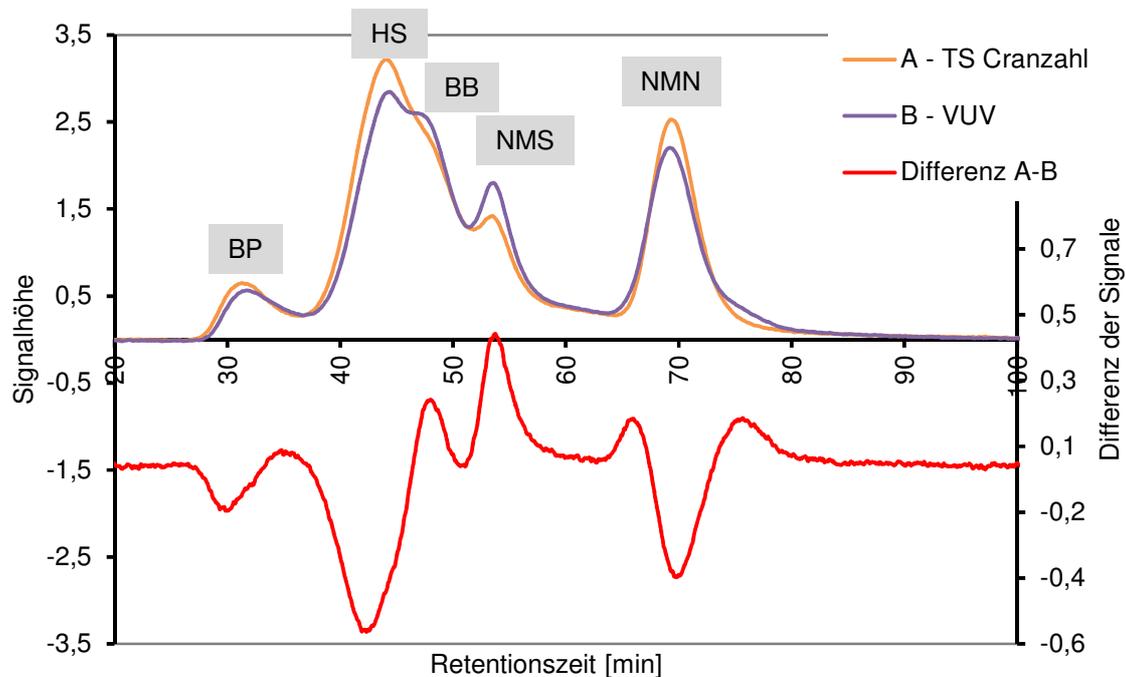


Abbildung 70: LC/OCD-Chromatogramm von Wasser aus der TS Cranzahl (Zugabe von 100 ng/L Geosmin und 100 ng/L 2-MIB) vor und nach Behandlung mittels VUV-Bestrahlung (Bestrahlungszeit für 90 % Geosminabbau), (Reaktor: 40/11).

(BP – Biopolymere, HS – Huminstoffe, BB – Building Blocks, NMS - niedermolekulare Säuren, NMN – niedermolekulare Neutralstoffe)

Aus Abbildung 70 wird ersichtlich, dass die Behandlung mit VUV-Bestrahlung kaum einen Einfluss auf die größte Fraktion, die Biopolymere, hat, während der Anteil der Huminstoffe reduziert wird. Die Huminstoffe werden infolge der photoinitierten Oxidation in kleinere Moleküle umgewandelt und entsprechend steigt der Anteil der Fraktionen Building Blocks und niedermolekulare Säuren an. Thomson et al. [2002] beschrieben ebenfalls einen bevorzugten Abbau höhermolekularer Fraktionen durch VUV-Bestrahlung. Der Peak für die niedermolekularen Neutralstoffe entsteht durch die Zugabe der Geruchsstoffstandards in Methanol/Wasser. Der Einfluss des Methanolgehaltes der Stammlösung auf den Abbau der Geruchsstoffe war bereits in Abbildung 41 ersichtlich und spiegelt sich hier in der kleinsten Fraktion des LC/OCD-Chromatogramms wieder. Es ist zu erkennen, dass dieser Peak nach dem Versuch kleiner ist.

Die Auswertung der LC/OCD-Chromatogramme für die VUV-Bestrahlung sowie UV/O₃ und VUV/O₃ mit Ozongenerierung mittels VUV (Chromatogramme siehe Anhang A.13) mit dem Programm ChromCALC (DOC-LABOR, Karlsruhe) zeigt Tabelle 24. Der Peak für die niedermolekularen Neutralstoffe wurde bei der Auswertung nicht berücksichtigt.

Tabelle 24: Auswertung der LC/OCD-Chromatogramme für die Verfahren VUV, UV/O₃ und VUV/O₃ (Reaktor: 40/11) mittels ChromCALC.

* Versuchszeit, zu der 90 % Geosmin abgebaut waren

	Versuchszeit	Biopolymere	Huminstoffe	Building blocks	Niedermol. Säuren
	min	mg DOC/L	mg DOC/L	mg DOC/L	mg DOC/L
TS Cranzahl	0	0,22	1,61	0,36	0,04
VUV	50*	0,21	1,46	0,40	0,08
	75	0,21	1,37	0,44	0,10
UV/O₃ (35 µg/min O ₃)	75	0,19	1,50	0,33	0,04
VUV/O₃ (35 µg/min O ₃)	30*	0,21	1,46	0,41	0,07
	50	0,20	1,41	0,44	0,09
	75	0,21	1,36	0,46	0,11

In Tabelle 24 wird nochmals deutlich, dass die Fraktion der Biopolymere kaum verändert wird, die Huminstoffe mit steigender Versuchszeit abgebaut werden und daraus vor allem Moleküle aus der Größenfraktion der Building Blocks entstehen. Der UV/O₃-Prozess (mit interner Ozongenerierung), bei dem, verglichen mit VUV und VUV/O₃, ein langsamerer Abbau der Geruchsstoffe erfolgt und eine geringere stationäre Hydroxylradikalkonzentration vorliegt, führt auch zu einer langsameren Umsetzung der NOM-Moleküle.

Neben DOC und LC/OCD ist der spektrale Absorptionskoeffizient bei 254 nm (SAK) ein guter Parameter zur Erfassung der gelösten organischen Inhaltsstoffe, z. B. Huminstoffe. Bei einer Wellenlänge von 254 nm absorbieren vor allem aromatische organische Verbindungen und Verbindungen mit Doppelbindungen. Abbildung 71 zeigt die SAK-Reduzierung mittels VUV-Bestrahlung, UV/O₃ und VUV/O₃ für die Versuche zum DOC-Abbau aus Tabelle 24.

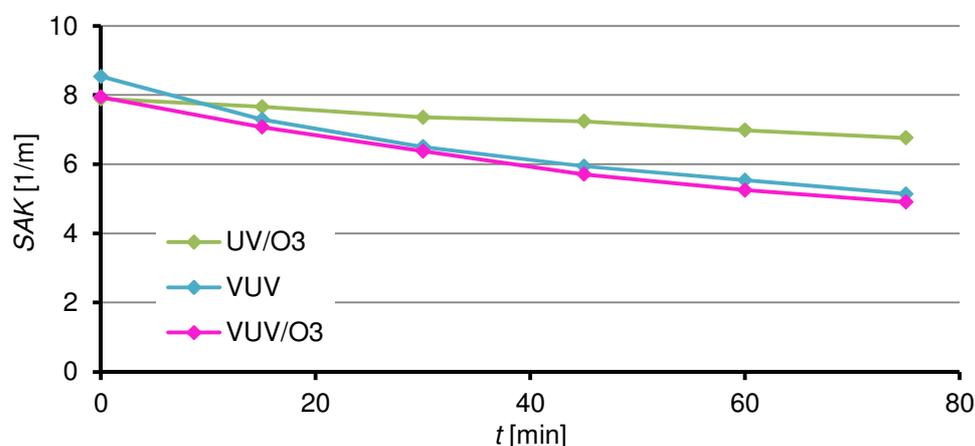


Abbildung 71: SAK-Reduzierung in Wasser aus der TS Cranzahl mittels VUV-Bestrahlung, UV/O₃ (35 µg/min O₃) und VUV/O₃ (35 µg/min O₃), Reaktor 40/11.

Die Verringerung des *SAK* verlief ebenfalls mittels UV/O₃ langsamer als mittels VUV/O₃ oder VUV, weil die Hydroxylradikale gleichermaßen zum Abbau der chromophoren Verbindungen beitragen. Chromophore Substanzen sind meist höhermolekulare ungesättigte und/oder aromatische Moleküle und werden zu niedermolekularen Produkten ohne UV-Absorption abgebaut. Des Weiteren beeinflusst in natürlichen Wässern die UV-Absorption von Nitrat den gemessenen *SAK*, deshalb könnte die Umsetzung von Nitrat zu Nitrit unter VUV-Bestrahlung ebenso zu einer *SAK*-Reduzierung beitragen. Thomson et al. [2002] verzeichneten eine 5fach schnellere DOC- und *SAK*-Reduzierung mittels VUV-Bestrahlung verglichen mit UV-Bestrahlung. In den Untersuchungen von Ratpukdi [2009] zeigte sich folgende Reihenfolge in der Mineralisierungsrate: VUV/O₃ > VUV > UV/O₃ > O₃ > UV. Allerdings wurde in diesen Untersuchungen mit höheren Ozonkonzentrationen gearbeitet als in den vorliegenden Versuchen. Mittels VUV/O₃ erreichte Ratpukdi [2009] eine DOC-Entfernung von 71 % bei gleichzeitiger Reduzierung des *SAK* um 90 %. Ratpukdi et al. [2010] dokumentierten auch eine schnellere Mineralisierung bei steigender Ozondosis. Inwiefern Ozondosis und Bestrahlung sich auf den NOM-Abbau auswirken, wurde anhand des VUV/O₃-Verfahrens in den verschiedenen Reaktoren untersucht. Es zeigten sich kaum Unterschiede in den LC/OCD-Chromatogrammen für den Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau (Daten nicht dargestellt), d.h. eine Tendenz zu höherer DOC- und *SAK*-Reduzierung bei höheren Bestrahlungen und höheren Ozondosen kann mit diesen Versuchen nicht nachgewiesen werden.

Infolge der größeren Reduzierung von *SAK* (Abbildung 71) verglichen mit der DOC-Entfernung (Abbildung 69), nimmt der spezifische spektrale Absorptionskoeffizient (*SSAK*) durch die Photooxidation ab. Der *SSAK* ist ein Indikator für die Hydrophobie des NOM: ein niedrigerer *SSAK* deutet auf einen höheren Anteil hydrophiler, niedermolekularer Stoffe mit geringer Ladungsdichte hin [Matilainen & Sillanpää, 2010]. Eine Abnahme des *SSAK* verzeichneten auch Matilainen & Sillanpää [2010] in ihren Untersuchungen UV-basierter Verfahren. Buchanan et al. [2005] und Ratpukdi [2010] untersuchten den Abbau von NOM mittels VUV-Bestrahlung bei 185 nm und wiesen nach, dass infolge der Behandlung vor allem hydrophobe Fraktionen abgebaut werden. Die entstehenden Produkte sind meist hydrophil und absorbieren nicht im UV-Bereich.

Der sequentielle NOM-Abbau und die daraus resultierende Verringerung der Molekülgröße des NOM wirken sich auf dessen Bioverfügbarkeit aus. Kleine Moleküle können besser biologisch verwertet werden [Buchanan, 2006], daraus ergibt sich durch die photoinitierte Oxidation einerseits ein größeres Risiko der Wiederverkeimung im Leitungsnetz und andererseits eine höhere Effektivität eines der Photooxidation nachfolgenden biologischen Aufbereitungsschrittes. Letzteres ist vor allem von Bedeutung, wenn die photoinitierten Oxidationsverfahren nicht zur vollständigen Umsetzung der Spurenstoffe führen.

In den Untersuchungen von Ratpukdi [2009] führte eine DOC-Entfernung von 71 % mittels VUV/O₃ zu einer Erhöhung der Bioverfügbarkeit um 68 % und Buchanan et al. [2004] stellten eine gute Korrelation zwischen der Reduzierung des SAK und der Erhöhung der Bioverfügbarkeit fest.

Die Veränderung der Zusammensetzung des NOM führt auch zu einem veränderten Potential zur Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. Niedermolekulare Substanzen neigen eher zur Bildung bromierter und iodierter Desinfektionsnebenprodukte und höhermolekulare Substanzen zur Reaktion mit Chlor [Matilainen & Sillanpää, 2010]. In den in der Literatur dokumentierten Versuchen zeigte sich allerdings nach einer photooxidativen Umwandlung des NOM keine eindeutige Tendenz zu einer vermehrten oder verminderten Bildung von Desinfektionsnebenprodukten. Nach Buchanan et al. [2006] führt die photoinitierte Oxidation des NOM zu einer kurzzeitigen Erhöhung der Neigung zur Bildung von Trihalogenmethanen (THM), die aber mit zunehmender Bestrahlungsdauer wieder sinkt. Im Gegensatz dazu sinkt die Neigung zur Bildung von halogenierten Essigsäuren (HAA) erst ab und steigt dann mit zunehmender Bestrahlung wieder an. Laut Bond et al. [2009] können AOP das HAA-Bildungspotential stark senken (-74 %) oder steigern (+74 %).

Die Ergebnisse zum DOC-Abbau bestätigen die Ergebnisse anderer Studien. Die photoinitierte Oxidation des NOM führt zu einer langsamen Mineralisierung, aber einer deutlichen Reduzierung des SAK. Es findet eine strukturelle Umwandlung und Veränderung der Zusammensetzung des NOM statt, die über die Summenparameter DOC und SAK oder die LC/OCD verfolgt werden kann: große, komplexe NOM-Moleküle werden zu kleineren, bioverfügbareren Molekülen abgebaut [Imoberdorf & Mohseni, 2011a].

4.5.2. Desinfektion und Wiederverkeimung

Ein wesentlicher Vorteil des Einsatzes von UV-Verfahren ist die effiziente Desinfektion des Rohwassers in einem Aufbereitungsschritt mit der Spurenstoffentfernung, deshalb wurde die Desinfektionsleistung des eingesetzten UV-Systems sowie der Einfluss der zusätzlichen Ozondosierung auf Desinfektion und Wiederverkeimung untersucht. Die Trinkwasserverordnung von 2001 schreibt vor, dass für den menschlichen Gebrauch in 100 mL Wasser keine Enterokokken, *Escherichia coli* (*E. coli*), coliforme Bakterien und *Clostridium perfringens* (einschließlich Sporen) nachweisbar sein dürfen und die Zahl der koloniebildenden Einheiten bei 22 °C Inkubationstemperatur ohne anormale Veränderung sein soll. Im Rohwasser aus der TS Klingenberg konnten keine coliformen Bakterien erfasst werden, deshalb wurden für die Versuche zur Desinfektionsleistung coliforme Keime, die aus Abwasser isoliert wurden, sowie aus Talsperrensediment isolierte Umweltkeime zudotiert. Abbildung 72 zeigt die Inaktivierung von coliformen Bakterien, *E. coli*, Umweltkeimen und isolierten Sporenbildnern mittels UV- und VUV-Bestrahlung.

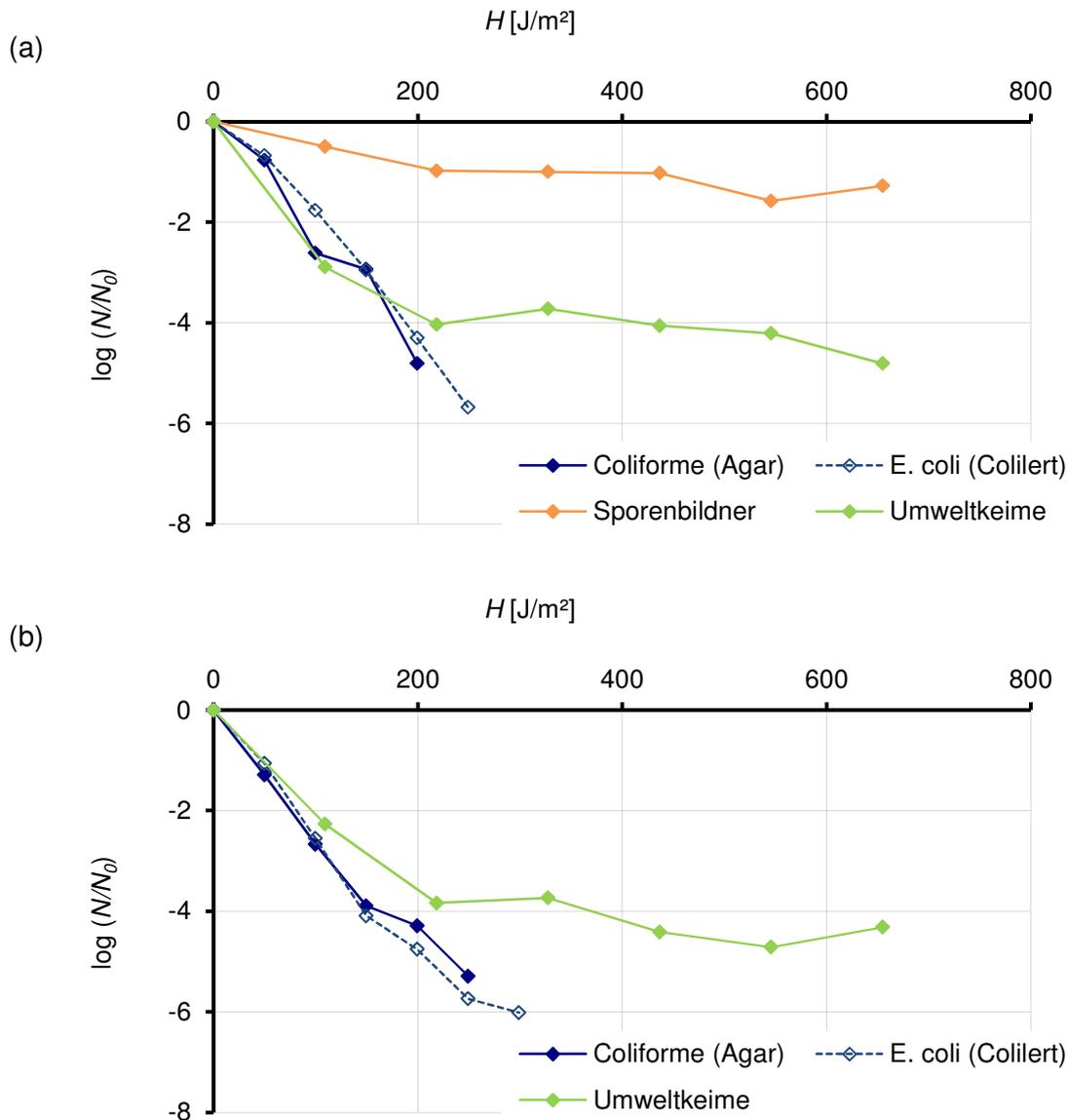


Abbildung 72: Inaktivierung mittels (a) UV-Bestrahlung und (b) VUV-Bestrahlung, Reaktor: 40/11.

Die Inaktivierungskurven (Abbildung 72) zeigen keinen Unterschied zwischen der Bestrahlung bei 254 nm bzw. bei 254 und 185 nm, d.h. der emittierte VUV-Anteil hat keinen signifikanten Einfluss auf die Desinfektionsleistung. Nur in Reinstwasser, bei höheren Hydroxylradikalkonzentrationen, zeigt sich ein Unterschied bei der Desinfektionsleistung von UV- und VUV-Bestrahlung, wie Untersuchungen von Liu & Ogden [2010] an *Xanthomonas spec.* bewiesen. Die Desinfektionswirkung unter erweiterten Oxidationsbedingungen beruht auf dem oxidativen Angriff der gebildeten Radikale auf die Zellmembran und Zellwand und ist bei Sporen geringer als bei *E. coli* [Wang, 2010]. Wang et al. [2010] untersuchten die Inaktivierung von *Bacillus subtilis* mittels VUV-Bestrahlung bei 172 nm. Die Desinfektionskapazität der VUV-Strahlung bzw. der dadurch generierten Hydroxylradikale ist deutlich geringer als bei UV-Strahlung und reine VUV-Bestrahlung (ohne UV-Anteil) ist kein praktikables Desinfektionsverfahren.

In den Versuchen zur Biodosimetrie, in denen ebenfalls mit Sporen von *B. subtilis* gearbeitet wurde (Abschnitt 4.4.1), zeigte sich auch kein Unterschied in der Inaktivierung bei 254 nm verglichen mit 254 und 185 nm.

Die Ergebnisse in Abbildung 72a und b zeigen, dass coliforme Keime und speziell *E. coli* gleichmäßig mit zunehmender Bestrahlung inaktiviert werden. Bei den Umweltkeimen waren auch bei längeren Bestrahlungszeiten noch vegetative Keime erhalten, bei denen es sich vermutlich um sporenbildene Formen wie *Clostridium perfringens* handelt, für die laut Trinkwasserverordnung ein Grenzwert von 0/100 mL besteht. Sporen sind 10-15mal resistenter gegenüber UV-Strahlung als vegetative Keime [Wang, 2010]. Durch eine Isolierung der möglichen Sporenbildner wurde bestätigt, dass diese Formen nicht mit den verwendeten Bestrahlungen inaktiviert werden können. Bei Anwendung des UV/O₃-Verfahrens (Ozonzeugung mittels Ozongenerator, Ozondosis: 700 µg/min) zur Desinfektion konnten die Umweltkeime und somit auch die Sporen im gleichen Maß inaktiviert werden wie die coliformen Keime (Daten nicht dargestellt). Das zudosierte Ozon bewirkt eine Schädigung der Zellmembran und stört die enzymatische Aktivität und somit können die UV-resistenten Keime gleichermaßen inaktiviert werden [EPA Guidance manual, 1999; Wuhrmann, 1957]. Auch zur Desinfektion von Viren, die vergleichsweise resistent gegenüber UV-Strahlung sind, ist Ozon ein geeignetes Desinfektionsmittel [Bolton & Denkewicz, 2007]. UV- und VUV-Bestrahlung sowie die Kombination mit Ozondosierung sind folglich gut geeignet, um eine vollständige Desinfektion des zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzten Oberflächenwassers zu erreichen. Allerdings wird in der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 der Trinkwasserverordnung 2001 darauf hingewiesen, dass UV-Bestrahlung sowie Dosierung von Ozon „nicht anwendbar für die Aufrechterhaltung einer Desinfektionskapazität im Verteilungsnetz“ sind.

Es muss sichergestellt sein, dass die mikrobiologischen Grenzwerte der Trinkwasserverordnung auch nach Anwendung dieser Verfahren eingehalten werden. Unter Beachtung dieser Anforderung wurde die Wiederverkeimung unter verschiedenen Licht- und Temperaturbedingungen nach 24 – 96 h untersucht.

Es zeigte sich für die coliformen Bakterien, dass bereits nach 24 h bei 22 und 36 °C Bebrütungstemperatur wieder reproduktionsfähige Keime nachweisbar waren, allerdings lag die Keimzahlen nach der Reaktivierung bei max. 3 % der Ausgangskeimzahl (Daten nicht dargestellt). Nach der Beendigung der Bestrahlung können sich nicht lethal geschädigte Zellen wieder vermehren [Mechsner & Fleischmann, 1992], dabei zeigte sich in den Versuchen kein signifikanter Einfluss der Ausgangskeimzahl auf die Wiederverkeimung im untersuchten Bereich von $N_0 = 400.000 - 1.000.000$ KbE.

Bei 10 °C konnte keine Wiederverkeimung festgestellt werden, da 15 °C als kritische Temperatur für das Wachstum von *E. coli* gilt, und bei 36 °C war tendenziell eine höhere Wiederverkeimung im Vergleich zu 22 °C Inkubationstemperatur zu erkennen. Die Bebrütung unter Tageslichteinfluss bzw. Ausschluss von Tageslicht zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Wiederverkeimung. Zu diesem Ergebnis kamen auch Mechsner & Fleischmann [1992], während Chan & Killick [1995] sowie Hu et al. [2005] geringere Wiederverkeimungsraten von *E. coli* bei Abwesenheit von Licht feststellten. In den Versuchen wurde mit steigender Bestrahlung H eine geringere Wiederverkeimung festgestellt.

Im Gegensatz zu den coliformen Keimen ergaben sich bei der Untersuchung der Umweltkeime wesentlich höhere Werte für die Wiederverkeimung (bezogen auf die Ausgangskeimzahl) (Abbildung 73), da die Reproduktion der UV-resistenten Keime, bei denen keine vollständige Inaktivierung erreicht wurde, zusätzlich zur Photo- und Dunkelreaktivierung einen großen Beitrag zur Wiederverkeimung leistet. Zudem können die Umweltkeime ein breiteres Spektrum an Nährstoffe verwerten als coliforme Keime.

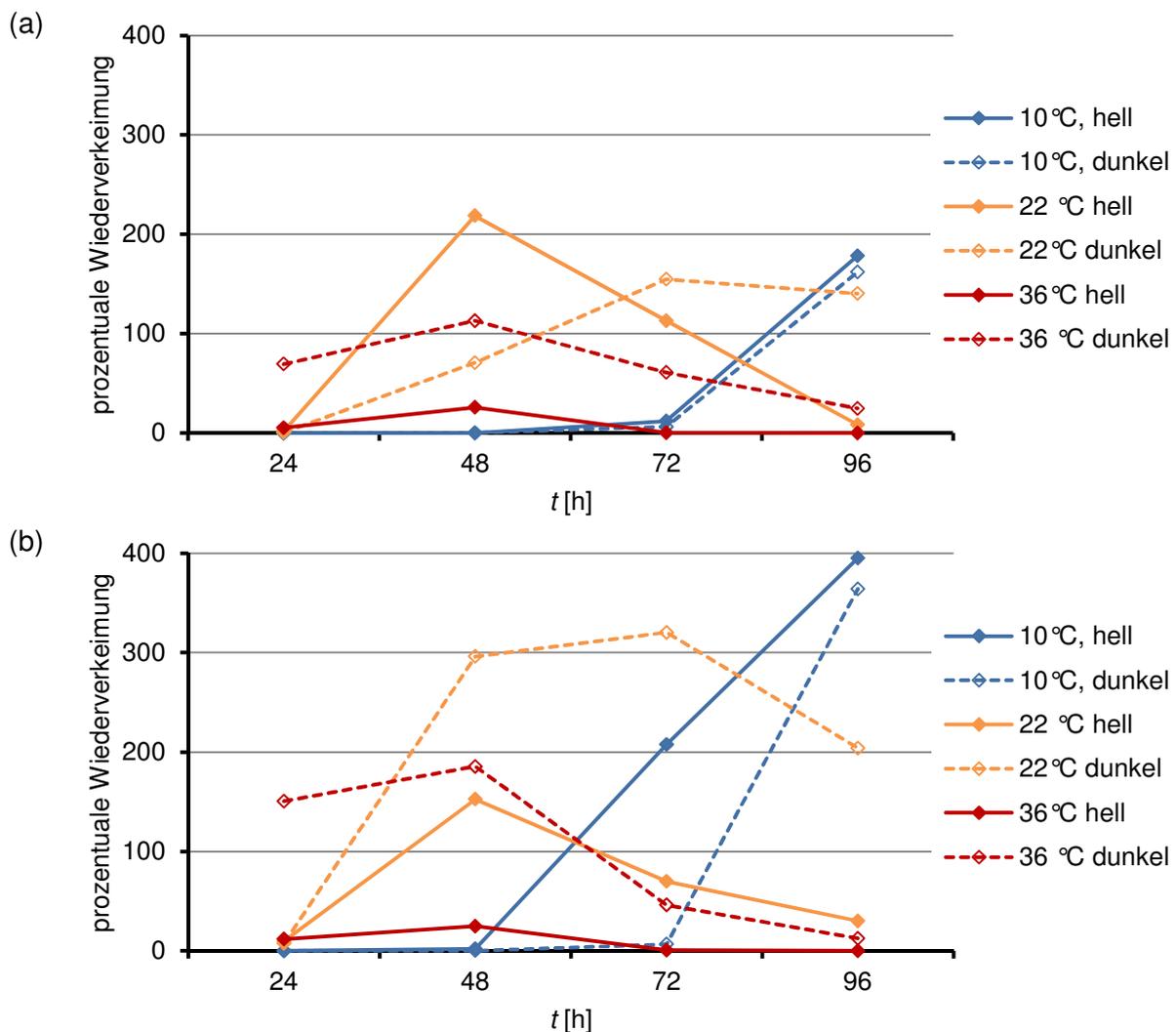


Abbildung 73: Prozentuale Wiederverkeimung der Umweltkeime innerhalb von 96 h nach (a) UV- und (b) VUV-Bestrahlung (600 J/m^2).

In Abbildung 73 ist zu erkennen, dass in den ersten 24 h die Wiederverkeimung hauptsächlich durch Dunkelreaktivierung bei der höchsten untersuchten Temperatur eine Rolle spielt. Nach 48 h konnten bei 22 °C und 36 °C mit und ohne Tageslichteinfluss vegetative Keime nachgewiesen werden. Nach 96 h traten bei der niedrigsten untersuchten Temperatur sehr hohe Wiederverkeimungsraten auf, während die erfassten Keimzahlen bei den höheren Temperaturen bereits rückläufig waren, weil nach dieser Zeitspanne die Nährstoffe in den Ansätzen aufgebraucht waren. Die Temperatur beeinflusst folglich den Zeitpunkt der einsetzenden Wiederverkeimung, während die Lichtverhältnisse keinen signifikanten Einfluss zu haben scheinen. Zudem wurde bei fast allen Temperaturen und Zeitpunkten eine höhere Wiederverkeimung nach der Behandlung mit VUV festgestellt. Ein Grund für diesen Effekt ist die NOM-Umwandlung durch die Photooxidation, denn die dabei gebildeten kleineren NOM-Fractionen sind besser bioverfügbar (siehe Abschnitt 4.5.1).

Die Zugabe von Ozon zur UV- und VUV-Bestrahlung führte bei den coliformen Keimen zu einer geringeren Wiederverkeimung und bei den Umweltkeimen zu höheren Wiederverkeimungsraten. Wahrscheinlich führt die Ozonung bei den *E. coli* vermehrt zu lethalen Schädigungen, während bei den Umweltkeimen vor allem die bessere Bioverfügbarkeit der entstehenden Abbauprodukte des NOM eine Rolle spielt. Stalder & Klosterkötter [1976] konnten in ihren Untersuchungen zur Wiederverkeimung nach der Ozonung ebenfalls hohe Wiederverkeimungsraten bei der Gesamtzellzahl feststellen, jedoch keine *E. coli*.

Zur langfristigen Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität (im Verteilungsnetz) wurde untersucht, welche Mengen an Sekundärdesinfektionsmittel zugegeben werden müssen, um eine Wiederverkeimung zu verhindern. Als Sekundärdesinfektionsmittel wurden Chlor (zugegeben als Hypochlorit) und Silber untersucht.

Calciumhypochlorit darf zur Desinfektion mit einer maximalen Zugabe von 1,2 mg/L freiem Chlor eingesetzt werden und die Konzentration nach Abschluss der Aufbereitung sollte bei 0,1 - 0,3 mg/L freiem Chlor liegen. In den Versuchen wurde mit der vorgeschriebenen Mindestrestkonzentration von 0,1 mg/L freiem Chlor nach UV- und VUV-Bestrahlung die Desinfektion über 24 h sichergestellt. Aber auch mit geringen Chlorkonzentrationen von mind. 0,02 mg/L freiem Chlor wurde keine Wiederverkeimung festgestellt, auch bei Wässern, bei denen infolge der Behandlung, z. B. durch höhere Bestrahlungen oder die Zugabe von Ozon, die Bioverfügbarkeit erhöht war (siehe Abschnitt 4.5.1). Somit wurde gezeigt, dass die Erhöhung der Bioverfügbarkeit durch die Umwandlung des NOM in kleinere Fraktionen die Wiederverkeimung nicht wesentlich beeinflusst. Die UV-Desinfektion kann dazu beitragen die eingesetzte Chlordosis zu reduzieren und somit auch die Bildung chlorierter Desinfektionsnebenprodukte zu minimieren.

Silber darf nach der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung zu Konservierung in Kleinanlagen (bis 1.000 m³/a) sowie mobilen Anlagen und nur im Ausnahmefall eingesetzt werden. Die zulässige Zugabe beträgt 0,1 mg/L und die Restkonzentration sollte 0,08 mg/L nicht unterschreiten. Der Einsatz von Silberkartuschen eignet sich besonders für die dezentrale Anwendung und kann in die neuartige UV-Technologie mit interner Ozongenerierung integriert werden [Schutzrecht US 2008/0142452 A1]. Die Untersuchungen zeigten, dass nach UV-Desinfektion und Zugabe von 0,02 mg/L Ag innerhalb von 24 h keine Wiederverkeimung stattfand (geringere Konzentrationen wurden nicht untersucht). Bei einer Zugabe von mind. 0,005 mg/L Ag nach VUV/O₃-Behandlung des Wassers konnte auch nach längerer Bestrahlungsdauer keine Reaktivierung der coliformen Bakterien festgestellt werden. Allerdings können Bakterien innerhalb weniger Wochen Resistenzen gegenüber Silber entwickeln, die einen dauerhaften Einsatz dieses Sekundärdesinfektionsmittels ausschließen [Prof. H.-C. Flemming, persönliche Mitteilung, 27.01.2012, Dresden].

In den Versuchen zur Desinfektion und Wiederverkeimung wurde gezeigt, dass die für den Geruchsstoffabbau benötigten Bestrahlungen ausreichen, um eine vollständige Desinfektion zu erreichen. Aufgrund der guten Rohwasserqualität des verwendeten Oberflächenwassers (keine coliformen Keime nachweisbar) kann man davon ausgehen, dass die Reaktivierung der coliformen Bakterien nach der UV-Bestrahlung keine Rolle spielt. Um eine Wiederverkeimung während des Transportes durch das Trinkwasserverteilungssystem sicherzustellen, müssen bei Einsatz der UV-Desinfektion weitere Maßnahmen, z. B. Einsatz geringer Chlormengen, vorgenommen werden.

4.5.3. Nebenproduktbildung: Nitrit

Die Bildung von Nitrit während der VUV-Bestrahlung (Gl. 2.18) ist neben der geringen Desinfektionswirkung dieser Wellenlänge (siehe Abschnitt 4.5.2) ein wichtiger Grund, weshalb VUV-Bestrahlung nicht zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden darf. In den vorliegenden Untersuchungen wurde die Nitritbildung unter UV- und VUV-Bestrahlung sowie die Möglichkeit der Oxidation von Nitrit durch Zugabe von Ozon näher betrachtet.

Zunächst wurde die Bildung von Nitrit durch den UV-C-Anteil der Strahlung (254 nm) untersucht. Als Matrix für die Versuche wurde Leitungswasser mit einem Nitratgehalt von ca. 14 mg/L gewählt. Wie Abbildung 74a anhand der verschiedenen Reaktoren zeigt verläuft die Bildung von Nitrit langsam und annähernd linear. Nitrat absorbiert bei Wellenlängen über 200 nm und anschließende Radikal-Radikal-Reaktionen führen zur Entstehung von Nitrit (Gl. 2.17). Erst bei hohen Bestrahlungen wird der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 0,1 mg/L (am Ausgang des Wasserwerkes) überschritten.

Beim Einsatz zur UV-Desinfektion mit einer Bestrahlung von 400 J/m^2 liegt die gebildete Nitritkonzentration deutlich unter dem Grenzwert, wie andere Studien gleichermaßen für die maximal zulässige Nitratkonzentration von 50 mg/L bestätigten [Mack & Bolton, 1999]. Beim Einsatz von UV-Strahlung zur Oxidation in erweiterten Oxidationsverfahren, z. B. UV/ H_2O_2 , werden allerdings deutlich höhere Bestrahlungen eingesetzt, so dass vor allem bei hohen Nitratkonzentrationen die Nitritbildung überwacht werden sollte [Mack & Bolton, 1999].

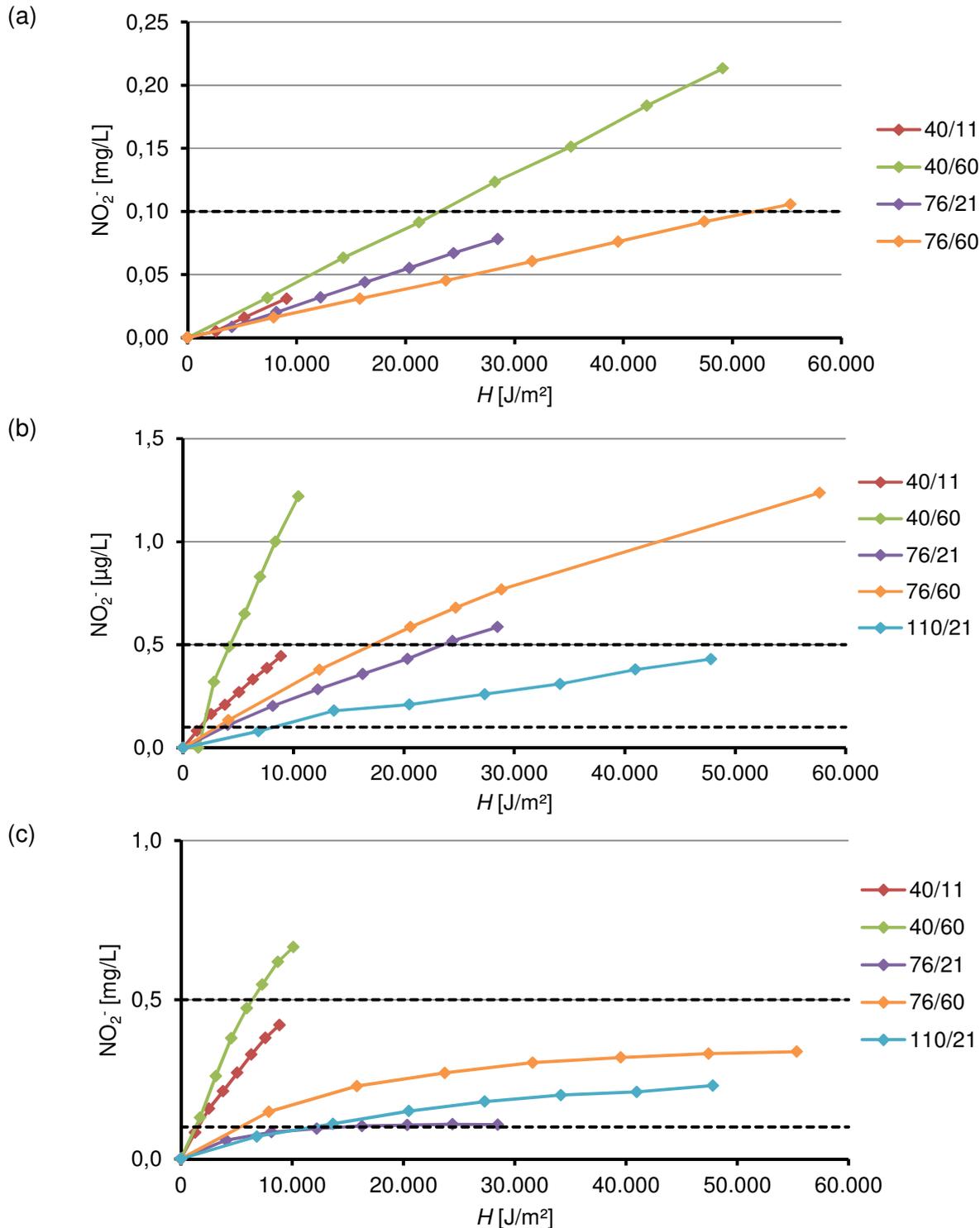


Abbildung 74: Nitritbildung in Leitungswasser ($c_0(\text{NO}_3^-) = 14 \text{ mg/L}$) in verschiedenen Reaktorsystemen mittels (a) UV-Beleuchtung, (b) VUV-Beleuchtung und (c) VUV/ O_3 und Nitrit-Grenzwerte der Trinkwasserverordnung.

Die unter VUV-Bestrahlung gebildeten solvatisierten Elektronen und Wasserstoffatome können durch Reaktion mit Nitrat schneller zu einer Nitritbildung führen (Gl. 2.18, Abbildung 74b) als die Photolyse von Nitrat (Abbildung 74a). Unter VUV-Bestrahlung wurde der Grenzwert von 0,1 mg/L schnell überschritten. Die Bildung von Nitrit verläuft nicht linear, da Nitrit durch Hydroxylradikale zurück zu Nitrat oxidiert werden kann [Gonzalez & Braun, 1995] und sich aufgrund dieser Rückreaktion die Bildungsrate von Nitrit bei höheren Nitritkonzentrationen verringert [Mack & Bolton, 1999]. Buchanan et al. [2006] und Thomson et al. [2004] stellten sogar einen Rückgang der Nitritkonzentration bei längeren Bestrahlungszeiten mit VUV fest. Die in Abbildung 74b dargestellte Menge an gebildetem Nitrit war umso höher je geringer der Lichtweg innerhalb des Reaktors und je höher die Leistung des Strahlers war. Beide Faktoren beeinflussen den VUV-Anteil an der Gesamtbestrahlung. In dem Reaktor mit 40 mm Durchmesser und bei Einsatz des Strahlers mit 60 W Leistung ist der Anteil an VUV an der Gesamtbestrahlung im Vergleich zu den anderen Reaktoren am höchsten. Dies führte einerseits zu einem schnellen Abbau der Geruchsstoffe, aber andererseits zu einer hohen Nitritbildung, deshalb wurde die Nitritkonzentration zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau verglichen (Tabelle 25). Die Nitritkonzentrationen lagen zu diesem Zeitpunkt in allen untersuchten Reaktorsystemen über 0,1 mg/L, teilweise wurde sogar der Grenzwert von 0,5 mg/L überschritten. Dabei zeigte sich nochmals der Einfluss der Leistung des Strahlers: mit dem 60 W-Strahler wurden die höchsten Nitritkonzentrationen erreicht und mit dem 11 W-Strahler die niedrigsten.

Im Verfahren VUV/O₃ konnte die Nitritkonzentration durch die Zugabe von Ozon, welches mittels VUV-Bestrahlung generiert wurde, gegenüber der alleinigen VUV-Bestrahlung deutlich verringert werden (Abbildung 74c), da Nitrit durch Ozon zurück zu Nitrat oxidiert wird:



Die Reaktionskonstante für die Nitritoxidation durch Ozon beträgt $3,7 \cdot 10^5$ L/(mol·s) [Hoigné, 1985]. Echigo et al. [1999] und Sona et al. [2006] konnten bei VUV-Bestrahlung und Zudosierung von Ozon kein Nitrit nachweisen, allerdings wurde mit deutlich höheren Ozonkonzentrationen gearbeitet als in den hier vorgestellten Untersuchungen. In Tabelle 25 sind die Nitritkonzentrationen zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau zusammengestellt.

Tabelle 25: Mittels VUV-Bestrahlung und VUV/O₃ gebildete Nitritkonzentration in Leitungswasser zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau.

Reaktor	VUV mg/L NO ₂ ⁻	VUV/O ₃ mg/L NO ₂ ⁻	Ozondosis µg/min
40/11	0,39	0,42	35
40/60	0,83	0,47	600
76/21	0,59	0,10	430
76/60	0,80	0,27	760
110/21	> 0,43	0,21	430

Im Reaktor 40/11 wurde aufgrund der geringen Ozondosis von 35 µg/min keine Abnahme der Nitritbildung erreicht, da die Zugabe des Ozon/Luft-Gemisches zu einem langsameren Abbau des Geruchsstoffes führt (siehe Abschnitt 4.4.7), so dass sich infolge der längeren Bestrahlungszeit sogar eine höhere Nitritkonzentration als bei VUV-Bestrahlung ergibt. Nur in Reaktor 76/21 konnte der Grenzwert von 0,1 mg/L Nitrit eingehalten werden, während in den anderen Reaktoren trotz Ozonzugabe eine Überschreitung des Grenzwertes erfolgte. Um den Grenzwert einzuhalten, müsste die Ozondosierrate erhöht werden, was in den Laborversuchsanlagen durch Regulierung des Volumenstromes über Injektor bzw. Bypass bei gleichzeitiger Aufrechterhaltung einer turbulenten Strömung nicht möglich war (siehe Anhang A.10). In Abbildung 74c lässt sich erkennen, dass sich mit steigender Versuchsdauer im VUV/O₃-Verfahren eine stabile Nitritkonzentration einstellt. Aufgrund der Bestrahlung und Ozondosierung während des Versuches erfolgt eine kontinuierliche Bildung und Oxidation von Nitrit. Abbildung 75 zeigt einen Versuch, in dem zuerst Nitrit durch VUV-Bestrahlung gebildet wurde und anschließend durch Ozonzugabe oxidiert wurde. Die innerhalb der Versuchszeit gebildete Menge an Nitrit wurde während der gleichen Zeit wieder oxidiert. In einem weiteren Versuch mit Ozonzudosierung und gleichzeitiger VUV-Bestrahlung wurde sogar mehr Nitrit zurück zu Nitrat oxidiert werden als bei alleiniger Ozonung. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Hydroxylradikale zur Oxidation von Nitrit beitragen.

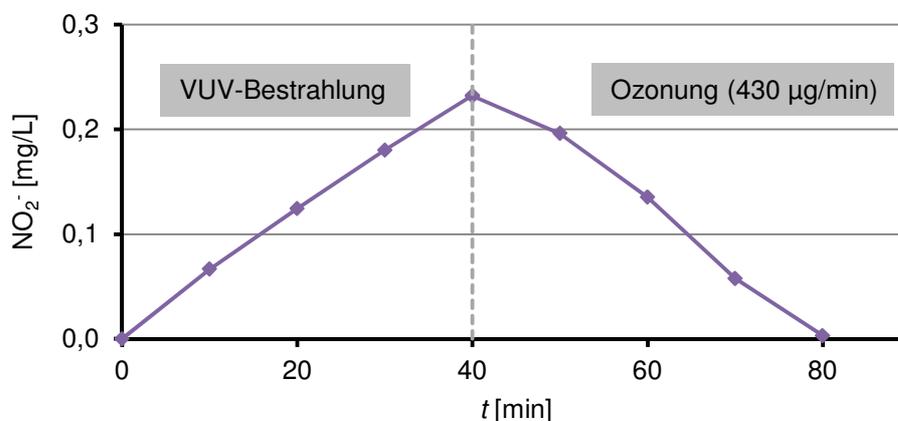


Abbildung 75: Nitritbildung mittels VUV und Nitritoxidation durch Ozon (430 µg/min) in Leitungswasser (Reaktor: 76/21).

Die Menge an gebildetem Nitrit ist abhängig von der Matrix des verwendeten Wassers sowie der Ausgangskonzentration an Nitrat [Mack & Bolton, 1999]. In Gegenwart von Radikalfängern wird die Nitritbildung durch VUV-Bestrahlung erhöht, weil die Rückreaktion (von Nitrit und •OH) unterbunden wird [Mack & Bolton, 1999]. Bei höherer Nitratkonzentration ist die Bildungsrate für Nitrit erhöht und aufgrund der Umsetzung von Nitrat/Nitrit steigt die Bestrahlungszeit, die für die Geruchsstoffentfernung benötigt wird (siehe Abbildung 59), da Nitrit als Radikalfänger fungiert.

Hinsichtlich der Nitritbildung ist die VUV-Bestrahlung nicht für den Einsatz zur Entfernung der Geruchsstoffe in der Trinkwasseraufbereitung geeignet. Durch die Kombination von VUV-Bestrahlung und Ozonung (bei Ozongenerierung über VUV) kann eine effiziente Geruchsstoffentfernung bei gleichzeitiger Reduzierung der Nitritbildung erreicht werden. Die Konzentration an gebildetem Nitrit ist dabei abhängig von Reaktorgeometrie und Strahlerleistung sowie von Nitratkonzentration und Radikalfänger Gehalt und sollte deshalb für jeden Anwendungsfall untersucht werden. Ziel muss dabei sein, die Bildung von Nitrit soweit zu reduzieren bzw. soviel gebildetes Nitrit zu oxidieren, dass die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung eingehalten werden. Anderenfalls kann die Photooxidation auf Basis der VUV-Bestrahlung nur im Brauchwasserbereich angewendet werden.

4.5.4. Nebenproduktbildung: Bromat

Bromat entsteht durch Reaktion von Bromid mit Ozon und/oder Hydroxylradikalen und kann deshalb ein relevantes Nebenprodukt in den untersuchten erweiterten Oxidationsverfahren darstellen. Aufgrund der durchschnittlichen Bromidkonzentration natürlicher Wässer von 0,02 - 0,3 mg/L [Koudjonou, 1995], wurden in den durchgeführten Versuchen 100 µg/L Bromid vorgelegt. In den Versuchen wurden verschiedene Wässer (TS, RW und LW), Verfahren (UV/O₃, VUV/O₃) und Reaktoren mit unterschiedlichen Ozondosen eingesetzt und die Bromatkonzentration zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau bestimmt (Tabelle 26).

Tabelle 26: Bromatbildung ($c_0(\text{Bromid}) = 100 \mu\text{g/L}$) zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau unter verschiedenen Versuchsbedingungen.

Verfahren	Reaktor	Ozondosis µg/min	Matrix	BrO ₃ ⁻ µg/L
UV/O ₃	40/11	900	RW	25
	40/11	900	TS	0
	76/21	430	LW	0
VUV/O ₃	40/11	35	LW	0
	76/21	430	LW	2,5
	76/21	760	LW	0
	76/60	760	LW	0
	76/60	2000	LW	0

Die Bildung von Bromatkonzentrationen über dem Grenzwert von 10 µg/L wurde nur im Verfahren UV/O₃ in Reinstwasser beobachtet. Die in diesem Versuch eingesetzte Ozondosis von 900 µg/min wurde mittels stiller elektrischer Entladung erzeugt, da nur bei dieser hohen Ozonkonzentration ein effizienter Abbau der Geruchsstoffe mittels UV/O₃ erreicht werden konnte. Bei dieser hohen Ozondosierrate zeigte sich in Reinstwasser eine deutlich höhere Bromatbildung als in Talsperrenwasser und der Grenzwert von 10 µg/L wurde bereits zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau überschritten.

Im Gegensatz dazu wurden beim UV/O₃-Verfahren in Talsperrenwasser erst nach einer längerer Kontaktzeit Bromatkonzentrationen über 10 µg/L gemessen, da sich durch die Umsetzung von Ozon an der Wassermatrix die Menge an Ozon, die mit Bromid reagieren kann, verringert. In den Versuchen mittels VUV/O₃ wurden auch bei Reaktionszeiten, die über der Zeit für 90 % Geosminabbau lagen, keine Bromatkonzentrationen über dem Grenzwert von 10 µg/L nachgewiesen. Die geringe Menge an Ozon, die mittels VUV-Bestrahlung gebildet werden kann, sowie die erhöhte Ozonzersetzung in Gegenwart von UV-Bestrahlung und Hydroxylradikalen (siehe Abschnitt 4.4.7) tragen zu einem deutlich verminderten Risiko der Bromatbildung bei. Zusätzlich können Bromat und die Zwischenstufen BrO₂⁻ und BrO⁻ unter UV-Bestrahlung wieder reduziert werden [Ratpukdi, 2011]:



Die maximalen Absorptionswellenlängen für Gl. 4.9 bis Gl. 4.11 sind 195, 260 und 330 nm [Ratpukdi, 2011]. In Untersuchungen von Ratpukdi et al. [2011] konnte durch diese Rückreaktionen eine Verringerung der Bromatbildung gegenüber Ozonung und UV/O₃ erreicht werden. Diese Reduzierung wurde aufgrund der geringen Bromatkonzentrationen in den hier dargestellten Versuchen nicht festgestellt. Insgesamt kann festgehalten werden, dass beim Einsatz niedriger Ozondosen in UV-basierten erweiterten Oxidationsverfahren nicht mit der Bildung relevanter Bromatkonzentrationen zu rechnen ist.

4.5.5. Nebenproduktbildung: Chlorit, Chlorat und Perchlorat

Die Oxidation von Chlorid in erweiterten Oxidationsverfahren kann zur Bildung der unerwünschten Nebenprodukte Chlorit, Chlorat und Perchlorat führen, wie bereits für den Einsatz elektrochemischer Oxidationsverfahren nachgewiesen wurde [Bergmann & Rollin, 2007]. Die Umsetzung von Chlorid in den Verfahren VUV-Bestrahlung und UV/O₃ (Ozondosis: 900 µg/min) wurde in Leitungswasser mit 10 mg/L Cl⁻ sowie bei erhöhter Ausgangskonzentration von 100 mg/L Cl⁻ untersucht. Es zeigte sich in keinem der Versuche die Bildung von Chlorit, Chlorat oder Perchlorat. Bei der Oxidation von Chlorid entsteht im ersten Schritt Hypochlorit (ClOH⁻), allerdings weist diese Reaktion eine schnelle Rückreaktion auf [von Gunten, 2003b]:



Infolge dieser Rückreaktion entstehen nur geringe Mengen an Hypochlorit und somit findet kaum eine weitere Oxidation zu Chlorit, Chlorat und Perchlorat statt. Um diese Vermutung zu bestätigen, wurde ein Versuch mit 100 mg/L Chlorit als Ausgangssubstanz durchgeführt. Erst unter diesen Bedingungen zeigte sich die Bildung von Chlorat. Die Bildung von Chlorit, Chlorat oder Perchlorat ist folglich für die untersuchten photooxidativen Verfahren nicht relevant.

4.5.6. Abbau weiterer Spurenstoffe

Um das Einsatzspektrum der betrachteten (photo-)oxidativen Verfahren zu ermitteln, wurde der Abbau des Herbizids Atrazin sowie der Pharmakawirkstoffe Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen und Phenobarbital untersucht (Abbildung 76).

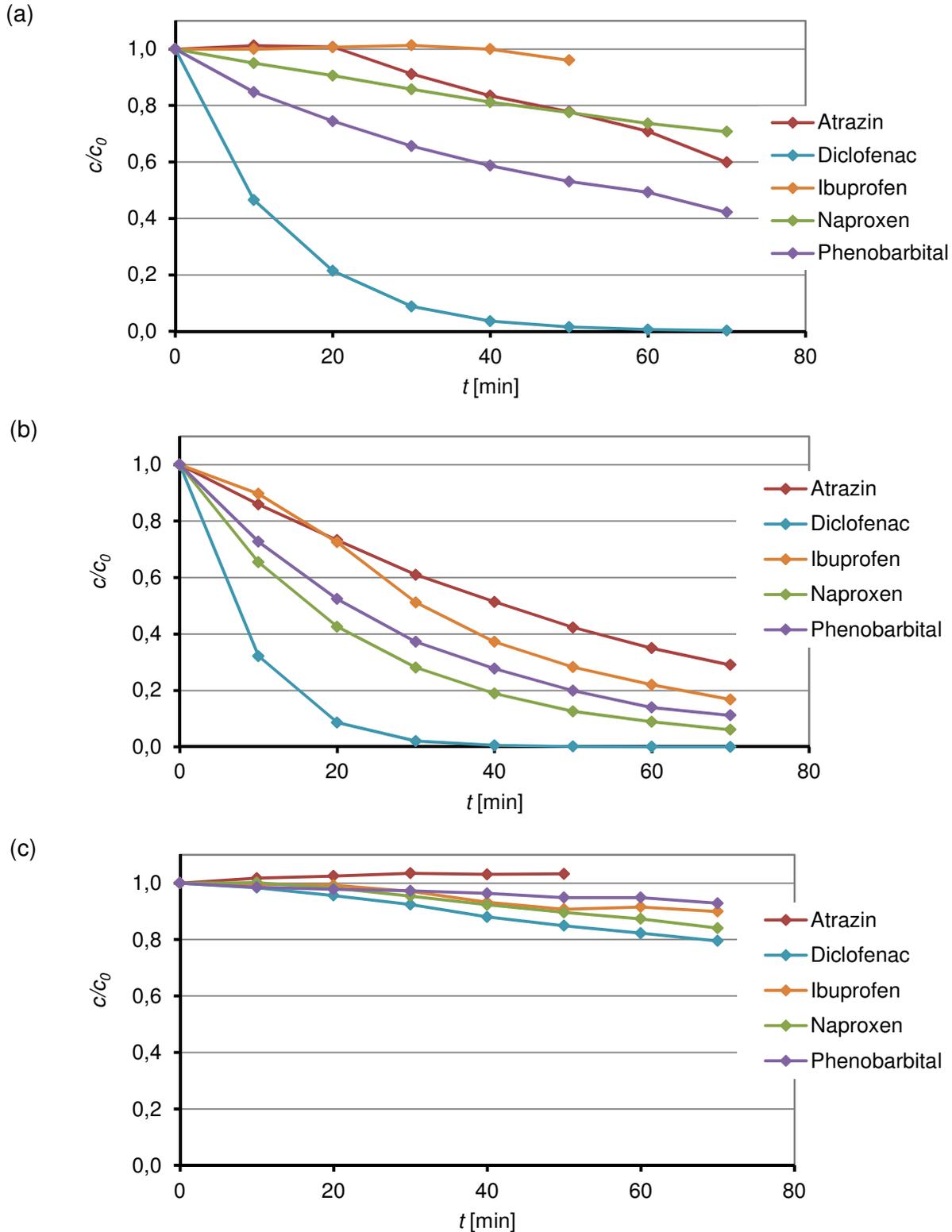


Abbildung 76: Abbau von Atrazin, Diclofenac, Ibuprofen, Naproxen und Phenobarbital in Leitungswasser ($c_0 = 500 \mu\text{g/L}$) mittels (a) UV-Bestrahlung, (b) VUV-Bestrahlung und (c) Ozonung (Ozongenerierung mittels VUV, 35 mg/min), Reaktor: 40/11.

Die Substanzen wurden mittels Ozonung (bei einer Ozondosis von 35 $\mu\text{g}/\text{min}$) verhältnismäßig langsam abgebaut, mittels UV-Bestrahlung konnte für einige Substanzen eine effektive Konzentrationsabnahme innerhalb der Versuchszeit erreicht werden und der schnellste Abbau wurde für alle Substanzen bei VUV-Bestrahlung beobachtet. Atrazin wurde mittels Ozonung und Ibuprofen mittels UV-Bestrahlung nicht umgesetzt. Im Absorptionsspektrum in Abbildung 77 erkennt man, dass Diclofenac die höchste und Ibuprofen die geringste molare Absorption bei 254 nm aufweist und somit am schnellsten bzw. überhaupt nicht mittels UV-Strahlung abgebaut wird. Da Diclofenac mittels UV-Bestrahlung schnell abgebaut wird, wurde die Abbaugeschwindigkeit durch die Hydroxylradikalerzeugung unter VUV-Bestrahlung nur geringfügig gesteigert. Ein ähnliches Verhalten zeigten Sulfamethoxazol und Clofibrinsäure in den Untersuchungen von Mouamfon et al. [2010] bzw. Li et al. [2009].

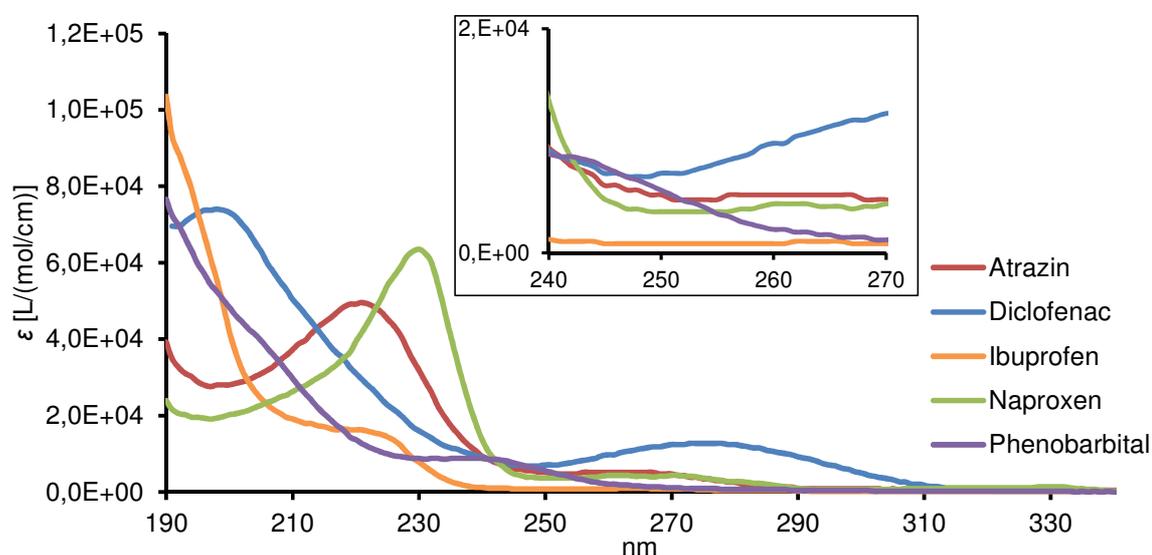


Abbildung 77: Absorptionsspektren der untersuchten Pharmaka und des Herbizids.

Die Geschwindigkeit für den Abbau der Stoffe durch direkte Reaktion mit Ozon (Abbildung 76c) kann anhand der Reaktionskonstanten mit Ozon abgeschätzt werden (Tabelle 27). Diclofenac und Naproxen weisen die höchsten Reaktionskonstanten mit Ozon auf und wurden schneller abgebaut als die anderen untersuchten Substanzen, allerdings kann aufgrund der geringen Ozonkonzentrationen keine effiziente Entfernung erreicht werden. Die Reaktion mit Hydroxylradikalen verläuft für alle Substanzen in etwa gleich schnell.

Tabelle 27: Reaktionskonstanten mit Ozon und Hydroxylradikalen nach [1] Huber, 2003; [2] Meunier, 2006; [3] Packer, 2003; [4] Aruoma & Halliwell, 1988; [5] Huber, 2005.

	Atrazin	Diclofenac	Ibuprofen	Naproxen	Phenobarbital
k_{Ozon} [L/(mol s)]	6 [2]	$1 \cdot 10^6$ [1]	9,6 [1]	$2 \cdot 10^5$ [5]	keine Angabe
k_{OH} [L/(mol s)]	$2,4 \cdot 10^9$ [1]	$7,5 \pm 1,5 \cdot 10^9$ [1] $1,0 - 2,4 \cdot 10^{10}$ [4]	$7,4 \pm 1,2 \cdot 10^9$ [1] $1,5 - 1,8 \cdot 10^{10}$ [4]	$9,6 \pm 0,5 \cdot 10^9$ [3] $1,2 - 2,2 \cdot 10^{10}$ [4]	$0,9 - 1,6 \cdot 10^{10}$ [4]

Die in Abbildung 76 gezeigte Reduzierung der Konzentration beruht auf der Photolyse bei 254 nm, der direkten Oxidation durch Ozon und der photoinitierten Oxidation durch Hydroxylradikale, die bei der Zersetzung von Ozon sowie der Photolyse von Wasser im VUV-Bereich entstehen. Der Abbau kann mit einem Geschwindigkeitsgesetz erster bzw. pseudoerster Ordnung beschrieben werden (siehe Abschnitt 3.7). Abbildung 78 stellt die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten graphisch dar.

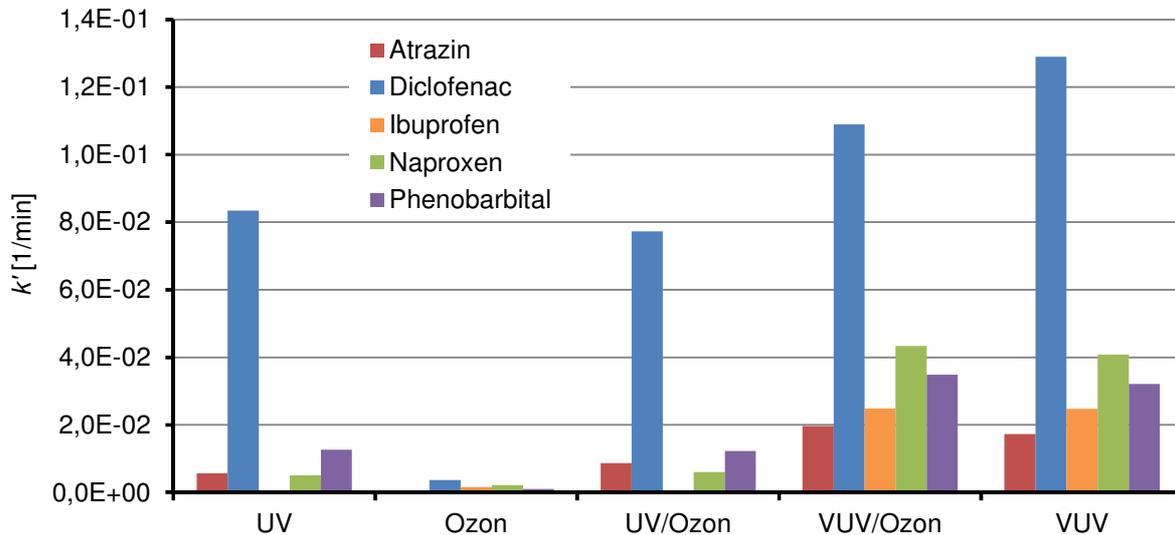


Abbildung 78: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau der Pharmawirkstoffe und Atrazin ($c_0 = 500 \mu\text{g/L}$) in Leitungswasser mittels verschiedener Verfahren, Reaktor: 40/11, Ozongenerierung mittels VUV (35 $\mu\text{g/min}$).

Diclofenac wurde mit allen untersuchten Verfahren am schnellsten abgebaut, da es auch durch die direkte Reaktion mit Ozon und UV-Bestrahlung schnell umgesetzt wird. Im Gegensatz dazu wird die Konzentration von Ibuprofen nur durch Hydroxylradikale in den Verfahren VUV-Bestrahlung und VUV/O₃ effektiv reduziert.

Aufgrund der geringen Ozondosiererate und damit einer vergleichsweise geringen stationären Hydroxylradikalkonzentration im UV/O₃-Prozess, verlief der Abbau der Substanzen mittels VUV oder VUV/O₃ wesentlich schneller, da in diesen Verfahren Hydroxylradikale über die Photolyse von Wasser gebildet werden. Bei Diclofenac konnte in den Verfahren mit Ozondosierung, UV/O₃ und VUV/O₃, eine Verringerung der Abbaugeschwindigkeit gegenüber den jeweiligen Bestrahlungen ohne Ozonzugabe festgestellt werden, die auf eine Verringerung der UV-Bestrahlung durch die eingetragenen Gasbläschen zurückzuführen ist. Bei den anderen Stoffen, die deutlich langsamer photolytisch abgebaut werden, führt die Ozondosierung nicht zu einer Verminderung, sondern zu einer Erhöhung der Abbaugeschwindigkeit infolge der zusätzlichen Hydroxylradikalgenerierung durch die Photolyse von Ozon.

Die Effizienz erweiterter Oxidationsverfahren ist immer von der Konzentration von im Wasser enthaltenen Radikalfängern, wie NOM und Hydrogencarbonat, abhängig. Um den Einfluss der Radikalfänger auf den Abbau zu untersuchen, wurde der Versuch zum Abbau mittels VUV in Reinstwasser und Wasser aus der TS Cranzahl wiederholt. Tabelle 28 zeigt die Abnahme/Zunahme der Abbaugeschwindigkeiten im Vergleich zu Leitungswasser.

Tabelle 28: Geschwindigkeitskonstanten für den Abbau der Pharmawirkstoffe und Atrazin mittels VUV (Reaktor: 40/11) in Reinstwasser und Talsperrenwasser relativ zur Geschwindigkeitskonstante in LW.

	Atrazin	Diclofenac	Ibuprofen	Naproxen	Phenobarbital
Abbau in Reinstwasser % von k' in LW	187	112	253	197	184
Abbau in Talsperrenwasser % von k' in LW	70	91	125	108	108

Die Abbaukonstanten in Leitungswasser lagen für alle untersuchten Substanzen unter den Abbaukonstanten in Reinstwasser. Bei Diclofenac wurde die Abbaukonstante in Leitungswasser nur auf 90 % des Wertes in Reinstwasser reduziert, weil der Abbau mittels UV-Strahlung, welcher bei dieser Substanz eine wesentliche Rolle spielt, deutlich weniger vom NOM-Gehalt beeinflusst wird als die erweiterten Oxidationsbedingungen. Im Gegensatz dazu war der Einfluss der Matrix für Ibuprofen, welches hauptsächlich durch Hydroxylradikale abgebaut wird, am stärksten. In Talsperrenwasser ergab sich gegenüber Leitungswasser nur eine geringfügige Änderung der Abbaugeschwindigkeit. Dies wurde bereits für den Abbau von Geosmin mittels VUV/O₃ beobachtet (siehe Abbildung 54). Wasser aus der Talsperre Cranzahl hat verglichen mit Leitungswasser einerseits einen höheren DOC-Gehalt und weist andererseits geringere Konzentrationen an Hydrogencarbonat und Nitrat auf. Die Radikalfängerkapazität, die vor allem durch diese drei Wasserinhaltsstoffe bestimmt wird, ist wahrscheinlich ähnlich für beide Wässer. Zusätzlich spielt die Zugabe der Substanzen in Mischung und mit einer Ausgangskonzentration von jeweils 500 µg/L eine Rolle, da damit der Gesamt-DOC um 1,5 mg/L erhöht wird. Bei höheren DOC-Gehalten ist der Einfluss auf die Abbaugeschwindigkeit geringer (siehe Abbildung 43b).

Aufgrund der Eingangskonzentrationen, die deutlich über den Konzentrationen in natürlichen Gewässern lagen, und der daraus folgenden DOC-Erhöhung, wurde auf eine Berechnung des Bewertungskriteriums *EE/O* verzichtet.

Die Ergebnisse der Versuche haben bewiesen, dass UV-basierte Verfahren zum Abbau zahlreicher Spurenstoffe eingesetzt werden können. Teilweise können die Stoffe direkt photolytisch abgebaut werden. Für die Umsetzung einer Vielzahl an Verbindungen, die in Realwässern vorkommt, sind erweiterte Oxidationsverfahren besser geeignet, zumal einige Stoffe nur durch Reaktion mit Hydroxylradikalen effektiv entfernt werden können. Die Kombination VUV/O₃ bietet dabei eine Alternative zu anderen erweiterten Oxidationsverfahren.

5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse, die mit dem neuartigen UV-Reaktor mit interner Ozongenerierung erzielt wurden, zusammenfassend ausgewertet und mit den anderen Aufbereitungsverfahren verglichen. Zudem soll aufgezeigt werden, wie sich die neue Technologie optimieren und in den Wasseraufbereitungsprozess integrieren lässt sowie welche weiteren Einsatzmöglichkeiten sich anbieten.

5.1. Optimierung des UV-Systems mit interner Ozongenerierung

Die Versuche zum Geruchsstoffabbau sowie zur Bildung von Nebenprodukten haben gezeigt, dass die Ergebnisse mit dem UV-System mit interner Ozongenerierung vor allem vom Aufbau des Reaktors abhängig sind. In Tabelle 29 sind die Ergebnisse für die Effizienz des Abbaus von Geosmin (bewertet anhand EE/O) und die Bildung von Nitrit (zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau) in verschiedenen Wässern für die untersuchten Reaktorsysteme mit einer farblichen Bewertung dargestellt.

Mit dem Verfahren UV/O_3 mit interner Ozongenerierung werden keine relevanten Mengen an Nitrit gebildet, jedoch wurde auch kein effizienter Abbau der Geruchsstoffe erreicht, da die mittels VUV-Strahlung erzeugten Ozondosen zu gering sind. Im Gegensatz dazu kann mit VUV-Bestrahlung der Geosminabbau mit EE/O -Werte unter 1 kWh/m^3 gewährleistet werden. Bei der VUV-Bestrahlung zeigten sich die besten Ergebnisse hinsichtlich EE/O bei geringem Lichtweg (Reaktor mit 40 mm Durchmesser) und/oder hoher Strahlerleistung (60 Watt). Allerdings wird in der Bestrahlungszeit, die für den Abbau von Geosmin und die Behebung der organoleptischen Beeinträchtigung notwendig ist, Nitrit in Konzentrationen deutlich über dem Grenzwert von $0,1 \text{ mg/L}$ gebildet. Der Nitritbildung kann durch Zugabe von Ozon im Verfahren VUV/O_3 entgegengewirkt werden (Abbildung 74), jedoch können die hohen Nitritkonzentrationen, die in den Reaktorsystemen mit hoher Strahlerleistung gebildet werden, mit den mittels VUV-Bestrahlung erzeugten Ozondosen nicht in einem ausreichendem Maß wieder oxidiert werden. Der Grenzwert von $0,1 \text{ mg/L}$ Nitrit wurde bei den VUV/O_3 -Versuchen in Leitungswasser nur im Reaktor 76/21 eingehalten. Der dazugehörige Energieverbrauch für die Entfernung von Geosmin liegt bei $0,88 \text{ kWh/m}^3$ und mit einer Bestrahlung von 20.000 J/m^2 (bei 254 nm) ist Desinfektion des Wassers gewährleistet.

Tabelle 29: Vergleich der verwendeten Reaktoren anhand *EE/O*, *H* und *c*(Nitrit) zum Zeitpunkt von 90 % Geosminabbau (*c*₀ (Nitrat): 10-14 mg/L, Angabe der Standardabweichung für *n* ≥ 4).

Legende:	<i>EE/O</i> [kWh/m ³]	< 1,0	< 1,5	< 2,5	> 2,5
	Nitrit [mg/L]	< 0,1	< 0,5	≈ 0,5	> 0,5

Nomenklatur des Strahler: Reaktordurchmesser/Strahlerleistung (siehe Tabelle 7)

n. b. – nicht bestimmt

Verfahren	Reaktor	Matrix	<i>K'</i> _H m ² /J	<i>EE/O</i> kWh/m ³	<i>H</i> (254 nm) J/m ²	Nitrit mg/L
VUV	40/11	RW	1,07±0,12·10 ⁻³	0,28±0,03	2.200	0,05 - 0,11
		LW	3,21·10 ⁻⁴	0,91	7.200	0,24 - 0,39
		TS	3,13±0,78·10 ⁻⁴	1,06±0,25	7.400	>0,41
	76/21	RW	3,01·10 ⁻⁴	0,31	7.700	n. b.
		LW	8,03·10 ⁻⁵	1,25	28.700	0,29 - 0,58
		TS	n. b.			n. b.
	110/21	RW	n. b.			>0,34
		LW	3,06·10 ⁻⁵	1,93	75.200	>0,43
		TS	n. b.			n. b.
	40/60	RW	1,57·10 ⁻³	0,20	1.500	0,15
		LW	3,35·10 ⁻⁴	0,94	6.900	0,8 - 1,00
		TS	n. b.			n. b.
	76/60	RW	2,59·10 ⁻⁴	0,34	8.900	n. b.
		LW	6,96·10 ⁻⁵	1,34	33.100	0,5-0,8
		TS	n. b.			n. b.
UV/O ₃	40/11 (35 µg/min)	RW	8,02·10 ⁻⁵	3,83	28.700	-
		LW	3,97·10 ⁻⁵	7,6	57.900	-
		TS	3,37·10 ⁻⁵	9,32	68.400	-
	76/21 (430 µg/min)	RW	n. b.			-
		LW	3,45·10 ⁻⁵	2,91	66.700	-
		TS	n. b.			-
	110/21 (430 µg/min)	RW	2,46·10 ⁻⁵	2,16	93.700	-
		LW	3,45±0,15·10 ⁻⁵	1,72±0,07	66.900	-
		TS	1,71·10 ⁻⁵	4,42	134.700	-
	40/60 (600 µg/min)	RW	8,45·10 ⁻⁵	3,76	27.300	-
		LW	7,49·10 ⁻⁵	4,22	30.700	-
		TS	n. b.			-
	76/60 (760 µg/min)	RW	n. b.			-
		LW	n. b.			-
		TS	n. b.			-
VUV/O ₃	40/11 (35 µg/min)	RW	1,51±0,03·10 ⁻³	0,20	1.500	0 - 0,04
		LW	2,33·10 ⁻⁴	1,31	9.900	0,38 - 0,42
		TS	4,73·10 ⁻⁴	0,69	4.900	n. b.
	76/21 (430 µg/min)	RW	3,68·10 ⁻⁴	0,26	6.300	0
		LW	1,16·10 ⁻⁴	0,88	19.900	0 - 0,1
		TS	1,75·10 ⁻⁴	0,63	13.100	n. b.
	110/21 (430 µg/min)	RW	2,28·10 ⁻⁴	0,22	10.100	>0,10
		LW	6,16±0,38·10 ⁻⁵	0,96±0,06	37.100	0,21
		TS	7,57·10 ⁻⁵	1,00	30.400	n. b.
	40/60 (600 µg/min)	RW	1,68·10 ⁻³	0,19	1.400	0,1 - 0,3
		LW	3,90·10 ⁻⁴	0,81	5.900	0,6
		TS	4,50·10 ⁻⁴	0,72	5.100	n. b.
	76/60 (760 µg/min)	RW	1,93·10 ⁻⁴	0,46	11.900	n. b.
		LW	9,19·10 ⁻⁵	1,02	25.100	0,3 - 0,5
		TS	1,38·10 ⁻⁴	0,75	16.700	n. b.

Dieser Vergleich von VUV-Bestrahlung, UV/O₃ und VUV/O₃ zeigt, dass für die Entfernung von Geruchsstoffen aus Talsperrenwässern zur Trinkwasseraufbereitung nur die Kombination VUV/O₃ geeignet ist, da sie eine kosteneffiziente Aufbereitung bei gleichzeitiger Desinfektion bietet. Dabei kann nur bei Zugabe von Ozon die Bildung von Nitrit minimiert werden, so dass der Grenzwert der Trinkwasserverordnung eingehalten werden kann. Allerdings besteht für den Reaktoraufbau noch weiterer Optimierungsbedarf. Eine Erhöhung der Ozondosierrate durch Erhöhung des Gasvolumenstromes oder des bestrahlten Volumens innerhalb des Tauchrohres wäre aus Sicht der Oxidation des gebildeten Nitrits erfolgversprechend. Die Versuche zur Bromatbildung haben gezeigt, dass auch bei höheren Ozondosen von 2000 µg/min im Verfahren VUV/O₃ keine relevanten Mengen an Bromat gebildet werden (Tabelle 26).

Im folgenden Abschnitt wird diskutiert, wie sich die Kombination VUV/O₃ mit interner Ozongenerierung zur Entfernung von Geruchsstoffen in den Trinkwasseraufbereitungsprozess integrieren lässt.

5.2. Einordnung in den Wasseraufbereitungsprozess

Sarathy & Mohseni [2006] sehen UV-basierte Verfahren in der Trinkwasseraufbereitung als Desinfektionsschritt, bei denen im Fall des Auftretens von Spurenstoffen von der normalen UV-Desinfektion auf die erweiterten Oxidationsbedingungen umgeschaltet werden kann. Beim saisonalen Auftreten von Geruchsstoffen würde durch Zugabe von Ozon und/oder Umschalten auf einen VUV-Strahler ein Behandlungsschritt mit Desinfektion und gleichzeitiger Geruchsstoffkontrolle entstehen. Ein ähnliches System zur Desinfektion und saisonalen Entfernung von Geruchsstoffen auf Basis des UV/H₂O₂-Verfahrens wird durch Trojan Technologies vertrieben [Infomaterial Trojan Technologies].

Für die Aufbereitung von Rohwasser aus Trinkwassertalsperren bietet sich UV-Bestrahlung als Desinfektionsverfahren an, beispielsweise nutzt der Wahnachtalsperrenverband seit vielen Jahren die UV-Desinfektion [Hoyer, 1998]. Nach der UV-Desinfektion muss allerdings über den Einsatz eines Sekundärdesinfektionsmittels zur Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität im Leitungsnetz entschieden werden. Bei Oberflächenwasser wird ein Wirkungsdepot empfohlen, da man davon ausgeht, dass ein Wirkungsdepot nur dann nicht notwendig ist, wenn das Rohwasser nicht desinfiziert werden muss, z. B. bei geschützten Grundwasserleitern [Grohmann, 2002]. Die UV-Desinfektion ohne anschließende Sicherheitschlorung ist nur für Netze ohne Kontaktbehälter [Wuhrmann, 1957] und bei sorgfältiger Wartung der Desinfektionsgeräte und des Rohrnetzes anwendbar [Stachel, 1984].

Die Kombination VUV/O₃ kann nicht nur zur Desinfektion, sondern ebenso als Oxidationsstufe genutzt werden und somit anstelle der Ozonung in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Vorozonung und Ozonung sind im Gegensatz zur UV-Desinfektion meist in der Mitte des Wasseraufbereitungsprozesses angeordnet [Gilbert, 2004]. Sowohl bei Ozonung als auch bei photooxidativen Verfahren findet unter den Bedingungen im Wasserwerk keine Mineralisierung des NOM statt, sondern lediglich eine Umwandlung, bei der kleinere, bioverfügbarere Moleküle gebildet werden. Deshalb sollte nach diesen oxidativen Stufen eine biologisch aktive Filterstufe angeschlossen werden, in der die gebildeten Oxidationsprodukte weiter verwertet werden. Die Kombination von Photooxidation und Biofiltration bietet eine sichere Entfernung von Organoleptika bei gleichzeitiger NOM-Reduzierung. Der Biofilter dient neben dem Abbau von Oxidationsnebenprodukten auch zur Entfernung von gebildetem Nitrit [Buchanan, 2008; Buchanan, 2005; Matilainen & Sillanpää, 2010]. Durch den geringeren Gehalt an bioverfügbaren Stoffen wird auch das Risiko der Wiederverkeimung minimiert.

Ein Problem bei der Aufbereitung größerer Wassermengen mittels VUV/O₃ ist die hohe Absorption der VUV-Bestrahlung, die dazu führt, dass die Hydroxylradikale nur in einem dünnen Film um das Tauchrohr gebildet werden. Für eine effektive Nutzung der VUV-Strahlung wird der Einsatz von Dünnschicht-Reaktoren empfohlen [von Sonntag, 1993]. Dünnschicht-Reaktoren sind jedoch aufgrund der geringen Durchsätze nicht für den großtechnischen Einsatz geeignet. Im folgenden Abschnitt werden deshalb weitere potentielle Anwendungsgebiete für die untersuchte VUV/O₃-Technologie diskutiert.

5.3. Potentielle Anwendungsgebiete der VUV/O₃-Technologie

Im Fokus der vorliegenden Arbeit lagen Untersuchungen zum Abbau biogener Geruchsstoffe aus Talsperrenwässern zur Trinkwasseraufbereitung mittels photooxidativer Verfahren, insbesondere der Einsatz der internen Ozongenerierung. Mit der VUV/O₃-Technologie kann eine Entfernung der Geruchsstoffe und Behebung der organoleptischen Beeinträchtigung erreicht werden. Zudem wurde am Beispiel von Atrazin und einiger pharmazeutischer Wirkstoffe gezeigt, dass noch andere Spurenstoffe mittels der photoinitiierten Oxidation durch Hydroxylradikale effektiv entfernt werden. Somit kann die Technologie potentiell für die Trinkwasseraufbereitung aus anderen Rohwässern und die Entfernung weiterer Schadstoffe eingesetzt werden. Beim Einsatz zur Aufbereitung von Grundwässern sollte aufgrund der meist erhöhten Konzentration an anorganischen Kohlenstoffspezies neben der erhöhten Radikalfängerkapazität auch die Bildung von Belägen auf dem Tauchrohr beachtet werden.

Der Einsatz von VUV-Bestrahlung in der Trinkwasseraufbereitung ist laut der Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 TrinkwV nicht zulässig. Grund für den Ausschluss des VUV-Bereiches ist einerseits die fehlende Desinfektionswirkung dieses Wellenlängenbereiches und andererseits die Bildung von Nitrit. In der vorliegenden Arbeit wurde gezeigt, dass eine vollständige Desinfektion des Rohwassers durch die emittierte UV-Strahlung des Quecksilber-Niederdruckstrahlers erreicht wird. Zudem kann gebildetes Nitrit durch Zugabe von Ozon, welches ohne zusätzlichen Ozongenerator direkt mit dem VUV-Strahler erzeugt werden kann, zu Nitrat oxidiert werden. Bei Nutzung der internen Ozongenerierung könnte somit auch der VUV-Anteil der emittierten Strahlung zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt werden. Problematisch für die Aufbereitung größerer Wassermengen ist die Filmbildung um das Tauchrohr aufgrund der hohen Absorption der VUV-Strahlung. Die daraus resultierenden massentransportlimitierenden Bedingungen können durch eine hydrodynamische Optimierung des Reaktorsystems teilweise überwunden werden oder der Einsatz der VUV-Strahlung erfolgt in Dünnschichtreaktoren und für kleinere Aufbereitungsanlagen mit einer Kapazität $< 10 \text{ m}^3/\text{Tag}$ [Braun, 2004]. In Deutschland bezieht ca. 1 % der Bevölkerung Trinkwasser aus eigenen Brunnen und Quelfassungen und allein im Freistaat Bayern existieren 3000 Eigenwasserversorgungsanlagen [Prof. W. Uhl, persönliche Mitteilung, 7.04.2011, Dresden]. Für die Eigenwasserversorgung gilt die DIN 2001 „Trinkwasserversorgung aus Kleinanlagen und nicht ortsfesten Anlagen“, in der die UV-Desinfektion bei mikrobiell belastetem Wasser als Vorzugsverfahren genannt wird. Das UV-System mit interner Ozongenerierung wäre aufgrund seiner Eigenschaften gut für die dezentrale Trinkwasseraufbereitung geeignet.

Die Desinfektion von Abwasser und gleichzeitige Umsetzung von Spurenstoffen ist ein weiteres potentiell Anwendungsbereich der VUV/O₃-Technologie. Spurenstoffe werden in den kommunalen Kläranlagen kaum entfernt, da die Aufbereitung für die Entfernung von Feststoffen, organischem Material und Nährstoffen ausgelegt ist. Kläranlagen sind deshalb Hauptemittenten von Pharmakawirkstoffen und hormonell aktiven Substanzen. Eine Möglichkeit, den Eintrag organischer Spurenstoffe in die Gewässer zu minimieren, ist eine Ergänzung der Kläranlagen mit einer zusätzlichen Aufbereitungsstufe, beispielsweise Ozonung, Adsorption oder Nanofiltration [Abegglen, 2009]. VUV/O₃ wäre ebenfalls eine mögliche Technologie mit der eine effektive Spurenstoffentfernung und gleichzeitig die Desinfektion erreicht werden kann. Im Gegensatz zu Trinkwasser stellt Nitrit im Abwasserbereich in den gebildeten Konzentrationen kein Problem dar. Im ATV-Merkblatt M 205 ist der Einsatz von UV-Strahlung zur Desinfektion von Abwasser festgelegt, demnach dürfen Bestrahlungen von $300 - 450 \text{ J/m}^2$ im Wellenlängenbereich von $200 - 280 \text{ nm}$ eingesetzt werden. Der Einsatz von UV-basierten Verfahren zur Oxidation ist somit nicht vorgesehen.

Die vorgestellten Untersuchungen zeigen allerdings, dass VUV-Bestrahlung oder VUV/O₃ eine Alternative zur Ozonung sind und zu einem effektiven Spurenstoffabbau führen und deshalb in Zukunft auch für den Einsatz in der Abwasserbehandlung, insbesondere der dezentralen Abwasserbehandlung und Brauchwassergewinnung, erforscht werden sollten.

Die Aufbereitung von Schwimmbadwasser bietet sich für den Einsatz der Kombination VUV/O₃ an, zumal in diesem Bereich geringere Wassermengen aufbereitet werden müssen als bei Trink- oder Abwasser. Die Aufbereitung des Beckenwassers wird durch DIN 19643 geregelt, in der auch der Einsatz von Ozon und UV-Strahlung vorgesehen ist. Der kombinierte Einsatz von Oxidation und Desinfektion, den auch das VUV/O₃-Verfahren bietet, wird vor allem dort empfohlen, wo Personen mit verminderten Abwehrkräften baden, beispielsweise in Therapiebecken im Klinikbereich.

Die Vorteile der Desinfektion und Oxidation von Schadstoffen in einem Aufbereitungsschritt können ebenso im Bereich Aquafarming genutzt werden. In den Fischzuchten kann durch Desinfektion des Wassers der Einsatz von Antibiotika wesentlich reduziert werden. Relevante Spurenstoffe, die aus dem Wasser entfernt werden sollten, sind sowohl hormonaktive Substanzen als auch die Geruchsstoffe Geosmin und 2-MIB, die im Fettgewebe der Tiere angereichert werden und so die Fische ungenießbar machen. Die Firma Wapure International vertreibt das System UVOX, welches auf der Kombination UV/O₃ mit interner Ozongenerierung über VUV-Strahlung basiert, insbesondere für die Aufbereitung von Teichwasser und für Koizuchten. Es wäre interessant in diesem Zusammenhang auch die Möglichkeiten des Einsatzes von VUV-Bestrahlung der Wasserphase zu prüfen.

Mit VUV kann eine effektivere Mineralisierung der organischen Substanz erreicht werden als mit UV-Strahlung [Buchanan, 2004]. Deshalb findet die VUV-Bestrahlung (auch in Verbindung mit Membranverfahren) weitreichende Anwendungen in der Herstellung von Reinstwässern für die Elektronikindustrie [Han, 2004]. In der Mikroelektronik können im Wasser enthaltene Mikroorganismen und DOC zu Schädigungen führen, deshalb werden zur Desinfektion und DOC-Entfernung Quecksilber-Niederdruckstrahler mit Emission im VUV-Bereich eingesetzt [Figawa, 2008]. Die Bestrahlung für die erforderliche DOC-Entfernung beträgt 4.000 - 6.000 J/m² (bezogen auf 254 nm) und könnte durch einen zusätzlichen Einsatz von Ozon, welches über VUV-Strahlung generiert wird, gesenkt werden.

VUV-basierte Verfahren können auch für analytische Zielstellungen eingesetzt werden. In LC/OCD-Systemen wird ein Dünnschichtreaktor mit VUV-Bestrahlung zum Aufschluss der organischen Kohlenstoffverbindungen genutzt [Huber & Frimmel, 1991; Huber, 2011]. Weitere Einsatzmöglichkeiten von VUV-Bestrahlung oder der Kombination VUV/O₃ in diesem Bereich sind die Probenvorbereitung für die Bestimmung organischer Halogenverbindungen oder die elektrochemische Bestimmung von Spurenmetallen [Braun, 2004].

Die aufgezählten potentiellen Einsatzmöglichkeiten zeigen, dass die VUV/O₃-Technologie für zahlreiche spezielle Anwendungsfälle und vor allem für die Aufbereitung geringer Wassermengen geeignet ist. In diesem Bereich kommen auch die Vorteile des Verfahrens, Verzicht auf Chemikalieneinsatz, geringer Wartungsaufwand und Vermeidung von Rückständen, besonders zum Tragen. Die Eignung des VUV/O₃-Verfahrens zur Geruchsstoffentfernung im Vergleich zu den anderen untersuchten Verfahren wird im folgenden Abschnitt betrachtet.

5.4. Bewertung der Aufbereitungsverfahren für geruchsstoffhaltige Rohwässer

Die Bewertung der untersuchten photooxidativen Verfahren sowie der Adsorption an Pulveraktivkohle zur Entfernung von geruchsverursachenden Substanzen in der Trinkwasseraufbereitung wird anhand des benötigten Energiebedarfs (Parameter *EE/O*) bzw. der Aufbereitungskosten, der gesetzlichen Rahmenbedingungen und wichtiger Nebenreaktionen vorgenommen (Tabelle 30).

Tabelle 30: Vor- und Nachteile der untersuchten Verfahren zur Geruchsstoffentfernung.

	Vorteile und Zusatzeffekte	Nachteile
Adsorption an Pulver- aktivkohle	<ul style="list-style-type: none"> • bei Bedarf einsetzbar • geringe Kosten für Aktivkohle: 0,009 - 0,05 €/m³ • keine Nebenprodukte • DOC-Reduzierung 	<ul style="list-style-type: none"> • Starker Einfluss der Aktivkohleart • Verringerte Filterlaufzeiten • Beladene Aktivkohle ist nicht regenerierbar → Deponierung oder Verbrennung • verkürzte Filterlaufzeiten
Ozonung	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfektion • Keine Rückstände 	<ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von O₃ vor Ort • Geringe Löslichkeit von Ozon • Geringe Reaktivität von Ozon mit Geruchsstoffen • Bromatbildung
UV/H₂O₂	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfektion • Keine Nebenprodukte • Einfache Handhabung von H₂O₂ 	<ul style="list-style-type: none"> • Geringe Absorption von H₂O₂ bei 254 nm • Restkonzentration an H₂O₂ muss entfernt werden
UV/O₃	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfektion • Hohe Absorption von O₃ bei 254 nm und daraus folgend geringe Restkonzentrationen 	<ul style="list-style-type: none"> • Herstellung von O₃ vor Ort • Geringe Löslichkeit von Ozon • Bromatbildung, da hohe Ozondosen notwendig
VUV	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfektion • Keine Chemikaliengabe • Keine Rückstände 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Absorption der VUV-Strahlung • → Filmbildung • Nitritbildung • Keine Zulassung zur Trinkwasseraufbereitung
VUV/O₃ (interne Ozon- generierung)	<ul style="list-style-type: none"> • Desinfektion • Keine Chemikaliengabe • Keine Rückstände • Bromatbildung minimiert • Oxidation von gebildetem Nitrit 	<ul style="list-style-type: none"> • Hohe Absorption der VUV-Strahlung → Filmbildung • Nitritbildung • Keine Zulassung zur Trinkwasseraufbereitung

Kriterium 1: Kosten

Insgesamt sollten die Kosten für die Wasseraufbereitung nur einen geringen Anteil der Trinkwasserkosten ausmachen und $0,5 \text{ €/m}^3$ nicht überschreiten [Jekel, 2004].

Der Parameter EE/O stellt die laufenden Energiekosten dar und unterstützt die Bewertung unterschiedlicher Verfahren. Allerdings werden bei diesem Bewertungskriterium Investitions- und Wartungskosten, z. B. für Strahlungsquellen, nicht mit beachtet. Für das Kriterium von $EE/O = 1 \text{ kWh/m}^3$ für eine effiziente Aufbereitung ergeben sich laufende Energiekosten von $0,09 \text{ €/m}^3$ (Energiepreise für Industrieabnehmer, Quelle: Eurostat). EE/O -Werte unter 1 kWh/m^3 (in Leitungswasser) wurden in den Verfahren Ozonung, UV/O_3 und UV/H_2O_2 nur beim Einsatz hoher Oxidationsmittelkonzentrationen erreicht. Im Gegensatz dazu ist bei VUV-Bestrahlung und VUV/O_3 für einen effizienten Abbau kein Ozon bzw. nur eine geringe Ozondosis, die über VUV-Strahlung erzeugt wird, notwendig. Die anschließende Aufbereitung über einen biologisch aktiven Filter (BAC), die sich für die UV-basierten Verfahren z. B. zur Reduzierung der Restkonzentration an H_2O_2 oder Oxidation von Nitrit anbietet, verursacht zusätzliche Kosten von $0,04 \text{ €/m}^3$ [Kommineni, 2008].

Zur Entfernung von Geruchsstoffen wird in der Praxis meist Adsorption eingesetzt und in den Versuchen zeigte sich, dass SA Super unter den untersuchten Pulveraktivkohlen die höchste Adsorptionskapazität unter den Bedingungen im Wasserwerk aufweist. Für den Einsatz von SA Super ergeben sich für die Reduzierung der Geruchsstoffkonzentration um 90 % Kosten von $0,009 \text{ €/m}^3$ für Geosmin und $0,05 \text{ €/m}^3$ für 2-MIB. Diese laufenden Kosten für die Pulveraktivkohle liegen deutlich unter den laufenden Kosten der untersuchten Oxidationsverfahren. Zudem verursacht die Adsorption im Vergleich zu den untersuchten oxidativen Verfahren, Ozonung, UV/H_2O_2 , VUV, UV/O_3 und VUV/O_3 , wesentlich geringere Investitionskosten, da die Aktivkohlesuspension direkt ins Flockungsbecken zudosiert werden kann.

Kriterium 2: Nebenprodukte und Nebenreaktionen

Bei den untersuchten Oxidationsverfahren wurden die Nebenprodukte Nitrit und Bromat näher untersucht. Bromat entsteht in bromidhaltigen Wässern vor allem beim Einsatz von hohen Ozonkonzentrationen, die im UV/O_3 -Verfahren für eine effektive Geruchsstoffentfernung notwendig sind. Es wurden keine Versuche zur Bromatbildung bei alleiniger Ozonung durchgeführt, aber unter den Bedingungen, die für eine effiziente Geruchsstoffumsetzung nötig sind, spielt die Bildung von Bromat wahrscheinlich ebenfalls eine Rolle. Die Ozondosierrate bzw. Konzentration an gelöstem Ozon ist der wichtigste Einflussfaktor auf die Bildung von Bromat und bei Nutzung der internen Ozongenerierung mittels VUV werden aufgrund der niedrigen Ozondosis keine bedenklichen Bromatkonzentrationen gebildet.

Beim Einsatz von UV-Strahlung, und vor allem VUV-Strahlung, können erhebliche Mengen an Nitrit aus im Wasser vorhandenem Nitrat gebildet werden. Die Nitritbildung schränkt den Einsatz der VUV-Bestrahlung für die Trinkwasseraufbereitung deutlich ein.

Nitrit kann durch eine anschließende biologische Filterstufe entfernt werden oder bei Zusatz von Ozon wieder oxidiert werden. Bei zweiter Variante muss ein Optimum der Ozondosierrate zwischen ausreichender Nitritoxidation und minimaler Bromatbildung gefunden werden. Die durchgeführten Versuche haben gezeigt, dass mit der internen Ozongenerierung Ozonkonzentrationen in diesem optimalen Bereich erzeugt werden können. Nitrit und Bromat sind die wichtigsten Nebenprodukte, die bei den untersuchten Verfahren beachtet werden müssen. Die Bestrahlung mit UV- und VUV-Strahlung führt nicht zu cytotoxischen oder mutagenen Abbauprodukten von organischer Substanz [Buchanan, 2006].

Ein positiver Nebeneffekt des Einsatzes von Ozonung oder UV-basierten Verfahren ist die gleichzeitige Desinfektion des Rohwassers. Allerdings wird bei diesen Verfahren kein Wirkungsdepot aufgebaut, so dass der Einsatz eines Sekundärdesinfektionsmittels zur langfristigen Aufrechterhaltung der Desinfektion notwendig ist. Nach Ozonung oder UV-Desinfektion kann der Einsatz des Sekundärdesinfektionsmittels meist mit wesentlich geringeren Konzentrationen erfolgen als bei alleiniger Desinfektion mit Chlor. Damit kann das Risiko der Bildung von chlorierten Desinfektionsnebenprodukten verringert werden.

Beim Einsatz von Aktivkohle werden keine unerwünschten Nebenprodukte gebildet, allerdings findet auch keine Desinfektion des Rohwassers statt. Außerdem verkürzt der Einsatz von Pulveraktivkohle die Laufzeiten der nachfolgenden Filter, so dass kürzere Rückspülintervalle notwendig sind.

Alle untersuchten Verfahren tragen zur Reduzierung der DOC-Konzentration bei. Die Entfernung von Geosmin mittels Adsorption an Aktivkohle reduzierte den Gesamt-DOC gleichzeitig auf 64 % (Abbildung 26). Bei den oxidativen Verfahren fand keine wesentliche Verringerung des Gesamt-DOC statt, allerdings erfolgte ein sequentieller Abbau, verbunden mit der Erhöhung der niedermolekularen Fraktionen und somit der Bioverfügbarkeit. Dies begünstigt die Wirksamkeit einer anschließenden biologischen Filterstufe, in der zusätzlich zur evtl. erforderlichen Nitritoxidation oder H_2O_2 -Entfernung auch eine schnelle DOC-Entfernung stattfinden kann.

Kriterium 3: Gesetzliche Rahmenbedingungen

Die Beeinträchtigung des Rohwassers durch auftretende Geruchsstoffe ist vorwiegend ein ästhetisches Problem. Die Trinkwasserverordnung schreibt die Einhaltung eines Geruchsschwellenwertes TON von 3 (bei 25 °C) vor, allerdings treten häufig Verbraucherbeschwerden beim Auftreten von Geruchsstoffen auf, auch wenn der TON-Grenzwert noch nicht überschritten wird, deshalb kann bei routinemäßigen Untersuchungen zusätzlich eine qualitative Untersuchung nach DIN EN 1622 durchgeführt werden.

Die Einsatzmöglichkeiten der verschiedenen Verfahren zur Geruchsstoffentfernung in der Trinkwasseraufbereitung werden durch die Liste der Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren gemäß § 11 Trinkwasserverordnung 2001 bestimmt.

Danach dürfen nur Aufbereitungsstoffe zugesetzt werden, die der Entfernung von unerwünschten Stoffen aus dem Rohwasser, der Einhaltung der Anforderungen im Verteilungsnetz oder der Abtötung bzw. Inaktivierung von Krankheitserregern dienen. Dabei gibt es keine weiteren Einschränkungen für den Einsatz von Pulveraktivkohle zur Adsorption, während bei den Oxidations- und Desinfektionsmitteln meist zulässige Zugabemengen und Restkonzentrationen angegeben sind. Wasserstoffperoxid kann zur Oxidation eingesetzt werden und die Höchstkonzentration nach Abschluss der Aufbereitung ist mit 0,1 mg/L festgelegt. Diese Vorgabe macht beim Einsatz von H_2O_2 in Verbindung mit UV-Strahlung zur Geruchsstoffentfernung einen zusätzlichen Aufbereitungsschritt zur Entfernung der H_2O_2 -Restkonzentration notwendig. Ozon kann sowohl zur Oxidation als auch zur Desinfektion eingesetzt werden, dabei sind die Bildung von Trihalogenmethanen und Bromat sowie die mögliche Wiederverkeimung im Verteilungsnetz zu beachten. Die maximale Zugabemenge beträgt 10 mg/L und die Restkonzentration soll unter 0,05 mg/L liegen. Die in den Versuchen zur Geruchsstoffentfernung mittels Ozonung und den Verfahren UV/ O_3 und VUV/ O_3 zugegebenen Ozonkonzentrationen lagen deutlich unter der erlaubten maximalen Zugabemenge und Ozon konnte nach Abschluss der Aufbereitung nicht mehr nachgewiesen werden. Der Grenzwert von Bromat im Trinkwasser von 0,01 mg/L wurde jedoch in einigen Versuchen beim Einsatz höherer Ozonkonzentrationen, die mittels stiller elektrischer Entladung erzeugt wurden, überschritten.

UV-Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 240 – 290 nm ist zur Desinfektion zugelassen, wenn die mikrobizide Mindestbestrahlung von 400 J/m² (bei 254 nm) eingehalten wird. Die UV-Bestrahlung, die für eine Entfernung der Geruchsstoffe mit den UV-basierten erweiterten Oxidationsverfahren notwendig ist, liegt deutlich über 400 J/m² und garantiert eine Desinfektion des Wassers. Der Einsatz von VUV-Bestrahlung ist aufgrund der Einschränkung des Wellenlängenbereiches in der Trinkwasseraufbereitung nicht zulässig. Gründe für diese Einschränkung sind die geringe mikrobizide Wirkung der VUV-Bestrahlung sowie die Umsetzung von Nitrat zu Nitrit. Für Nitrit gilt ein Grenzwert von 0,5 mg/L und am Ausgang des Wasserwerks darf die Konzentration 0,1 mg/L Nitrit nicht überschritten werden. Zudem ist auch bei der UV-Desinfektion keine Aufrechterhaltung der Desinfektionskapazität im Leitungsnetz gegeben. Für die Auswahl und Optimierung eines Desinfektionsverfahrens bzw. Sekundärdesinfektionsmittels ist die Einhaltung folgender mikrobiologischer Grenzwerte von Bedeutung: *E. coli*, coliforme Bakterien, Enterokokken und *Clostridium perfringens* (einschließlich Sporen) dürfen in 100 mL Wasserprobe nicht nachweisbar sein.

Zusammenfassung

Allgemein ist bei der Aufbereitung geruchsstoffhaltiger Wässer aus Talsperren zu beachten, dass 2-MIB sowohl mittels Adsorption als auch mittels Oxidation schwerer zu entfernen ist als Geosmin. Beim Auftreten von 2-MIB in gleichen oder höheren Konzentrationen wie Geosmin muss folglich die Aktivkohledosierung oder das erweiterte Oxidationsverfahren auf die Entfernung von 2-MIB ausgerichtet werden. Die Zusammenstellung der Vor- und Nachteile der untersuchten Verfahren verdeutlichen, dass die Adsorption an Pulveraktivkohle ein gut geeignetes Verfahren zur Entfernung der Geruchsstoffe ist, da es saisonal einsetzbar ist, sich gut in den Wasseraufbereitungsprozess integrieren lässt und die Geruchsstoffe effektiv und kostengünstig entfernt. Die untersuchten (photo)-oxidativen Verfahren können aufgrund hoher Kosten und der Bildung unerwünschter Nebenprodukte kaum mit der bis häufig eingesetzten Adsorption konkurrieren. Die Kombination VUV/O₃ mit interner Ozongenerierung wird unter den oxidativen Verfahren als am konkurrenzfähigsten eingeschätzt, weil in diesem Verfahren (bei Optimierung des Reaktorsystems) die Geruchsstoffentfernung und gleichzeitige Desinfektion mit vergleichsweise geringen Aufbereitungskosten erreicht und die Bildung unerwünschter Nebenprodukte verhindert wird. Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass die Kombination von VUV-Bestrahlung und Ozon mit interner Ozongenerierung, auch zur Aufbereitung von Trinkwasser eingesetzt werden kann, obwohl dieses Verfahren bisher nicht zugelassen ist. Neben der photooxidativen Entfernung biogener Geruchsstoffe in der Trinkwasseraufbereitung bieten sich das neuartige UV-System mit interner Ozongenerierung zahlreiche weitere Einsatzmöglichkeiten.

6. Literatur

- Abegglen, C. (2009):** Spurenstoffe eliminieren: Kläranlagentechnik, *Eawag News* 67, 25-27.
- Acero, J. L., Haderlein, S. B., Schmidt, T. C., Suter, M. J.-F., von Gunten, U. (2001):** MTBE oxidation by conventional ozonation and the combination ozone/hydrogen peroxide: Efficiency of the processes and bromate formation, *Environ. Sci. Technol.* 35, 4252-4259.
- Acero, J. L., Benitez, F. J., Real, F. J., Maya, C. (2003):** Oxidation of acetamide herbicides in natural waters by ozone and by the combination of ozone/hydrogen peroxide: Kinetic study and process modeling, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42, 5762-5769.
- Alt, K., Mauritz, A. (2010):** Projekt zur Teilstrombehandlung mit Pulveraktivkohle im Klärwerk Mannheim, *Korrespondenz Abwasser, Abfall* 57(2), 161-166.
- Andreozzi, R., Caprio, V., Insola, A., Marotta, R. (1999):** Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today* 53, 51-59.
- Andreozzi, R., Marotta, R., Paxéus, N. (2003):** Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere* 50(10), 1319-1330.
- Arthur, C. L., Pawliszyn, J. (1990):** Solid phase microextraction with thermal desorption using fused silica optical fibers, *Anal. Chem.* 62, 2145-2148.
- Aruoma, O. I., Halliwell, B. (1988):** The iron-binding and hydroxyl radical scavenging action of anti-inflammatory drugs, *Xenobiotica* 18(4), 459-470.
- Atasi, K. Z., Chen, T., Huddleston, J. I., Young, C. C., Suffet, I. H. (1999):** Factor screening for ozonating the taste- and odor-causing compounds in source water at Detroit, USA, *Water Sci. Technol.* 40(6), 115-122.
- Bagheri, H., Salemi, A. (2006):** Headspace solvent microextraction as a simple and highly sensitive sample pretreatment technique for ultra trace determination of geosmin in aquatic media, *J. Sep. Sci.* 29, 57-65.
- Baker, F. S., Miller, C. E., Repik, A. J., Tolles, E. D. (2000):** Activated carbon, in: Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, John Wiley & Sons.
- Baldauf, G. (2004):** Entfernung organischer Stoffe – Praxis Teil I, in: DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6: Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Oldenburg Industrieverlag.
- Bamuza-Pemu, E. E., Chirwa, E. M. N. (2010):** Photocatalytic degradation of taste and odour causing compounds in natural water sources, *Chemical Engineering Transactions* 23, 387-392.
- Bamuza-Pemu, E. E., Chirwa, E. M. N. (2011):** Photocatalytic degradation of geosmin: Intermediates and degradation pathway analysis, *Chemical Engineering Transactions* 24, 91-96.
- Behnajady, M. A., Modirshahla, N. (2006):** Evaluation of electrical energy per order (E_{EO}) with kinetic modeling on photooxidative degradation of C. I. Acid Orange 7 in a tubular continuous-flow photoreactor, *Ind. Eng. Chem. Res.* 45, 553-557.

- Benitez, F. J., Acero, J. L., Real, F. J., Maya, C. (2004):** Modeling of photooxidation of acetamide herbicides in natural waters by UV radiation and the combinations UV/H₂O₂ and UV/O₃, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 79, 987-997.
- Bergmann, H., Rollin, J. (2007):** Product and by-product formation in laboratory studies on disinfection electrolysis of water using boron-doped diamond anodes, *Catal. Today* 124(3-4), 198-203.
- Bolton, J. R., Cater, S. R. (1994):** Homogenous photodegradation of pollutants in contaminated water: An introduction, In: Helz, G. R., Zeep, R. G., Crosby, D. G. (Editoren): *Aquatic and Surface Photochemistry*, Lewis Publishers.
- Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A. (1996):** Figures-of-merit for the technical development and application of advanced oxidation processes, Technical Report, IUPAC Photochemistry Commission.
- Bolton J. R., Stefan, M. I. (2002):** Fundamental photochemical approach to the concepts of fluence (UV dose) and electrical energy efficiency in photochemical degradation reactions, *Res. Chem. Intermed.* 28(7-9), 857-870.
- Bolton, J. R., Denkewicz, R. (2007):** Synergistic disinfection of drinking water using ultraviolet and ozone co-generated from the same UV lamp, World Water Congress on Ozone and Ultraviolet Technologies, Los Angeles, California, USA.
- Bond, T, Goslan, E. H., Jefferson, B., Roddick, F., Fan, L., Parsons, S. A. (2009):** Chemical and biological oxidation of NOM surrogates and effect on HAA formation, *Water Res.* 43, 2615-2622.
- Börnigk, H., Ludwig, F., Rodet, V., Ziegert, K.; Röske, I., Worch, E. (2004):** Untersuchungen zum Vorkommen von Geruchsstoffen in Trinkwassertalsperren, Tagungsband der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bad Saarow.
- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N. (2006):** Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation, *Chemosphere* 63, 1130-1141.
- Braun, A. M., Jakob, L., Oliveros, E., Oller do Nascimento, C. A. (1993):** Up-scaling photochemical reactions, in: Volman, D., Hammond, G. S., Neckers, D. C. (Editoren), *Advances in Photochemistry*, Wiley-VCH.
- Braun, A. M., Pintori, I. G., Popp, H.-P., Wakahata, Y., Wörner, M. (2004):** Technical development of UV-C- and VUV-photochemically induced oxidative degradation processes, *Water Sci. Technol.* 49(4), 235-240.
- Bruce, D., Westerhoff, P., Brawley-Chesworth, A. (2002):** Removal of 2-methylisoborneol and geosmin in surface water treatment plants in Arizona. *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 51(4), 183-197.
- Bruchet, A., Duget, J. P., Suffet, I. H. (2004):** Role of oxidants and disinfectants on the removal, masking and generation of tastes and odours, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 33-41.
- Bruchet, A., Lainé, J. M. (2005):** Efficiency of membrane processes for taste and odor removal, *Water Sci. Technol.* 51(6-7), 257-265.

- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N., Drikas, M. (2004):** Enhanced biodegradability of UV and VUV pre-treated natural organic matter, *Water Sci. Technol. Water Supply* 4(4), 103–111.
- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N., Drikas, M. (2005):** Fractionation of UV and VUV pre-treated natural organic matter from drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 39, 4647-4654.
- Buchanan, W., Roddick, F., Porter, N. (2006):** Formation of hazardous by-products resulting from the irradiation of natural organic matter: Comparison between UV and VUV irradiation, *Chemosphere* 63, 1130–1141.
- Burwig, G., Worch, E. Sontheimer, H. (1995):** A new method to calculate the adsorption behaviour of organic trace compounds in mixtures (Eine neue Methode zur Berechnung des Adsorptionsverhaltens von organischen Spurenstoffen in Gemischen), *Vom Wasser* 84, 237-249.
- Chan, Y. Y., Killick, E. G. (1995):** The effect of salinity, light and temperature in a disposal environment on the recovery of E. coli following exposure to ultraviolet radiation, *Water Res.* 29(5), 1373-1377.
- Chen, G., Dussert, B., Suffet, I. (1997):** Evaluation of granular activated carbons for removal of methylisoborneol to below odor threshold concentration in drinking water, *Water Res.* 31(5), 1155–1163.
- Chorus, I., Bartram, J. (1999):** Toxic cyanobacteria in water: a guide to public health significance, monitoring and management, Spon Press.
- Chudyk, W. A., Snoeyink, V. L., Beckmann, D., Temperly, T. J. (1979):** Activated carbon versus resin adsorption of 2-Methylisoborneol and chloroform, *J. Am. Water Works Assn.* 71(9), 529-538.
- Collivignarelli, C., Sorlini, S. (2004):** AOPs with ozone and UV radiation in drinking water: contaminants removal and effects on disinfection byproducts formation, *Water Sci. Technol.* 49(4), 51-56.
- Cook, D., Newcombe, G., Sztajn bok, P. (2001):** The application of powdered activated carbon for MIB und geosmin removal: Predicting PAC doses in four raw waters, *Water Res.* 35(5), 1325-1333.
- Cortasis, E., Bruchet, A., Mallevalle, J., Bursill, D. B. (1995):** The identification of odorous metabolites produced from algal monocultures, *Wat. Sci. Tech.* 31(11), 251-258.
- Crozes, G., Hagstrom, J., Suffet, I. H., Young, C. (1999):** Bench-scale evaluation of adsorptive processes for taste and odors control using rapid small-scale column tests and flavour profile analysis, *Water Sci. Technol.* 40(6), 39-44.
- Davies, J.-M., Roxborough, M., Mazumder, A. (2004):** Origins and implications of drinking water odours in lakes and reservoirs of British Columbia, Canada, *Water Res.* 38, 1900–1910.
- DeWalle, F. B., Chian, E. S. K., Small, E. M. (1977):** Organic matter removal by powdered activated carbon added to activated sludge, *Journal Water Pollution Control Federation* 49(4), 593-599.
- Dohan, J. M., Masschelein, W. J. (1987):** The photochemical generation of ozone: Present state-of-the-art, *Ozone Sci. Eng.* 9, 315-334.

- Drikas, M., Dixon, M., Morran, J. (2009):** Removal of MIB and geosmin using granular activated carbon with and without MIEEX pre-treatment, *Water Res.* 43(20), 5151–5159.
- DREWAG Stadtwerke Dresden GmbH:** WW Coschütz Reinwasser – Statistische Auswertung der Analysendaten 2011 (www.drewag.de/media/pdf/de/reinwasser_coschuetz.pdf, Stand: 26.01.2012).
- Echigo, S., Kosaka, K., Yamada, H., Matsui, S., Shishida, K. (1999):** The effect of water quality characteristics on the performance of the ozone/vacuum ultraviolet process, *Proceedings of JSCE (Japan Society of Civil Engineers)* 615, 51-59.
- Elhadi, S. L. N., Huck, P. M., Slawson, R. M. (2004):** Removal of geosmin and 2-methylisoborneol by biological filtration, *Water Sci. Technol.* 49(9), 273–280.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U. (1999):** Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. The R_{ct} concept, *Ozone Sci. Eng.* 21, 239-260.
- Elovitz, M. S., von Gunten, U., Kaiser, H.-P. (2000):** Hydroxyl radical/ozone ratios during ozonation processes. II. The effect of temperature, pH, alkalinity, and DOM properties, *Ozone Sci. Eng.* 22, 123-150.
- Engel, C. (2008):** Entfernung algenbürtiger Geruchsstoffe aus Talsperrenwässern durch Adsorption an Pulveraktivkohle, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden. **EPA Guidance Manual (1999):** Alternative disinfectants and oxidants, U. S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Eurostat, Statistisches Amt der Europäischen Union, Luxemburg:** Preise für elektrische Energie (in €/kWh) für Industrieabnehmer, Deutschland, Daten von 2011, aus Datenbank: <http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/energy/data/database>.
- Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L., Aieta, E. M. (1990):** Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products, and microorganisms, *J. Am. Water Works Assn.* 82(4), 181-191.
- FIGAWA (2008):** UV-Desinfektion in der Wasserbehandlung, Technische Mitteilung 01/08, figawa-Arbeitskreis „UV-Wasserbehandlung“.
- Gerber, N. N., Lechevalier, H. A. (1965):** Geosmin, an earthy-smelling substance isolated from actinomycetes, *Appl. Microbiol.* 13(6), 935-938.
- Glaze, W. H., Schep, R., Chauncey, W., Ruth, E. C., Zarnoch, J. J.; Aieta, E., Tate, C. H., McGuire, M. J. (1990):** Evaluating oxidants for the removal of model taste and odor compounds from a municipal water supply, *J. Am. Water Works Assn.* 82(5), 79-84.
- Glaze, W. H., Lay, Y., Kang, J.-W. (1995):** Advanced oxidation processes. A kinetic model for the oxidation of 1,2-dibromo-3-chloropropane in water by the combination of hydrogen peroxide and UV radiation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2314-2323.
- Gilbert, E. (2004):** Chemische Oxidation, in: DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6: Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Oldenburg Industrieverlag.
- Gillogly, T. E. T., Snoeyink, V. L., Newcombe, G.; Elarde, J. R. (1999):** A simplified method to determine the powdered activated carbon dose required to remove methylisoborneol, *Water Sci. Technol.* 40(6), 59-64.
- Gonzalez, M. C., Braun, A. M. (1995):** VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite, *Res. Chem. Intermed.* 21(8/9), 837-859.

- Gonzalez, M. C., Braun, A. M. (1996):** Vacuum-UV photolysis of aqueous solutions of nitrate: effect of organic matter I. Phenol, *J. Photochem. Photobiol., A* 93, 7-19.
- Gonzalez, M. G., Oliveros, E., Wörner, M., Braun, A. M. (2004):** Vacuum-ultraviolet photolysis of aqueous reaction systems, *J. Photochem. Photobiol., C* 5, 225–246.
- Grohmann, A. (2002):** Desinfektion von Trinkwasser, in: Höll, K.: Wasser – Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, De Gruyter.
- Haag, W. R., Hoigné, J. (1985):** Photo-sensitized oxidation in natural water via •OH radicals, *Chemosphere* 14(11/12), 1659-1671.
- Haist-Gulde, B., Baldauf, G., Brauch, H.-J. (1995):** Removal of organic micropollutants by activated carbon, In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part B: Quality and Treatment of Drinking Water*, Springer-Verlag.
- Han, W., Zhang, P., Zhu, W., Yin, J., Li, L. (2004):** Photocatalysis of p-chlorobenzoic acid in aqueous solution under irradiation of 254nm and 185nm UV light, *Water Res.* 38, 4197–4203.
- Hashem, T. M., Zirlwagen, M., Braun, A. M. (1997):** Simultaneous photochemical generation of ozone in the gas phase and photolysis of aqueous reaction systems using one VUV light source, *Water Sci. Technol.* 35(4), 41-48.
- Hatchard, C. G., Parker, C. A. (1956):** A new sensitive chemical actinometer. II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* 235, 518-536.
- Heit, G., Neuner, A., Saugy, P.-Y., Braun, A. M. (1998):** Vacuum-UV (172 nm) actinometry. The quantum yield of the photolysis of water, *J. Phys. Chem. A* 102, 5551-5561.
- Hepplewhite, C., Newcombe, G., Knappe, D. R. U. (2004):** NOM and MIB, who wins in the competition for activated carbon adsorption sites?, *Water Sci. Technol.* 49(9), 257–265.
- Ho, L., Newcombe, G., Crou, J.-P. (2002):** Influence of the character of NOM on the ozonation of MIB and geosmin, *Water Res.* 36, 511–518.
- Ho, L., Hoefel, D., Bock, F., Saint, C.P., Newcombe, G. (2007):** Biodegradation rates of 2-methylisoborneol (MIB) and geosmin through sand filters and in bioreactors, *Chemosphere* 66, 2210–2218.
- Höckelmann, C., Jüttner, F. (2005):** Off-flavours in water: hydroxyketones and β -ionone derivatives as new odour compounds of freshwater cyanobacteria, *Flavour Fragrance J.* 20, 387–394.
- Hoigné, J., Bader, H., Haag, W. R., Staehelin, J. (1985):** Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds – III. Inorganic compounds and radicals, *Water Res.* 19(8), 993-1004.
- Hoigné, J. (1998):** Chemistry of aqueous ozone and transformation of pollutants by ozonation and advanced oxidation processes. In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 5, Part C: Quality and Treatment of Drinking Water II*, Springer-Verlag.
- Hoyer, O., Kryschi, R., Piecha, I., Mark, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C. (1992):** UV fluence rate determination of the low-pressure mercury arc in the UV disinfection of drinking water, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 41(2), 75-81.

- Hoyer, O. (1998):** Innovative Verfahren bei der Aufbereitung von Talsperrenwässern, *brr Fachmagazin für Wasser und Leistungstiefbau* 49(7), 18-30.
- Hrudey, S. E., Huck, P. M., Mitton, M. J., Kenefick, S. L. (1995):** Evaluation of odour removal by pilot-scale biological treatment process trains during spring runoff in an ice-covered river, *Water Sci. Technol.* 31(11), 195-201.
- Hu, J. Y., Chu, X. N., Quek, P. H., Feng, Y. Y., Tan, X. L. (2005):** Repair and regrowth of *Escherichia coli* after low- and medium-pressure ultraviolet disinfection, *Water Sci. Technol. Water Supply* 5(5), 101-108.
- Huber, S. A., Frimmel, F. H. (1991):** Flow injection analysis of organic and inorganic carbon in the low-ppb range, *Anal. Chem.* 63, 2122-2130.
- Huber, S. A., Frimmel, F. H. (1996):** Gelchromatographie mit Kohlenstoffdetektion (LC-OCD): Ein rasches und aussagekräftiges Verfahren zur Charakterisierung hydrophiler organischer Wasserinhaltsstoffe, *Vom Wasser* 86, 277-290.
- Huber, M. M., Canonica, S., Park, G.-Y., von Gunten, U. (2003):** Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 37, 1016-1024.
- Huber, M. M., Göbel, A., Joss, A., Hermann, N., Löffler, D., McArdell, C., Ried, A., Siegrist, H., Ternes, T. A., von Gunten, U. (2005):** Oxidation of pharmaceuticals during ozonation of municipal wastewater effluents: A pilot study, *Environ. Sci. Technol.* 39, 4290-4299.
- Huber, S. A., Balz, A., Abert, M., Pronk, W. (2011):** Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography - organic carbon detection - organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water Res.* 45, 879-885.
- Huck, P. M., Kenefick, S. L., Hrudey, S. E., Zhang, S. (1995):** Bench-scale determination of the removal of odorous compounds with biological treatment, *Water Sci. Technol.* 31(11), 203-209.
- Imoberdorf, G., Mohseni, M. (2011a):** Degradation of natural organic matter in surface water using vacuum-UV irradiation, *J. Hazard. Mater.* 186, 240-246.
- Imoberdorf, G. E., Mohseni, M. (2011b):** Degradation of pesticides and taste and odour compounds using a flow-through vacuum-UV reactor, IOA IUVA World Congress & Exhibition, Paris, France, 264-270.
- Institut für Wasserwirtschaft, Berlin (Hrsg.) (1986): **Ausgewählte Methoden der Wasseruntersuchung**, Band 1 – Chemische, physikalisch-chemische und physikalische Methoden, VEB Gustav Fischer Verlag.
- ISA & IWW (2008):** Senkung des Anteils organischer Spurenstoffe in der Ruhr durch zusätzliche Behandlungsstufen auf kommunalen Kläranlagen - Gütebetrachtungen und Kostenbetrachtungen, Abschlussbericht an das Ministerium für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz des Landes Nordrhein-Westfalen, (www.lanuv.nrw.de/wasser/abwasser/forschung/pdf/Abschlussbericht_IV-7-042%201%20D%206+7.pdf)
- Izaguirre, G., Hwang, C. J., Krasner, S. W., McGuire, M. J. (1982):** Geosmin and 2-methylisoborneol from cyanobacteria in three water supply systems, *Appl. Environ. Microbiol.*, 43(3), 708-714.

- Jekel, M. (2004):** Anforderungen an Trinkwasser und an die Trinkwasseraufbereitung, in: DVGW Lehr- und Handbuch Wasserversorgung Bd. 6: Wasseraufbereitung – Grundlagen und Verfahren, Oldenburg Industrieverlag.
- Johannsen, K., Worch, E. (1994):** Eine mathematische Methode zur Durchführung von Adsorptionsanalysen, *Acta hydroch. hydrobiol.* 22, 225-230.
- Jung, S. W., Baek, K.-H., Yu, M.-J. (2004):** Treatment of taste and odor material by oxidation and adsorption, *Water Sci. Technol.* 49(9), 289–295.
- Jüttner, F. (1995):** Physiology and biochemistry of odorous compounds from freshwater cyanobacteria and algae, *Water Sci. Technol.* 31(11), 69-78.
- Jüttner, F. (1995a):** Elimination of terpenoid odorous compounds by slow sand and river bank filtration of the Ruhr River, Germany, *Water Sci. Technol.* 31(11), 211-217.
- Jüttner, F. (2002):** Biogene Geruchs- und Geschmacksstoffe, in: Höll, K.: Wasser – Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, De Gruyter.
- Jüttner, F., Watson, S. B. (2007):** Biochemical and ecological control of geosmin and 2-methylisoborneol in source-waters, *Appl. Environ. Microbiol.* 73(14), 4395-4406.
- Klassen, N. V., Marchington, D., McGowan, H. C. E. (1994):** H₂O₂ determination by the I₃⁻ method and by KmnO₄ titration, *Anal. Chem.* 66, 2921-2925.
- Knappe, D. R. U., Matsui, Y., Snoeyink, V. L. (1998):** Predicting the Capacity of Powdered Activated Carbon for Trace Organic Compounds in Natural Waters, *Environ. Sci. Technol.* 31, 1694-1698.
- Kommineni, S., Chowdhury, Z., Kavanaugh, M., Crouè, J.-P. (2008):** MTBE removal using UV/Peroxide oxidation: Pilot study results, design considerations and treatment costs, IWA World water Congress, Wien.
- Korategere, V., Atasi, K., Linden, K., Stefan, M., Suffet, M., Royce, A. (2004):** Evaluation of two advanced oxidation technologies for the removal of organic and organoleptic compounds: A pilot demonstration, Proceedings of the AWWA Annual Conference.
- Koudjonou, B. K., Mueller, M. C., Costentin, E., Racaud, P., Van der Jagt, H., Vilaro, J. S., Hutchison, J. (1995):** Bromate Ion Analysis By Ion Chromatography, *Ozone Science & Engineering* 17, 561-573.
- Kuhn, H. J., Braslavsky, S. E., Schmidt, R. (2004):** Chemical Actinometry, IUPAC Technical Report.
- Kutschera, K., Börnick, H., Worch, E. (2009):** Photoinitiated oxidation of geosmin and 2-methylisoborneol by irradiation with 254 nm and 185 nm UV light, *Water Res.* 43(8), 2224-2232.
- Lawton, L. A., Robertson, P. K. J., Robertson, R. F., Bruce, F. G. (2003):** The destruction of 2-methylisoborneol and Geosmin using titanium dioxide photocatalysis, *Appl. Catal. B-Environ.* 44, 9-13.
- Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M., Krasner, S. W. (1984):** Air stripping of taste and odor compounds from water, *J. Am. Water Works Assn.* 76(3), 83-87.
- Lalezary, S., Pirbazari, M., McGuire, M. J. (1986):** Oxidation of five earthy-musty taste and odor compounds, *J. Am. Water Works Assn.* 78(3), 62-69.

- Lalezary-Craig**, S., Pirbazari, M., Dale, M., Tanaka, T., McGuire, M. (1988): Optimising the removal of geosmin and methylisoborneol by powdered activated carbon, *J. Am. Water Works Assn.* 80(3), 73–80.
- Legrini**, O., Oliveros, E., Braun, A. M. (1993): Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.* 93, 671-698.
- Li**, W., Lu, S., Chen, N., Gu, X., Qiu, Z., Fan, J., Lin, K. (2009): Photo-degradation of clofibric acid by ultraviolet light irradiation at 185nm, *Water Sci. Technol.* 60(11), 2983-2989.
- Linden**, K., Rosenfeldt, E., Johnson, S., Melcher, B. (2002): Direct UV and UV oxidation process for treatment of taste and odor causing compounds in water, *Proceedings – Water Quality Technology Conference*, 511-520.
- Liu**, Y., Ogden, K. (2010): Benefits of high energy UV185nm light to inactivate bacteria, *Water Sci. Technol.* 62(12), 2776-2782.
- Lopez**, J. L., García Einschlag, F. S., González, M., Capparelli, A. L., Oliveros, E., Hashem, T. M., Braun, A. M. (2000): Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol., A* 137, 177–184.
- Ludwig**, F., Kutschera, K., Börnick, H., Dietrich, N., Worch, E., Röske, I. (2010): Das Potential benthischer Cyanobakterien zur Geruchsstofffreisetzung in Trinkwassertalsperren, Tagungsband der Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft, Bayreuth.
- Ludwig**, F. (2012): Charakterisierung von geruchsstoffproduzierenden, benthischen Cyanobakterien, Dissertation, TU Dresden.
- Luňák**, S., Selák, P. (1992): Photoinitiated reactions of hydrogen peroxide in the liquid phase, *J. Photochem. Photobiol., A* 68, 1-33.
- Mack**, J., Bolton, J. R. (1999): Photochemistry of nitrite and nitrate in aqueous solution: a review, *J. Photochem. Photobiol., A* 128, 1–13.
- Mallevalle**, J., Bruchet, A. (1995): Origin and elimination of tastes and odors in water treatment systems, In: Hrubec, J. (Editor): *The Handbook of Environmental Chemistry*, Volume 5, Part B: Quality and Treatment of Drinking Water, Springer-Verlag.
- Mark**, G., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C. J. (1990): The photolysis of potassium peroxodisulfate in aqueous solution in presence of *tert*-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation, *J. Photochem. Photobiol., A* 55, 157-168.
- Mark**, G., Korth, H.-G., Schuchmann, H.-P., von Sonntag, C. (1996): The photochemistry of aqueous nitrate revisited, *J. Photochem. Photobiol., A* 101, 89-103.
- Masschelein**, W. J. (2002): Ultraviolet light in water and wastewater sanitation, Lewis Publishers.
- Matilainen**, A., Sillanpää, M. (2010): Removal of natural organic matter from drinking water by advanced oxidation processes, *Chemosphere* 80, 351–365.
- Matsui**, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T. (2003): Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Res.* 37(18), 4413-4424.
- Mechsner**, K., Fleischmann, T. (1992): Wiederverkeimung des Wassers nach Ultraviolett-desinfektion, *Gas Wasser Abwasser (Schweiz)* 72(11), 807-811.

- Medsker, L. L., Jenkins, D., Thomas, J. F. (1968):** Odourous compounds in natural waters: an earthy-smelling compound associated with blue-green algae and actinomycetes, *Environ. Sci. Technol.* 2(6), 461-464.
- Medsker, L. L., Jenkins, D., Thomas, J. F. (1969):** Odourous compounds in natural waters: 2-Exo-Hydroxy-2-Methylbornane, the major odorous compound produced by several actinomycetes, *Environ. Sci. Technol.* 3(5), 476-477.
- Metzger, S., Kapp, H. (2008):** Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen, Fachtagung des VSA (Verband Schweizer Abwasser- und Gewässerschutzfachleute) vom 28. Oktober 2008.
- Modifi, A. A., Min, J. H., Palencia, L. S. Coffey, B. M., Liang, S., Green, J. F. (2002):** Task 2.1 Advanced oxidation processes and UV photolysis for treatment of drinking water, Report, California Energy Commission Sacramento, California, USA.
- Mouamfon, M. V. N., Li, W., Lu, S., Chen, N., Qiu, Z., Lin, K. (2010):** Photodegradation of Sulfamethoxazole applying UV- and VUV-based processes, *Water Air Soil Pollut.* 218(1-4), 265-274.
- Meunier, L., Canonica, S., von Gunten, U. (2006):** Implications of sequential use of UV and ozone for drinking water quality, *Water Res.* 40, 1864 – 1876.
- Müller, J.-P., Jekel, M. (2001):** Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part I), *Water Sci. Technol.* 44(5), 303-309.
- Müller, J.-P., Gottschalk, C., Jekel, M. (2001):** Comparison of advanced oxidation processes in flow-through pilot plants (Part II), *Water Sci. Technol.* 44(5), 311-315.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Richard, Y. (1991a):** Effect of initial concentration of a SOC in natural water in its adsorption by activated carbon, *J. Am. Water Works Assn.* 83(8), 57-63.
- Najm, I. N., Snoeyink, V. L., Galvin, T., Richard, Y. (1991b):** Control of organic compounds with powdered activated carbon, Report, AWWA Research Foundation and American Water Works Association.
- Nerenberg, R., Rittmann, B. E., Soucie, W. J. (2000):** Ozone/biofiltration for removing MIB and geosmin, *J. Am. Water Works Assn.* 92(12), 85-95.
- Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R. (1997):** Influence of characterised natural organic material on activated carbon adsorption: II. Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-Methylisoborneol, *Water Res.* 31(5), 1065-1073.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C., Knappe, D. R. U. (2002a):** In the (adsorption) competition between NOM and MIB, who is the winner, and why?, *Water Sci. Technol. Water Supply* 2, 59-67.
- Newcombe, G., Morrison, J., Hepplewhite, C. (2002b):** Simultaneous adsorption of MIB and NOM onto activated carbon. I. Characterisation of the system and NOM adsorption. *Carbon* 40, 2135-3146.
- Ohloff, G. (1978):** Progress in the chemistry of organic natural products, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 35, 431-527.
- Oppenländer, T. (Editor) (2003):** Photochemical purification of water and air, Wiley-VCH.

- Osterwald, A. (2009):** Einfluss von gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) auf die Eisen(II)-Oxidation bei der Grundwasseraufbereitung, Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg.
- Packer, J. L., Werner, J. J., Latch, D. E., McNeill, K., Arnold, W. A. (2003):** Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibrac acid, and ibuprofen, *Aquat. Sci.* 65, 342–351.
- Paradis, N., Gray, S., Andrews, S., Hofmann, R. (2005):** Mitigation of geosmin and 2-methylisoborneol (MIB) compounds by UV/H₂O₂ advanced oxidation: optimization of treatment conditions, Off flavour symposium 2005.
- Parsons, S. (Editor) (2004):** Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, IWA Publishing.
- Park, G., Yu, M., Koo, J.-Y., Joe, W. H. (2006):** Oxidation of geosmin and MIB in water using O₃/H₂O₂: kinetic evaluation, *Water Sci. Technol. Water Supply* 6(2), 63–69.
- Pereira, V. J., Weinberg, H. S., Linden, K. G., Singer, P. C. (2007):** UV degradation kinetics and modeling of pharmaceutical compounds in laboratory grade and surface water via direct and indirect photolysis at 254 nm, *Environ. Sci. Technol.* 41, 1682-1688.
- Peter, A., von Gunter, U. (2007):** Oxidation kinetics of selected taste and odor compounds during ozonation of drinking water, *Environ. Sci. Technol.* 41, 626-631.
- Peter, A. (2008):** Taste and odor in drinking water: Sources and mitigation strategies, Dissertation, Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Pirbazari, M., Ravindran, V., Badriyha, B. N., Craig, S., McGuire, M. J. (1993):** GAC adsorber design protocol for the removal of off-flavors, *Water. Res.* 27(7), 1153-1166.
- Prause, S. (2008):** Analytische Bestimmung von β -Ionon und Untersuchungen zur Entfernung mittels AOP-Verfahren, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden.
- Qi, S., Schideman, L., Mariñas, B. J., Snoeyink, V. L., Campos, C. (2007):** Simplification of the IAST for activated carbon adsorption of trace organic compounds from natural water, *Water Res.* 41(2), 440-448.
- Rabolt, B. (1998):** Untersuchungen zur konkurrierenden Adsorption von Mikroverunreinigungen und natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen, Dissertation, Technische Universität Dresden.
- Rahn, R. O. (1993):** Use of potassium iodide as a chemical actinometer, *J. Photochem. Photobiol.* 58, 874–880.
- Ratpukdi, T. (2009):** Removal of natural organic matter (NOM) by ozone and ultraviolet based advanced oxidation processes: Development of NOM fractionation technique, process performances, and bromate formation, Dissertation, North Dakota State University.
- Ratpukdi, T., Siripattanakul, S., Khan, E. (2010):** Mineralization and biodegradability enhancement of natural organic matter by ozone-VUV in comparison with ozone, VUV, ozone-UV, and UV: Effects of pH and ozone dose, *Water Res.* 44, 3531-3543.
- Ratpukdi, T., Casey, F., DeSutter, T., Khan, E. (2011):** Bromate formation by ozone-VUV in comparison with ozone and ozone-UV: Effects of pH, ozone dose, and VUV power, *J. Environ. Eng.* 137(3), 187-195.

- Ridal**, J., Brownlee, B., McKenna, G., Levac, N. (2001): Removal of taste and odour compounds by conventional granular activated carbon filtration. *Water Qual. Res. J. Can.* 36(1), 43-54.
- Rosenfeldt**, E. J., Linden, K. G. (2004): Degradation of endocrine disrupting chemicals bisphenol A, ethinyl estradiol, and estradiol during UV photolysis and advanced oxidation processes, *Environ. Sci. Technol.* 38, 5476-5483.
- Rosenfeldt**, E. J., Melcher, B., Linden, K. G. (2005): UV and UV/H₂O₂ treatment of methylisoborneol (MIB) and geosmin in water, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 54(7), 423-434.
- Rosenfeldt**, E. J., Linden, K. G., Canonica, S., von Gunten, U. (2006): Comparison of the efficiency of •OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂, *Water Res.* 40, 3695-3704.
- Rosenfeldt**, E. J., Linden, K. G. (2007): The R_{OH,UV} concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters, *Environ. Sci. Technol.* 41(7), 2548-2553.
- Rosenfeldt**, E. J., Chen, P. J., Kullman, S., Linden, K. G. (2007): Destruction of estrogenic activity in water using UV advanced oxidation, *Sci. Total Environ.* 377, 105-113.
- Royce**, A., Stefan, M., Williamson, C., Festger, A. (2005): Application of UV and UV/H₂O₂ for simultaneous UV disinfection and advanced oxidation of taste and odour compounds in drinking water, Off flavour symposium 2005.
- Russi**, H., Kotzias, D., Korte, F. (1982): Photoinduzierte Hydroxylierungsreaktionen organischer Chemikalien in natürlichen Gewässern – Nitrate als potentielle OH-Radikalquellen, *Chemosphere* 11(10), 1041-1048.
- Sarathy**, S. R., Mohseni, M. (2006): An overview of UV-based advanced oxidation processes for drinking water treatment, *IUVA News* 8(2), 16-27.
- Schlegel**, H. G., Fuchs, G. (Hrsg.) (2007): Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag.
- Schlett**, C. (2002): Chemische Wasseranalyse – Geruch und Geschmack, in: Höll, K.: Wasser – Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung, De Gruyter.
- Schnabel**, K.-O., Belitz, H.-D., von Ranson, C. (1988): Untersuchungen zur Struktur-Aktivitäts-Beziehung bei Geruchsstoffen, 1. Mitteilung: Wahrnehmungsschwellenwerte und Geruchsqualitäten von gesättigten aliphatischen und alicyclischen Verbindungen mit Sauerstoff-Funktion, *Z. Lebensm. Unters. Forsch.* 187(3), 215-223.
- Sona**, M., Baus, C., Brauch, H.-J. (2006): UV Irradiation versus combined UV / Hydrogen Peroxide and UV / Ozone Treatment for the Removal of Persistent Organic Pollutants from Water. International Conference Ozone and UV, April 3rd 2006.
- Song**, W., O`Shea, K. E. (2007): Ultrasonically induced degradation of 2-methylisoborneol and Geosmin, *Water Res.* 41, 2672-2678.
- Sontheimer**, H., Frick, B. R., Fettig, J., Hörner, G., Hubele, C., Zimmer, G. (1985): Adsorptionsverfahren zur Wasserreinigung, DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe, Karlsruhe.
- Sontheimer**, H., Crittenden, J. C., Summers, R. S. (1988): Activated Carbon for Water Treatment, DVGW-Forschungsstelle, Engler-Bunte-Institut, Universität Karlsruhe.

- Safferman, R. S., Rosen, A. A., Mashni, C. I., Morris, M. E. (1967):** Earthy-smelling substance from a blue-green alga, *Environ. Sci. Technol.* 1(5), 429-430.
- Srinivasan, R., Sorial, G. A. (2011):** Treatment of taste and odor causing compounds 2-methyl isoborneol and geosmin in drinking water: A critical review, *J. Environ. Sci.* 23(1), 1-13.
- Stachel, B., Gabel, B. Lahl, U., Zeschmar, B. (1984):** Die Desinfektion von Trinkwasser – ein kritischer Überblick, *Acta hydrochim. et hydrobiol.* 12(5), 499-519.
- Stalder, K., Klosterkötter, W. (1976):** Untersuchungen zur Wiederverkeimung von Trinkwasser nach Ozonbehandlung, *Zentralbl. Bakteriol. Orig. B* 161, 474-481.
- Sterkele, B., Gujer, W. (2009):** Einsatz von Pulveraktivkohle zur Elimination von Mikroverunreinigungen aus dem Abwasser, 2. Zwischenbericht, (http://www.eawag.ch/forschung/eng/schwerpunkte/abwasser/strategie_micropoll/pak_eawag/zwischenbericht2_bafu.pdf).
- Suffet, I. H., Mallevalle, J., Kawczynski, E. (1995):** Advances in taste-and-odor treatment and control, AWWA Research Foundation, Lyonnais des eaux (Research Center France).
- Suffet, I. H., Khiari, D., Bruchet, A. (1999):** The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol, *Water Sci. Technol.* 40(6), 1-13.
- Suffet, I. H., Schweitzer, L., Khiari, D. (2004):** Olfactory and chemical analysis of taste and odor episodes in drinking water supplies, *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 3, 3-13.
- Suffet, I. H., Burlingame, G., Mackey, E. (2008):** Controlling taste and odor events for the city of Philadelphia, USA: A case study, *Water Sci. Technol. Water Supply* 8(2), 135-141.
- Tabachek, J. L., Yurkowski, M. (1976):** Isolation and identification of blue-green algae producing muddy odor metabolites, geosmin, and 2-methylisoborneol, in saline lakes in Manitoba, *J. Fish. Res. Board Can.* 33, 25-35.
- Tarquin, A., Lair, S., Rittman, D., Rico, F. (2002):** Geosmin removal by powdered activated carbon and ozone, *El Paso Water Utilities Report*.
- Thomson, J., Roddick, F., Drikas, M. (2002):** Natural organic matter removal by enhanced photooxidation using low pressure mercury vapour lamps, *Water Sci. Technol. Water Supply* 2(5-6), 435-443.
- Thomson, J., Roddick, F. A., Drikas, M. (2004):** Vacuum ultraviolet irradiation for natural organic matter removal, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 53(4), 193-206.
- Trinkwasserverordnung (TrinkwV) –** Verordnung über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (Fassung vom 21.05.2001).
- Tojan Technologies,** Produktinformationen TrojanUVSwift™ECT for seasonal taste & odor (www.trojanuv.com/resources/trojanuv/casestudies//ECT_T_O_Application_Brief.pdf).
- UVOX-250 CRU System,** Produktinformation von Wapure International (www.uvox.de).
- Von Gunten, U. (2003a):** Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation, *Water Res.* 37, 1443-1467.
- Von Gunten, U. (2003b):** Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine, *Water Res.* 37, 1469-1487.

- Von Sonntag, C., Mark, G., Mertens, R., Schuchmann, M. N., Schuchmann, H.P. (1993):** UV radiation and/or oxidants in water pollution control, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 42(4), 201-211.
- Wang, D., Oppenländer, T., El-Din, M. G., Bolton, J. R. (2010):** Comparison of the disinfection effects of Vacuum-UV (VUV) and UV light on *Bacillus subtilis* spores in aqueous suspensions at 172, 222 and 254 nm, *Photochem. Photobiol.* 86, 176–181.
- Watson, S. B. (1999):** Outbreaks of taste/odour causing algal species: theoretical, mechanistic and applied approaches, Dissertation, University of Calgary.
- Watson, S. B., Brownlee, B., Satchwill, T., Hargesheimer, E. E. (2000):** Quantitative analysis of trace levels of geosmin and MIB in source and drinking water using headspace SPME, *Water Res.* 34(10), 2818-2828.
- Watson, S. B. (2003):** Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity, *Phycologia* 42(4), 332-350.
- Watson, S. B. (2004):** Aquatic taste and odor: A primary signal of drinking-water integrity, *J. Toxicol. Environ. Health Part A*, 67, 1779–1795.
- Weeks, J. L., Meaburn, G. M. A. C., Gordon, S. (1963):** Absorption coefficients of liquid water and aqueous solutions in the far ultraviolet, *Radiat. Res.* 19, 559-567.
- Westerhoff, P., Rodriguez-Hernandez, M., Baker, L., Sommerfeld, M. (2005):** Seasonal occurrence and degradation of 2-methylisoborneol in water supply reservoirs, *Water Res.* 39, 4899–4912.
- Westerhoff, P., Nalinakumari, B., Pei, P. (2006):** Kinetics of MIB and geosmin oxidation during ozonation, *Ozone Sci. Eng.* 28(5), 277-286.
- Worch, E. (2007):** Modelling of competitive adsorption of NOM and micropollutants: Where are we today (Modellierung der Gemischadsorption von NOM und Spurenstoffen: Wo stehen wir heute?), *Vom Wasser* 105(3), 11-18.
- Worch, E. (2010):** Competitive adsorption of micropollutants and NOM: a comparative study of different model approaches, *J. Water Supply Res. Technol. AQUA* 59(5), 285-297.
- Wnorowski, A. U. (1992):** Tastes and odors in the aquatic environment: A review, *Water S. A.* 18(3), 203-214.
- Wuhrmann, K. (1957):** Ergebnisse neuerer Arbeiten über verschiedene Verfahren zur Desinfektion des Wassers, *Aquat. Sci.* 19(1), 108-134.
- Zepp, R. G., Hoigné, J., Bader, H. (1987):** Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water, *Environ. Sci. Technol.* 21, 443-450.
- Ziegert, K. (2004):** Mikrobiell produzierte Geruchsstoffe – Untersuchungen zum Auftreten in Talsperren und zum Verhalten bei der Aufbereitung, Diplomarbeit, Technische Universität Dresden.

Normen, Schutzrechte etc.:

ATV Merkblatt M 205 (1998): Desinfektion von biologisch gereinigtem Abwasser, Abwasser, Abfall, Gewässerschutz.

DVGW-Arbeitsblatt W 294 (2006): UV-Geräte zur Desinfektion in der Wasserversorgung.

Norm **DIN EN 1484** (1997): Wasseranalytik - Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC).

Norm **DIN EN 1622** (2006): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung des Geruchsschwellenwerts (TON) und des Geschmacksschwellenwerts (TFN).

Norm **DIN 2000** (2000): Zentrale Trinkwasserversorgung - Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Versorgungsanlagen - Technische Regel des DVGW.

Norm **DIN 2001** (2007): Trinkwasserversorgung aus Kleinanlagen und nicht ortsfesten Anlagen - Teil 1: Kleinanlagen - Leitsätze für Anforderungen an Trinkwasser, Planung, Bau, Betrieb und Instandhaltung der Anlagen; Technische Regel des DVGW.

Norm **DIN EN ISO 8199** (2008): Wasserbeschaffenheit - Allgemeine Anleitung zur Zählung von Mikroorganismen durch Kulturverfahren.

Norm **DIN EN ISO 9308-3** (1999): Wasserbeschaffenheit - Nachweis und Zählung von *Escherichia coli* und coliformen Bakterien in Oberflächenwasser und Abwasser - Teil 3: Miniaturisiertes Verfahren durch Animpfen in Flüssigmedium (MPN-Verfahren).

Norm **DIN EN ISO 10304-1** (2009): Wasserbeschaffenheit - Bestimmung von gelösten Anionen mittels Flüssigkeits-Ionenchromatographie - Teil 1: Bestimmung von Bromid, Chlorid, Fluorid, Nitrat, Nitrit, Phosphat und Sulfat.

Norm **DIN EN ISO 10304-4** (1999): Bestimmung von gelösten Anionen mittels Ionenchromatographie - Teil 4: Bestimmung von Chlorat, Chlorid und Chlorit in gering belastetem Wasser.

Norm **DIN 19627** (1993): Ozonerzeugungsanlagen zur Wasseraufbereitung.

Norm **DIN 19643** (Entwurf, 2011): Aufbereitung von Schwimm- und Badebeckenwasser.

Norm **DIN 38404-3** (2005): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Physikalische und physikalisch-chemische Kenngrößen (Gruppe C) - Teil 3: Bestimmung der Absorption im Bereich der UV-Strahlung, Spektraler Absorptionskoeffizient.

Norm **DIN 38408-3** (1993): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Gasförmige Bestandteile (Gruppe G) - Teil 3: Bestimmung von Ozon.

Norm **DIN 38409-7** (2005): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung - Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H) - Teil 7: Bestimmung der Säure- und Basekapazität.

Norm **DIN 38409-15** (1987): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H); Bestimmung von Wasserstoffperoxid (Hydrogenperoxid) und seinen Addukten.

Norm **DIN 66135-4** (2004): Partikelmesstechnik - Mikroporenanalyse mittels Gasadsorption - Teil 4: Bestimmung der Porenverteilung nach Horvath-Kawazoe und Saito-Foley.

Norm **ÖNORM M 5873-1**: Anlagen zur Desinfektion von Wasser mittels Ultraviolett-Strahlen, Anforderungen und Prüfung, Teil 1: Anlagen mit Quecksilber-Niederdruckstrahlern, 2001.

Schutzrecht **US 2008/0142452 A1**: Apparatus and method for preventing biological regrowth in water. Veröffentlicht am 19.06.2008, Erfinder: Denkewicz, R, Engelhard, R., Martin, R.

Schutzrecht **EP 1394118 A1**: Verfahren und Vorrichtung zur UV-Bestrahlung von Flüssigkeiten. Veröffentlicht am 3.03.2004, Anmelder: Umex GmbH Dresden, Technische Universität Dresden, Erfinder: Johné, S., Meyer, A., Herrmann, H., Börnick, H.

Abkürzungen und Symbole

α	1/cm	(dekadischer) Absorptionskoeffizient
A	m ²	Fläche
A_1		Kenngroße des Modellansatzes nach Qi et al. [2007]
A_{10}	-	(dekadische) Absorption
AOP		Advanced Oxidation Process
AWWA		American Waterworks Association
BAC		biologische Aktivkohle
c	g/L, mol/L	Konzentration
d	m	Durchmesser
DEV		Deutsches Einheitsverfahren
DIN		Deutsches Institut für Normung
DNA		Deoxyribonucleic acid
DOC		Dissolved Organic Carbon
DVB/CAR/PDMS		Divinylbenzen/Carboxen/Polydimethylsiloxan
DVGW		Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches
E	W/m ²	Bestrahlungsstärke
ϵ	L/(mol·cm)	molarer (dekadischer) Absorptionskoeffizient
EE/O	kWh/m ³	Electrical energy per order
EBC		Equivalent Background Compound
EPA		Environmental Protection Agency
ϕ	-	Quantenausbeute, Quanteneffizienz
GAC		granulierte Aktivkohle
GC		Gaschromatographie
H	J/m ²	Bestrahlung
h	J·s	Planck'sches Wirkungsquantum, $h = 6,62606957 \cdot 10^{-34}$ J·s
HAA		haloacetic acid, halogenierte Essigsäuren
IAST		Ideal Adsorbed Solution Theory
IBMP		2-Isobutyl-3-methoxypyrazin
IPMP		2-Isopropyl-3-methoxypyrazin
K	(mg C/g)/(mg C/L) ⁿ (mmol/g)/(mmol/L) ⁿ	FREUNDLICH-Koeffizient
k	1/s, m ² /J, L/(mol·s)	Geschwindigkeitskonstante, Reaktionskonstante
KbE		koloniebildende Einheiten
l	m	Schichtdicke
λ	nm	Wellenlänge
LC		Liquid Chromatography
LLE		Liquid-liquid-extraction
LW		Leitungswasser
M		micropollutant, Spurenstoff
m_A	g	Adsorbensmasse
MeOH		Methanol

2-MIB		2-Methylisoborneol
MPN		most probable number
MS		Massenspektrometrie
MTBE		Methyl-tertiär-butylether
<i>n</i>	-	FREUNDLICH-Exponent
<i>N</i>	1/L	Keimzahl
<i>v</i>	1/s	Frequenz
<i>v</i>	m ² /s	kinematische Viskosität
NN		Normalnull
NOM		Natural Organic Matter
NPOC		Non-purgable Organic Carbon
OCD		Organic Carbon Detection
<i>P</i>	W	Leistung
PAC		Powdered Activated Carbon
<i>p</i> -CBA		<i>para</i> -Chlorbenzoesäure
<i>q</i>	mg C/g, mmol/g	Beladung
<i>Q</i>	m ³ /s, L/h	Durchfluss
<i>r</i>	m	Radius
<i>Re</i>	-	REYNOLDS-Zahl
RW		Reinstwasser
SAK	1/m	Spektraler Adsorptionskoeffizient
SIM		Single Ion Monitoring
SPME		Solid Phase Microextraction
SSAK	L/(mg · m)	Spezifischer Spektraler Adsorptionskoeffizient
<i>t</i>	s	Zeit
<i>T</i>	%	Transmission
TCA		Trichloranisol
TFN		Threshold Flavour Number
THM		Trihalogenmethane
TON		Threshold Odour Number
TrinkwV		Trinkwasserverordnung
TS		Talsperre
TTC		Triphenyltetrazoliumchlorid
UV		Ultraviolett
<i>V</i>	m ³ , L	Volumen
VUV		Vakuum-Ultraviolett
WW		Wasserwerk

Anhang

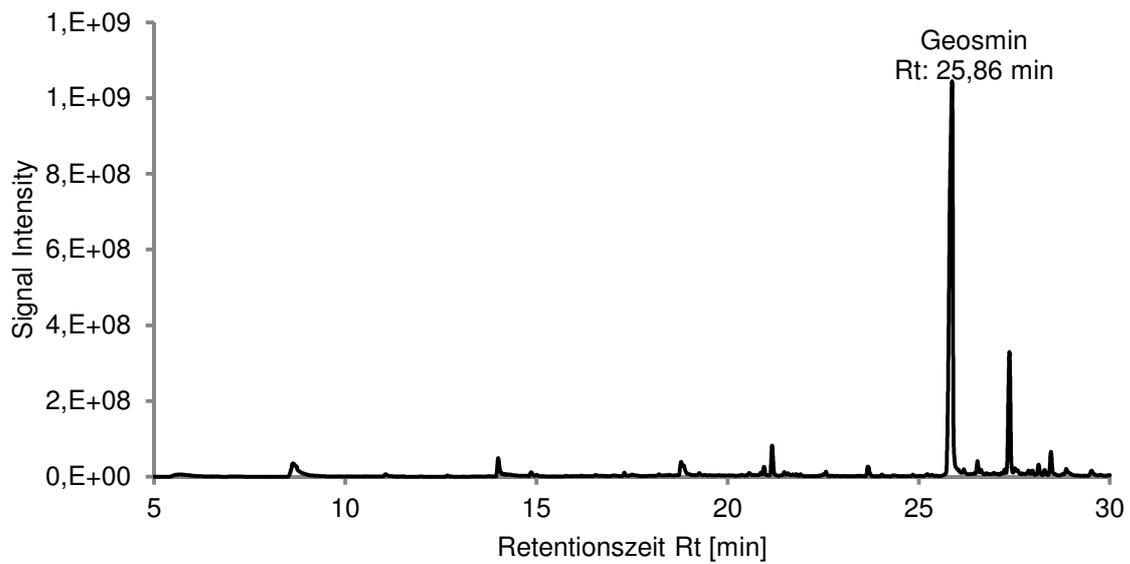
- A.1 Charakterisierung der untersuchten Talsperren
- A.2 GC/MS-Chromatogramme ausgewählte Isolate
- A.3 Qualitative Analysen von Wasser- und Biomasseproben aus den Talsperren
- A.4 Adsorptionsanalyse
- A.5 Isothermenparameter für die Einzelstoffisothermen von Geosmin und 2-MIB
- A.6 Daten der Adsorptionsversuche
- A.7 Geruchsstoffabbau mittels Ozonung (Ozondosis 400 µg/min)
- A.8 Mittlere Bestrahlungsstärke für die verwendeten Reaktorsysteme
- A.9 Aktinometrie
- A.10 Volumenströme und Ozongenerierung mittels VUV
- A.11 Geosminabbau mittels UV/O₃ und VUV/O₃
- A.12 Beispielrechnung Hydroxylradikalkonzentration
- A.13 LC/OCD-Chromatogramme

A.1 Charakterisierung der untersuchten Talsperren

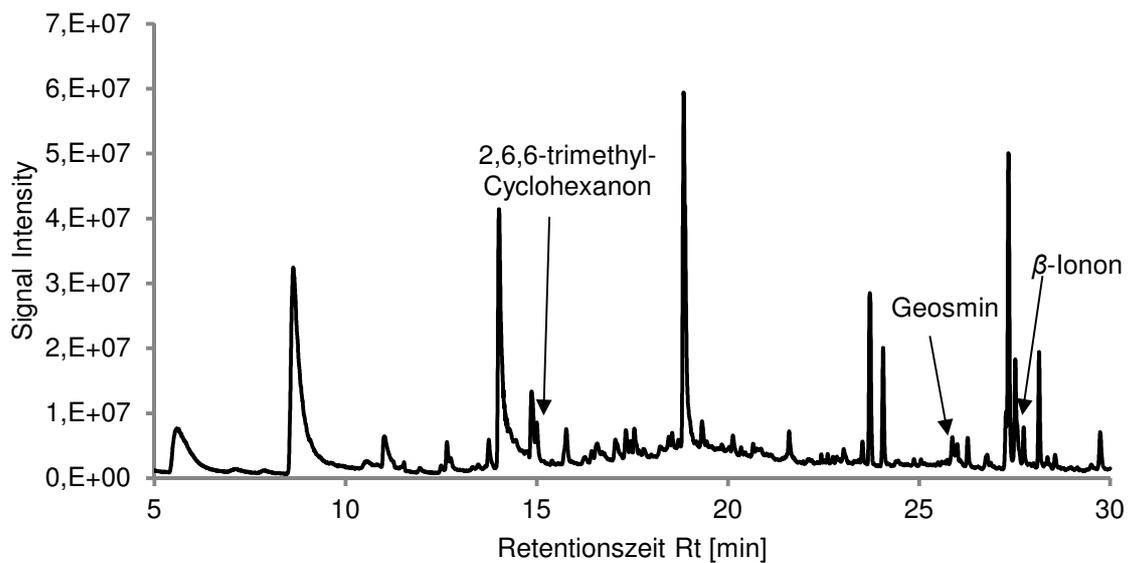
(Quelle: Landestalsperrenverwaltung Sachsen)

Talsperre		
Cranzahl	Gestautes Gewässer	Moritzbach, Lampertsbach
	Lage	Oberes Erzgebirge, Nähe Cranzahl und Bärenstein, 715 m ü. NN
	Stauvolumen	3 Mio. m ³
	Einzugsgebiet	9,25 km ² (93 % Wald)
	Trophiegrad	oligotroph bis mesotroph
	Sichttiefe	4 - 6 m
	Bedeutung	Rohwasser für Annaberg-Buchholz und Oberwiesenthal
Klingenberg	Gestautes Gewässer	Wilde Weißeritz
	Lage	Osterzgebirge, Nähe Dippoldiswalde, ca. 30 km südöstlich von Dresden, 390 m ü. NN
	Stauvolumen	16 Mio. m ³
	Einzugsgebiet	89,4 km ² (54 % Wald, 38 % Landwirtschaft)
	Trophiegrad	mesotroph
	Sichttiefe	3 - 6 m
Bedeutung	Rohwasser für Dresden und den Weißeritzkreis	
Saidenbach	Gestautes Gewässer	Saidenbach, Haselbach, Forchheimer Dorfbach, Lippersdorfer Bach und Hölzelbergbach
	Lage	Nähe von Brand-Erbisdorf, 440 m ü. NN
	Stauvolumen	22 Mio. m ³
	Einzugsgebiet	60,7 km ² (19 % Wald, 73 % Landwirtschaft)
	Trophiegrad	mesotroph
	Sichttiefe	2,4 - 7 m
	Bedeutung	Rohwasser für Chemnitz und Südsachsen

A.2 GC/MS-Chromatogramme ausgewählte Isolate



SPME-GC/MS-Chromatogramm eines Nährmedium benthischer Cyanobakterien (Kultur: Phormidium sp.)



SPME-GC/MS-Chromatogramm eines Nährmedium benthischer Cyanobakterien (Kultur 13)

Datum	Herkunft und Beschreibung der Probe	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	Lipoxygenase-Produkte	Carotin-Oxygenase-Produkte	Terpene	Weitere Geruchsstoffe
01.06.2007	TS Klingenberg, Wasser				2-MIB	
12.06.2007	TS Klingenberg, Krötenhäute		2-Octenal 2-Nonenal Pentadecan Heptadecen	6-methyl-2-heptanon β -Ionon	2-MIB Geosmin	2-Methylen-bornan 2-Methyl-2-bornen
12.06.2007	TS Klingenberg, Stauwurzel, Krötenhaut		Nonanol Decanol 3-Heptadecan	6-methyl-2-heptanon β -Cyclocitral β -Ionon	2-MIB Geosmin	2-Methylen-bornan 2-Methyl-2-bornen
12.06.2007	TS Klingenberg, Wasser		Dodecanal 2-Hydroxy-cyclopentadecanon	Geranylaceton	2-MIB Geosmin	
12.06.2007	TS Klingenberg, Wasser, Stauwurzel		2-Hydroxy-cyclopentadecanon	Geranylaceton	1,8-Cineol 2-MIB Geosmin	
19.06.2007	TS Klingenberg, Wasser				2-MIB Geosmin	Geranylacetat
19.06.2007	TS Klingenberg Wasser, linke Bucht		Octanal 2,4-Heptadienal 3,5-Octadien-2-ol 2-Octenal 6-Nonenal 2,4-Nonadienal 4-Decanon 3,5-Octadien-2-on	Geranylaceton 6-methyl-2-heptanon	2-MIB Geosmin	(Iso)borneol
25.04.2007	TS Saidenbach, Wasser		Dodecanal 1,3,5-trimethylbenzen			
31.05.2007	TS Saidenbach, Biomasse (kugelförmig)		Octanol 4-Methyl-pentanol 1,3,5-Trimethylbenzen 5-Methyl-undecan	β -Cyclocitral β -Ionon	Geosmin	2,4,4-trimethyl-3-(3-methyl-butyl)cyclohex-2-enon

Datum	Herkunft und Beschreibung der Probe	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	Lipoxygenase-Produkte	Carotin-Oxygenase-Produkte	Terpene	Weitere Geruchsstoffe
31.05.2007	TS Saidenbach, Wasser				1,8-Cineol	
13.06.2007	TS Saidenbach, Wasser		1-Decanol 1-Tridecanol	Geranylaceton		
19.06.2007	TS Saidenbach, Biomasse (kugelförmig)		Decanol Dodecanol 5-Methyl-1-undecen	β -Cyclocitral Geranylaceton β -Ionon	2-MIB Campher Geosmin	
07.07.2007	TS Saidenbach, Wasser, Uferbereich		Octanal 1-Nonanol	Geranylaceton		
10.07.2007	TS Saidenbach, Wasser, Uferbereich		Octanal 1-Nonanol	Geranylaceton		
10.07.2007	TS Saidenbach, Grünalgen		Dodecanal Hexadecan Pentadecan		Geosmin	
07.08.2007	TS Saidenbach, gelbe Biomasse		Undecanal Tetradecan Dodecanal Heptadecan Tetradecan	β -Cyclocitral		2,6,6-Trimethyl-2-cyclohexene-carboxaldehyde 2,6,6-Trimethyl-1,3-cyclohexadiene-carboxaldehyde (Safranal)
10.09.2007	TS Saidenbach, Biomasse (dunkelgrün, kugelförmig)		Dodecanal Dodecanol	β -Cyclocitral Geranylaceton	2-MIB	
2.10.2007	TS Saidenbach, Biomasse (hell, kugelförmig)		1-Dodecanol	β -Cyclocitral Geranylaceton β -Ionon	Geosmin	L-(-)-Menthol

Datum	Herkunft und Beschreibung der Probe	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	Lipoxygenase-Produkte	Carotin-Oxygenase-Produkte	Terpene	Weitere Geruchsstoffe
5.10.2007	TS Saidenbach, Biomasse (dunkelgrün, kugelförmig)		Heptanol 2-Octenal 2-Octen-1-ol 1-Octanol 3-Nonen-1-ol 1-Undecanol Decanol Undecanal 1-Undecanol Dodecanal 2-Tridecanol Pentadecanal	β -Cyclocitral Geranylacetone β -Ionon	Geosmin	
15.10.2007	TS Saidenbach, Wasser, Haselbach		1-Nonanol Decanol 8-Heptadecen	6-Methyl-2-heptanon β -Cyclocitral β -Ionon	Geosmin	
15.10.2007	TS Saidenbach, Wasser, Bucht			6-Methyl-2-heptanon β -Cyclocitral β -Ionon	Geosmin	
15.10.2007	TS Saidenbach. Reifländer Bucht		2,6-Nonadienal	β -Cyclocitral β -Ionon	Geosmin	
06.06.2007	TS Cranzahl, Biomasse (Algen)		9-Methyl-nonadecan	β -Cyclocitral β -Ionon α -Ionon-5,6-epoxid	2-MIB Geosmin	
6.06.2007	TS Cranzahl, Biomasse (Armleuchteralgen, Characeae)		3-Hexen-1-ol 1-Octen-3-ol 2,4-Heptadienal 2-Octenal 1-Decanol Tridecanol 2-Hexyl-1-decanol Heptadecan	2,2,6-Trimethyl-cyclohexanon β -Ionon α -Ionon-5,6-epoxid	1,8-Cineol Geosmin	4-Methyl-1-pentanol 1,5,5-trimethyl-cyclohexen

Datum	Herkunft und Beschreibung der Probe	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	Lipoxygenase-Produkte	Carotin-Oxygenase-Produkte	Terpene	Weitere Geruchsstoffe
13.06.2007	TS Crazahl, Wasser		1-Undecanol 1-Tridecanol	Geranylaceton	1,8-Cineol	
13.06.2007	TS Crazahl, Wasser, Stauwurzel		1-Tridecanol	Geranylaceton		
13.06.2007	TS Crazahl, Biomasse (rot, fädig)		Decanol 3-Decanol	β -Cyclocitral β -Ionon	2-MIB Geosmin	2-Methyl-2-bornanol 2,3,3-trimethyl-3-Cyclopenten-1-acetaldehyd (α -Campholenol) 2-Methylen-bornan 2-Methyl-2-bornen
13.06.2007	TS Crazahl, Biomasse (Armlauchteralgen, Characeae)		2-Hexenal Heptanal 1-Octen-3-ol 2,4-Heptadienal Octanal 2,4-Heptadienal 3,5-Octadien-2-ol 2-Octenal 6-Nonenal 2,4-Nonadienal Pentadecan	α -Ionon Geranylaceton β -Cyclocitral 6-methyl-2-heptanon	2-MIB Geosmin 1,8-Cineol	2,6,6-Trimethyl-1-cyclohexen-1-acetaldehyd (Iso)borneol
13.06.2007	TS Crazahl, Biomasse (Cyanobakterien)		2-Nonanol 2-Nonenal 2,4-Nonadienol 2-Octen-4-ol Decanol 2,4-Nonadienal 2,4-Decadienal 2,4-Nonadienol 2-Octen-4-ol 2-Nonanon	6-Methyl-2-heptanon β -Cyclocitral β -Ionon α -Ionon	2-MIB Geosmin	2-Methyl-2-bornan

Datum	Herkunft und Beschreibung der Probe	Schwefelhaltige Geruchsstoffe	Lipoxygenase-Produkte	Carotin-Oxygenase-Produkte	Terpene	Weitere Geruchsstoffe
19.06.2007	TS Cranzahl, Biomasse (dunkelrot)		2-Octenal 3-Decanol	6-Methyl-2-heptanon β -Cyclocitral β -Ionon α -Ionon-5,6-epoxid	2-MIB Geosmin	2-Methylenbornan 2-Methyl-2-bornen Borneol 2-methyl-2-bornanol
05.07.2007	TS Cranzahl, Biomasse (Cyanobakterien, Geruch nach Meerrettich)		1-Octen-3-ol Octanal 2-Octenal 2-Octen-1-ol <i>trans</i> -3-Decen-1-ol 1-Decanol Tridecanol	β -Cyclocitral β -Ionon	2-MIB Geosmin	Citronellol 2-Methyl-2-bornen
18.07.2007	TS Cranzahl, Biomasse (Cyanobakterien, später rote Färbung)	Dimethyltrisulfid	1-Octen-3-ol Octanal 2-Octenal 2-Nonenal 1-Nonanol Borneol 3-Decanol 1-Dodecanol	β -Cyclocitral β -Ionon	Campher 2-MIB Geosmin	2-Methyl-2-bornen
18.07.2007	TS Cranzahl, Biomasse (Cyanobakterien, später rote Färbung)	Dimethyltrisulfid	1-Octen-3-ol 2-Octenal 2-Nonenal 1-Nonanol 3-Decanol 1-Dodecanol Octanal 1-Dodecanol	β -Cyclocitral β -Ionon	Campher 2-MIB Geosmin	2-Methyl-2-bornen 2-Methyl-2-norbornan Borneol
02.10.2007	TS Cranzahl, Biomasse (dunkle, braune Fäden)		1-Decanol 1-Undecanol		Geosmin	
22.10.2007	TS Cranzahl, Biomasse, Uferbereich		2,6-Nonadienal 1-Octen-3-ol 3-Octen-1-ol Decanal	β -Cyclocitral	Geosmin	

A.4 Adsorptionsanalyse

DOC-Isothermen von Wasser der TS Klingenberg und Wasser aus dem WW Coschütz nach Flockungsmittelzugabe

SA Super:

TS Klingenberg			WW Coschütz		
m_A/V mg/L	DOC mg/L	q mg/g	m_A/V mg/L	DOC mg/L	q mg/g
0	2,71		0	1,78	
4,76	2,10	129,7	4,76	1,23	115,0
9,52	1,73	103,4	9,52	0,92	91,0
23,81	1,28	60,3	23,81	0,64	47,8
47,62	0,96	36,9	47,62	0,50	26,9
91,43	0,67	22,4	92,38	0,47	14,2
134,29	0,56	16,0	132,86	0,36	10,7
220,00	0,46	10,2	220,48	0,34	6,6
344,76	0,41	6,7	343,81	0,33	4,2
518,10	0,39	4,5	518,10	0,32	2,8
856,67	0,41	2,5	860,00	0,33	1,7

MB4:

TS Klingenberg			WW Coschütz		
m_A/V mg/L	DOC mg/L	q mg/g	m_A/V mg/L	DOC mg/L	q mg/g
0	2,51		0	1,73	
4,76	2,11	80,1	4,76	1,32	83,1
9,52	1,87	65,8	9,52	1,03	72,5
23,81	1,30	50,2	23,81	0,77	40,0
47,62	1,01	31,2	47,62	0,67	22,1
91,43	0,74	19,2	90,95	0,35	15,1
133,81	0,70	13,4	132,38	0,32	10,6
220,95	0,55	8,8	220,48	0,28	6,5
344,76	0,51	5,8	344,76	0,38	3,9
518,57	0,44	4,0	518,57	0,33	2,7
858,57	0,41	2,4	858,57	0,38	1,6

A.5 Isothermenparameter für die Einzelstoffisothermen von Geosmin und 2-MIB

Geruchs- stoff	PAC	Kontakt- zeit	<i>n</i>	<i>K</i>	<i>K</i>	Fehler
				(mg C / g) (mg C / L) ⁿ	(mmol / g) (mmol / L) ⁿ	
Geosmin	SA Super	24 h	0,38	48,11	2,23	8,6
Geosmin	MB4	24 h	0,42	32,64	1,83	9,2
Geosmin	CCP40	24 h	0,32	10,12	0,34	12,5
Geosmin	SA Super	30 min	0,40	4,85	0,25	21,2
Geosmin	MB4	30 min	0,57	8,79	1,10	15,6
Geosmin	CCP40	30 min	0,50	11,60	0,84	15,6
Geosmin	P800	30 min	0,86	86,72	43,61	23,1
2-MIB	SA Super	30 min	0,39	5,29	0,28	19,1
2-MIB	SA Super	24 h	0,11	0,54	0,007	7,5
2-MIB	MB4	30 min	0,67	39,67	8,00	16,9
2-MIB	MB4	24 h	0,19	1,16	0,022	17,0

A.6 Daten der Adsorptionsversuche

grau geschriebene Daten wurden bei der Modellierung nicht mit berücksichtigt

Einzelstoffadsorption, Gleichgewicht

Geosmin, SA Super, Reinstwasser, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	105,8	100,0
0,02	71,6	67,6
0,04	58,2	55,0
0,05	37,2	35,1
0,07	35,4	33,5
0,09	28,3	26,7
0,11	17,7	16,8
0,13	18,0	17,0
0,15	8,3	7,9
0,16	6,2	5,9
0,18	5,9	5,6
0,20	5,3	5,0
0,22	2,7	2,6

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	93,4	100,0
0,02	66,1	70,8
0,04	54,7	58,6
0,05	38,1	40,8
0,07	19,6	21,0
0,09	17,5	18,8
0,11	12,5	13,4
0,13	10,6	11,3
0,16	5,8	6,3
0,20	3,4	3,7
0,24	2,4	2,6
0,27	2,0	2,2

Geosmin, MB4, Reinstwasser, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	100,1	100,0
0,02	83,7	83,7
0,04	76,2	76,1
0,05	70,0	69,9
0,07	57,5	57,4
0,09	46,4	46,3
0,11	38,9	38,9
0,13	39,1	39,0
0,15	34,5	34,5
0,16	33,0	33,0
0,18	23,9	23,9
0,20	23,1	23,1

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	92,9	100,0
0,02	75,8	81,6
0,04	68,8	74,1
0,05	57,1	61,5
0,07	52,5	56,5
0,09	49,9	53,8
0,11	36,9	39,7
0,13	29,5	31,8
0,16	22,8	24,5
0,20	16,7	17,9
0,24	10,8	11,6
0,27	10,3	11,1

Geosmin, CCP40, Reinstwasser, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	102,1	100,0
0,02	89,4	87,6
0,04	72,1	70,6
0,05	65,5	64,2
0,07	70,9	69,5
0,09	51,2	50,1
0,11	42,3	41,5
0,13	44,8	43,9
0,15	37,7	36,9
0,16	30,3	29,7
0,18	20,0	19,6
0,20	19,5	19,1

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	85,9	100,0
0,02	74,4	86,6
0,04	72,1	84,0
0,05	58,5	68,2
0,07	50,5	58,8
0,09	44,4	51,7
0,11	31,5	36,7
0,13	27,6	32,1
0,16	22,8	26,5
0,20	18,3	21,3
0,24	11,1	12,9
0,27	9,5	11,0

2-MIB, SA Super, Reinstwasser, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	91,3	100,0
0,09	72,6	79,5
0,18	47,3	51,8
0,36	19,4	21,2
0,55	6,3	6,9
0,73	0,3	0,3
0,91	0,0	0,0
1,36	0,0	0,0
1,82	0,8	0,9
2,27	0,0	0,0
2,73	0,0	0,0

2-MIB, MB4, Reinstwasser, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	94,1	100,0
0,09	72,0	76,5
0,18	63,2	67,2
0,36	12,5	13,3
0,55	6,4	6,8
0,73	3,8	4,0
0,91	2,8	3,0
1,36	0,0	0,0
1,82	0,0	0,0
2,27	0,0	0,0
2,73	0,0	0,0

Einzelstoffadsorption, Kurzzeit

Geosmin, SA Super, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	97,5	100,0
0,09	76,2	78,2
0,27	57,4	58,9
0,45	50,1	51,4
0,63	34,9	35,8
0,90	15,8	16,2
1,18	12,6	12,9
1,54	8,6	8,9
1,81	5,6	5,8
2,17	4,4	4,5
2,53	2,6	2,7

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	90,1	100,0
0,09	83,4	92,6
0,27	61,9	68,7
0,45	49,9	55,4
0,63	39,2	43,6
0,90	23,4	25,9
1,18	17,3	19,2
1,54	12,0	13,4
1,81	9,5	10,6
2,17	10,1	11,2
2,53	6,0	6,7

Geosmin, MB4, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	99,8	100,0
0,09	95,8	96,0
0,27	86,6	86,7
0,45	86,0	86,1
0,63	75,1	75,2
0,90	63,6	63,7
1,18	55,0	55,1
1,54	49,1	49,2
1,81	48,9	49,0
2,17	39,6	39,7
2,53	32,4	32,5

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	108,7	100,0
0,09	97,4	89,6
0,27	97,4	89,6
0,45	85,4	78,6
0,63	90,3	83,0
0,90	74,6	68,6
1,18	68,4	62,9
1,54	59,5	54,8
1,81	46,1	42,4
2,17	41,7	38,4
2,53	35,8	32,9

Geosmin, CCP40, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	110,9	100,0
0,09	94,9	85,6
0,27	78,4	70,7
0,45	68,2	61,5
0,63	57,0	51,4
0,90	52,4	47,3
1,18	31,5	28,4
1,54	22,0	19,8
1,81	18,0	16,2
2,17	12,0	10,8
2,53	7,2	6,5

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	94,5	100,0
0,09	81,3	86,0
0,27	68,1	72,1
0,45	61,1	64,7
0,63	44,8	47,4
0,90	40,5	42,9
1,18	23,4	24,8
1,54	16,9	17,9
1,81	26,3	27,8
2,17	15,2	16,1
2,53	7,5	7,9

Geosmin, P800, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	119,3	100,0
0,09	115,7	97,0
0,27	104,9	87,9
0,45	111,2	93,2
0,63	95,8	80,3
0,90	89,8	75,2
1,18	81,3	68,1
1,54	78,6	65,9
1,81	76,0	63,7
2,17	70,2	58,8
2,53	64,8	54,3

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	122,2	100,0
0,09	111,1	91,0
0,27	112,2	91,8
0,45	110,7	90,6
0,63	109,7	89,8
0,90	98,5	80,6
1,18	92,7	75,8
1,54	81,7	66,9
1,81	72,2	59,1
2,17	70,3	57,5
2,53	63,6	52,0

2-MIB, SA Super, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	101,1	100,0
0,09	84,9	84,0
0,18	71,9	71,1
0,36	56,2	55,6
0,55	31,6	31,3
0,73	21,8	21,6
0,91	15,3	15,1
1,36	10,9	10,8
1,82	3,8	3,8
2,27	11,3	11,2
2,73	5,4	5,3

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	98,5	100,0
0,09	89,1	90,5
0,18	72,6	73,7
0,36	56,3	57,2
0,55	41,4	42,0
0,73	16,5	16,8
0,91	15,8	16,0
1,36	6,0	6,1
1,82	4,5	4,6
2,27	3,6	3,7
2,73	2,6	2,6

2-MIB, MB4, Reinstwasser, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	92,6	100,0
0,09	81,4	87,9
0,18	80,2	86,6
0,36	72,9	78,7
0,55	57,0	61,6
0,73	75,8	81,9
0,91	46,7	50,4
1,36	42,7	46,1
1,82	24,7	26,7
2,27	23,0	24,8
2,73	15,4	16,6

Gemischadsorption, Gleichgewicht

Geosmin, SA Super, TS Klingenberg, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	93,8	100,0
0,45	64,1	68,3
0,90	45,3	48,3
1,35	27,9	29,8
1,80	18,1	19,3
2,25	11,8	12,6
2,70	7,9	8,5
3,15	5,3	5,7
3,60	4,3	4,6
4,05	4,4	4,7
4,50	2,3	2,4
4,95	1,7	1,9

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	102,5	100,0
0,45	76,5	74,7
0,90	53,9	52,6
1,35	34,8	33,9
1,80	23,3	22,8
2,25	15,8	15,4
2,70	9,0	8,8
3,15	6,6	6,4
3,60	5,2	5,1
4,05	3,6	3,5
4,50	3,2	3,1
4,95	2,2	2,1

Geosmin, MB4, TS Klingenberg, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	88,2	100,0
0,45	70,7	80,2
0,90	55,9	63,4
1,35	38,7	43,9
1,80	28,8	32,7
2,25	26,1	29,6
2,70	19,7	22,3
3,15	14,5	16,4
3,60	8,7	9,8
4,05	7,4	8,4
4,50	5,7	6,5
4,95	5,7	6,5

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	97,7	100,0
0,45	74,8	76,6
1,16	50,5	51,7
1,88	40,1	41,0
2,60	26,4	27,0
3,31	12,0	12,2
4,03	12,3	12,6
4,74	6,3	6,4
5,46	5,2	5,4
6,18	4,2	4,3
6,89	2,6	2,7
7,61	3,3	3,4

Geosmin, CCP40, TS Klingenberg, 24 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	90,7	100,0
0,45	78,6	86,7
0,90	77,6	85,5
1,35	67,4	74,3
1,80	58,3	64,3
2,25	58,9	65,0
2,70	49,5	54,6
3,15	43,3	47,8
3,60	40,0	44,2
4,05	33,5	37,0
4,50	25,6	28,2
4,95	24,7	27,3

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	90,1	100,0
0,90	76,4	84,8
1,80	61,6	68,3
2,70	51,5	57,2
3,60	34,9	38,7
4,50	35,7	39,7
5,40	28,5	31,6
6,30	20,6	22,8
7,20	19,4	21,5
8,10	10,1	11,2
9,00	5,4	6,0
9,90	6,3	7,0

2-MIB, SA Super, TS Klingenberg, 48 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	70,7	100,0
0,45	77,3	109,3
0,91	89	125,9
1,36	56,5	79,9
1,82	55,4	78,4
2,27	54,4	76,9
2,73	53,2	75,2
3,64	35,1	49,6
4,55	32,5	46,0
6,36	21,7	30,7
9,09	12,8	18,1

2-MIB, MB4, TS Klingenberg, 48 h

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	105,4	100,0
0,45	104,4	99,1
0,91	85,2	80,8
1,36	102,6	97,3
1,82	70,9	67,3
2,27	55,9	53,0
2,73	45,9	43,5
3,64	34,0	32,3
4,55	26,6	25,2
6,36	16,5	15,7
9,09	10,5	10,0

Gemischadsorption, Kurzzeit

Geosmin, SA Super, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	115,8	100,0
0,45	90,4	78,0
0,89	77,5	66,9
1,34	69,0	59,6
1,78	51,8	44,8
2,23	42,1	36,4
2,67	34,4	29,7
3,57	23,9	20,6
4,90	14,0	12,1
7,58	5,1	4,4
9,80	2,6	2,3

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	102,0	100,0
0,45	90,5	88,7
0,89	67,5	66,2
1,34	64,8	63,6
1,78	49,0	48,1
2,23	40,8	40,0
2,67	32,0	31,4
3,57	21,8	21,4
4,90	11,6	11,4
7,58	2,9	2,9
9,80	2,3	2,3

Geosmin, MB4, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	121,7	100,0
0,45	108,6	89,2
0,89	99,9	82,1
1,34	99,3	81,6
1,78	91,4	75,1
2,23	85,8	70,5
2,67	78,7	64,6
3,57	71,6	58,8
4,90	52,7	43,3
7,58	30,0	24,7
9,80	22,1	18,2

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	104,3	100,0
0,45	90,1	86,3
0,89	85,5	82,0
1,34	87,3	83,7
1,78	76,2	73,1
2,23	73,1	70,0
2,67	68,9	66,0
3,57	62,6	60,0
4,90	49,2	47,2
7,58	30,4	29,2
9,80	20,6	19,7

Geosmin, CCP40, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	116,1	100,0
0,45	110,0	94,8
0,89	105,8	91,1
1,34	107,8	92,8
1,78	101,0	87,0
2,23	96,0	82,7
2,67	91,2	78,5
3,57	84,7	73,0
4,90	84,1	72,4
7,58	67,8	58,4
9,80	55,9	48,1

Geosmin, P800, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	104,9	100,0
0,45	99,3	94,7
0,89	92,8	88,5
1,34	96,1	91,6
1,78	91,5	87,3
2,23	92,8	88,4
2,67	92,9	88,6
3,57	94,8	90,4
4,90	87,4	83,3
7,58	73,7	70,2
9,80	65,7	62,6

Geosmin, SA Super, WW Coschütz, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	90,2	100,0
0,45	88,7	98,3
0,89	63,9	70,9
1,34	55,1	61,1
1,78	49,1	54,4
2,23	38,4	42,6
2,67	31,4	34,8
3,57	21,8	24,1
4,90	13,8	15,4
7,58	4,7	5,3
9,80	2,3	2,6

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	106,9	100,0
0,45	81,1	75,9
0,89	72,4	67,7
1,34	61,4	57,4
1,78	48,5	45,4
2,23	46,9	43,9
2,67	30,9	28,9
3,57	21,6	20,2
4,90	11,0	10,3
7,58	3,1	2,9
9,80	2,3	2,2

Geosmin, MB4, WW Coschütz, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	106,3	100,0
0,45	98,1	92,3
0,89	86,5	81,4
1,34	91,1	85,8
1,78	82,6	77,8
2,23	77,6	73,0
2,67	68,3	64,2
3,57	65,4	61,6
4,90	54,2	51,0
7,58	36,0	33,9
9,80	22,4	21,1

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0,00	107,3	100,0
0,45	106,8	99,6
0,89	90,1	84,0
1,34	86,5	80,7
1,78	80,9	75,5
2,23	67,8	63,2
2,67	71,3	66,5
3,57	64,2	59,9
4,90	50,4	47,0
7,58	32,8	30,6
9,80	25,7	24,0

2-MIB, SA Super, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	170,8	100,0
0,09	179,3	105,0
0,45	162,4	95,1
0,91	158,6	92,8
1,36	149,5	87,6
1,82	148,2	86,8
2,27	127,8	74,8
2,73	130,5	76,4
3,64	110,9	65,0
4,55	97,2	56,9
6,36	72,8	42,6

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	85,2	100,0
0,45	79,1	92,8
0,91	74,8	87,8
1,36	76,0	89,2
1,82	72,4	85,0
2,27	62,0	72,8
2,73	58,9	69,1
3,64	55,7	65,4
4,55	41,7	48,9
6,36	30,9	36,3
9,09	21,4	25,1

2-MIB, SA Super, WW Coschütz, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	100,1	100,0
0,45	87,8	87,7
0,91	86,5	86,4
1,36	79,9	79,9
1,82	81,3	81,2
2,27	73,9	73,8
2,73	78,5	78,4
3,64	61,8	61,8
4,55	64,2	64,2
6,36	41,9	41,9
9,09	37,6	37,6

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	120,5	100,0
0,45	96,1	79,8
0,91	111,6	92,6
1,36	83,7	69,5
1,82	82,1	68,1
2,27	77,6	64,4
2,73	81,9	68,0
3,64	71,3	59,2
4,55	51,8	43,0
6,36	42,3	35,1
9,09	27,1	22,5

2-MIB, MB4, WW Coschütz, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	106,0	100,0
0,45	98,4	92,8
0,91	103,4	97,5
1,36	85,9	81,0
1,82	73,6	69,4
2,27	81,8	77,2
2,73	79,8	75,3
3,64	70,0	66,0
4,55	70,8	66,8
6,36	56,5	53,3
9,09	47,0	44,3

2-MIB, MB4, TS Klingenberg, 30 min

m_A/V mg/L	c ng/L	c/c_0 %
0	100,0	100,0
0,45	85,5	85,5
0,91	90,6	90,6
1,36	87,5	87,5
1,82	75,0	75,0
2,27	75,7	75,7
2,73	72,3	72,3
3,64	71,6	71,6
4,55	50,1	50,1
6,36	46,8	46,8
9,09	38,8	38,8

Einfluss Ausgangskonzentration und Einfluss des anderen Geruchsstoffes

Geosmin, SA Super, WW Coschütz, 30 min

 $c_0 = 20$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	81,5
1,45	58,9
2,91	34,2
4,36	17,4
5,81	7,9

 $c_0 = 200$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	75,9
1,45	59,7
2,91	27,6
4,36	14,9
5,81	8,1

Geosmin, MB4, WW Coschütz, 30 min

 $c_0 = 20$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	90,5
1,45	78,6
2,91	68,9
4,36	57,2
5,81	43,8

 $c_0 = 200$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	95,5
1,45	84,6
2,91	55,9
4,36	48,2
5,81	37,6

 $c_0 = 10$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
1,49	85,6
2,99	63,6
4,48	50,0
5,97	41,9
7,46	32,2

2-MIB, SA Super, WW Coschütz, 30 min

 $c_0 = 20$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	110,8
1,45	93,7
2,91	80,7
4,36	64,3
5,81	52,0

 $c_0 = 200$ ng/L

m_A/V mg/L	c/c_0 %
0,00	100,0
0,73	102,3
1,45	95,0
2,91	71,5
4,36	55,3
5,81	52,5

2-MIB, MB4, WW Coschütz, 30 min

$c_0 = 20 \text{ ng/L}$		$c_0 = 200 \text{ ng/L}$		$c_0 = 10 \text{ ng/L}$	
m_A/V	c/c_0	m_A/V	c/c_0	m_A/V	c/c_0
mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
0,00	100,0	0,00	100,0	0,00	100,0
0,73	87,7	0,73	93,1	1,49	92,9
1,45	78,3	1,45	98,6	2,99	77,0
2,91	75,0	2,91	67,4	7,46	56,2
4,36	71,1	4,36	58,9	10,45	41,7
5,81	82,0	5,81	52,1	14,93	16,9

Geosmin ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$), MB4, WW Coschütz, 30 min, Zugabe von 2-MIB ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$)

m_A/V	$c(\text{Geosmin})$	c/c_0
mg/L	ng/L	%
0,00	11,5	100,0
1,49	8,9	76,9
2,99	6,4	55,8
4,48	5,1	44,6
5,97	4,9	42,1
7,46	3,2	27,5
0,00	11,4	100,0
1,49	9,0	78,5
2,99	7,1	61,8
4,48	5,4	47,4
5,97	4,5	39,4
7,46	3,4	30,0

Geosmin ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$), MB4, WW Coschütz, 30 min, Zugabe von 2-MIB ($c_0 = 100 \text{ ng/L}$)

m_A/V	$c(\text{Geosmin})$	c/c_0
mg/L	ng/L	%
0,00	10,5	100,0
1,49	8,7	82,7
2,99	6,8	64,2
4,48	5,3	50,8
5,97	4,2	40,3
7,46	3,4	32,2

2-MIB ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$), MB4, WW Coschütz, 30 min, Zugabe von Geosmin, ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$)

m_A/V	$c(2\text{-MIB})$	c/c_0
mg/L	ng/L	%
0,00	10,2	100,0
1,49	8,4	82,2
2,99	8,8	85,7
4,48	6,9	67,5
5,97	6,0	59,1
7,46	4,5	44,3
0,00	9,9	100,0
1,49	8,0	80,8
2,99	10,7	107,9
4,48	7,1	71,9
5,97	5,7	57,7
7,46	4,6	46,1

2-MIB ($c_0 = 10 \text{ ng/L}$), MB4, WW Coschütz, 30 min, Zugabe von Geosmin, ($c_0 = 100 \text{ ng/L}$)

m_A/V mg/L	$c(2\text{-MIB})$ ng/L	c/c_0 %
0,00	11,1	100,0
1,49	9,6	86,9
2,99	7,5	67,5
7,46	5,8	52,0
10,45	3,9	35,4
14,93	1,9	17,4

A.7 Geruchsstoffabbau mittels Ozonung (Ozondosis 400 µg/min)

Geruchsstoff	Matrix*	DOC mg/L	pH	HCO ₃ ⁻ mmol/L	R ²	k ^f 1/min	Ozon mg/L
Geosmin	RW	-	5	-	0,9004	0,0243	0,20
	RW	-	7	-	0,9886	0,0657	0,07
	RW	-	7	-	0,9697	0,0740	0,07
	RW	-	9	-	0,9846	0,0874	<0,05
	RW	-	9	-	0,9857	0,0710	<0,05
	RW	-	7,0	0,2	0,9989	0,0908	0,06
	RW	-	8,1	1,0	0,9814	0,0754	<0,05
	RW	-	8,1	1,0	0,9492	0,0752	<0,05
	RW	-	8,5	5,0	0,9614	0,0419	<0,05
	RW	-	8,5	10,0	0,9415	0,0291	<0,05
	RW	-	8,5	10,0	0,9398	0,0293	<0,05
	KB	3,29	7,0	0,3	0,9734	0,0494	<0,05
	KB	3,10	7,1	0,3	0,9611	0,0517	<0,05
	KB	2,66	7,1	0,3	0,9801	0,0582	<0,05
KB	0,95	7,1	0,3	0,9877	0,0737	<0,05	
2-MIB	RW	-	5	-	0,7208	0,0129	0,16
	RW	-	7	-	0,9548	0,0373	<0,05
	RW	-	9	-	0,9613	0,0363	<0,05
	RW	-	9	-	0,9620	0,0442	<0,05

* Matrix: RW – Reinstwasser, KB - Wasser aus der Talsperre Klingenberg, teilweise aktivkohlefiltriert zur DOC-Reduzierung

A.8 Mittlere Bestrahlungsstärke für die verwendeten Reaktorsysteme (siehe Tabelle 7)

Transmission	Mittlere Bestrahlungsstärke					
	%	W/m ²				
	40/11	40/60	88/11	76/21	76/60	110/21
80		438,7	79,1	85,2	248,3	47,3
81		439,9	81,0	86,3	251,4	49,2
82	196,5	441,1	82,8	87,4	254,6	51,0
83	197,4	442,2	84,6	88,5	257,8	52,9
84	198,2	443,4	86,5	89,6	261,0	54,8
85	199,1	444,6	88,3	90,7	264,2	56,7
86	200,0	445,7	90,1	91,8	267,5	58,6
87	200,8	446,9	92,0	92,9	270,7	60,5
88	201,7	448,0	93,8	94,1	274,0	62,3
89	202,6	449,1	95,6	95,2	277,3	64,2
90	203,4	450,2	97,5	96,3	280,7	66,4
91	204,3	451,3	99,3	97,5	284,0	68,1
92	205,2	452,4	101,1	98,6	287,3	69,9
93	206,0	453,5	103,0	99,8	290,7	71,6
94	206,9	454,6	104,8	100,9	294,1	73,4
95	207,8	455,7	106,6	102,1	297,5	75,3
96	208,6	456,7	108,5	103,3	300,9	77,2
97	209,5	457,8	110,3	104,5	304,4	79,1
98	210,4	458,8	112,1	105,6	307,8	81,1
99	211,2	459,9	114,0	106,8	311,3	83,2
100	212,1	460,9	115,8	108,0	314,8	85,3

A.9 Aktinometrie

Versuch UV-Strahler (11 W), 40 mm-Reaktor ($E_W = 147 \text{ W/m}^2$)

t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L	t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L
0	0,00	$1,91 \cdot 10^{-5}$	0	0,00	$6,10 \cdot 10^{-5}$
1	3,45	$1,49 \cdot 10^{-4}$	1	8,35	$1,78 \cdot 10^{-4}$
2	3,92	$2,49 \cdot 10^{-4}$	2	10,30	$2,75 \cdot 10^{-4}$
3	4,12	$3,54 \cdot 10^{-4}$	3	11,10	$3,71 \cdot 10^{-4}$
4	4,27	$4,56 \cdot 10^{-4}$	4	11,40	$4,85 \cdot 10^{-4}$
5	4,40	$5,59 \cdot 10^{-4}$	5	11,70	$5,82 \cdot 10^{-4}$
6	4,55	$6,66 \cdot 10^{-4}$	6	12,00	$7,93 \cdot 10^{-4}$
7	4,75	$7,98 \cdot 10^{-4}$	7	12,40	$8,84 \cdot 10^{-4}$
8	4,90	$9,00 \cdot 10^{-4}$	8	12,70	$9,90 \cdot 10^{-4}$
9	5,05	$1,01 \cdot 10^{-3}$	9	13,10	$1,09 \cdot 10^{-3}$

Versuch VUV-Strahler (11 W), 40 mm-Reaktor ($E_W = 147 \text{ W/m}^2$)

t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L	t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L
0	0,00	$1,37 \cdot 10^{-5}$	0	0,00	$5,38 \cdot 10^{-5}$
1	1,24	$1,41 \cdot 10^{-4}$	1	8,32	$1,88 \cdot 10^{-4}$
2	2,47	$2,43 \cdot 10^{-4}$	2	9,80	$2,95 \cdot 10^{-4}$
3	3,71	$3,43 \cdot 10^{-4}$	3	10,60	$3,93 \cdot 10^{-4}$
4	4,94	$4,40 \cdot 10^{-4}$	4	10,80	$4,78 \cdot 10^{-4}$
5	6,18	$5,44 \cdot 10^{-4}$	5	11,10	$5,84 \cdot 10^{-4}$
6	7,42	$6,75 \cdot 10^{-4}$	6	11,30	$7,75 \cdot 10^{-4}$
7	8,65	$7,70 \cdot 10^{-4}$	7	11,70	$9,00 \cdot 10^{-4}$
8	9,89	$8,75 \cdot 10^{-4}$	8	12,50	$9,97 \cdot 10^{-4}$
9	11,12	$9,81 \cdot 10^{-4}$	9	12,60	$1,08 \cdot 10^{-3}$

Versuch UV-Strahler (11 W), 88 mm-Reaktor ($E_W = 56,7 \text{ W/m}^2$)

t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L	t min	E_A W/m ²	Fe(II) mol/L
0	0,00	$3,39 \cdot 10^{-5}$	0	0,00	$3,94 \cdot 10^{-5}$
1	0,77	$1,00 \cdot 10^{-4}$	1	0,75	$9,35 \cdot 10^{-5}$
2	0,77	$1,70 \cdot 10^{-4}$	2	0,75	$1,83 \cdot 10^{-4}$
3	0,80	$2,71 \cdot 10^{-4}$	3	0,75	$2,67 \cdot 10^{-4}$
4	0,80	$3,52 \cdot 10^{-4}$	4	0,77	$3,56 \cdot 10^{-4}$
5	0,80	$4,49 \cdot 10^{-4}$	5	0,77	$4,39 \cdot 10^{-4}$
6	0,80	$5,98 \cdot 10^{-4}$	6	0,77	$5,36 \cdot 10^{-4}$
7	0,80	$6,86 \cdot 10^{-4}$	7	0,77	$6,39 \cdot 10^{-4}$
8	0,80	$7,81 \cdot 10^{-4}$	8	0,77	$7,55 \cdot 10^{-4}$
9	0,80	$8,79 \cdot 10^{-4}$	9	0,80	$8,42 \cdot 10^{-4}$

A.10 Volumenströme und Ozongenerierung mittels VUV

Reaktor 76 mm bzw. 110 mm Durchmesser, Tauchrohr 32 mm Durchmesser

Stufe	Q(Wasser) [L/min]	Re		Q(Gas) [L/h]	Ozongenerierung	
		76 mm	110 mm		21 W, Luft [µg/min]	60 W, Luft [µg/min]
0	15,0	2947	2242	0	0	0
1	14,1	2770	2107	7	103	30
2	13,8	2712	2062	11	142	86
3	13,0	2554	1943	17	219	219
4	11,4	2240	1704	40	426	760
5	8,8	1729	1315	60	500	1200
6	5,8	1140	867	80	624	1300
7	2,7	531	403	120	749	2000

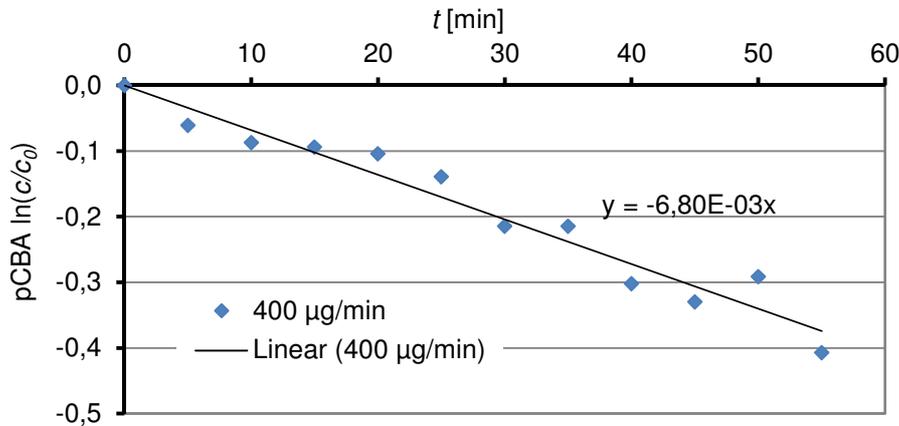
Richtwert für turbulente Strömung: $Re = 2000$

A.11 Geosminabbau mittels UV/O₃ und VUV/O₃Reaktor 40 mm, Strahlerleistung 11 W, Reinstwasser, c₀(Geosmin): 100 ng/L

UV/O ₃			VUV/O ₃	
Ozondosis [$\mu\text{g}/\text{min}$]	Ozon _{gelöst} [mg/L]	k'_H [m^2/J]	Ozon _{gelöst} [mg/L]	k'_H [m^2/J]
0				$1,25 \cdot 10^{-3}$
25	<0,01	$7,73 \cdot 10^{-5}$	<0,01	$1,35 \cdot 10^{-3}$
50-55	<0,01	$1,22 \cdot 10^{-4}$	<0,01	$1,38 \cdot 10^{-3}$
80	<0,01	$1,99 \cdot 10^{-4}$	<0,01	$1,39 \cdot 10^{-3}$
100	<0,01	$2,46 \cdot 10^{-4}$	<0,01	$1,46 \cdot 10^{-3}$
300	0,017	$3,35 \cdot 10^{-4}$	0,006	$1,46 \cdot 10^{-3}$
900	0,085	$8,25 \cdot 10^{-4}$	0,031	$1,82 \cdot 10^{-3}$
1500	0,148	$8,92 \cdot 10^{-4}$	0,087	$2,10 \cdot 10^{-3}$
3000	0,337	$1,09 \cdot 10^{-3}$	0,201	$2,60 \cdot 10^{-3}$
3900	0,518	$1,12 \cdot 10^{-3}$		

A.12 Beispielrechnung Hydroxylradikalkonzentration

- Ermittlung der Abbaukonstante pseudo-erster Ordnung für *p*-CBA in Modellwasser (Reinstwasser mit 15 mmol/L HCO_3^-)



$$k'_{p-CBA} = 6,80 \cdot 10^{-3} \text{ 1/min} = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}$$

- Berechnung der stationären Hydroxylradikalkonzentration im Modellsystem (nach Gl. 3.20)

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} = \frac{k'_{p-CBA}}{k_{p-CBA, \bullet\text{OH}}} = \frac{1,13 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s}}{5 \cdot 10^9 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}} = 2,27 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L}$$

- Berechnung der Hydroxylradikalbildungsrate mit der Scavengingrate des Modellsystems (nach Gl. 3.21)

$$\text{scavenging rate} = \sum_i k_{S_i} \cdot [S_i] = k_{\text{HCO}_3^-} \cdot [\text{HCO}_3^-] = 8,5 \cdot 10^6 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)} \cdot 15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L} = 1,28 \cdot 10^5 \text{ 1/s}$$

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} = \frac{\text{formation rate of } \bullet\text{OH}}{\text{scavenging rate}} \quad \text{formation rate of } \bullet\text{OH} = [\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} \cdot \text{scavenging rate}$$

$$\text{formation rate of } \bullet\text{OH} = 2,27 \cdot 10^{-14} \text{ mol/L} \cdot 1,28 \cdot 10^5 \text{ 1/s} = 2,89 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

- Berechnung der stationären Hydroxylradikalkonzentration in Reinstwasser (Matrix des Abbauversuches von Geosmin, Berücksichtigung des MeOH-Gehaltes der Stammlösung) (nach Gl. 3.21)

$$\text{scavenging rate (DOC)} = k_{\text{DOC}} \cdot [\text{DOC}] = 2,5 \cdot 10^4 \text{ L/(mg} \cdot \text{s)} \cdot 0,1 \text{ mg/L} = 2,5 \cdot 10^3 \text{ 1/s}$$

$$\text{scavenging rate (MeOH)} = k_{\text{MeOH}} \cdot [\text{MeOH}] = 8,9 \cdot 10^8 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)} \cdot 2,47 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L} = 2,19 \cdot 10^4 \text{ 1/s}$$

$$[\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} = \frac{\text{formation rate of } \bullet\text{OH}}{\text{scavenging rate}} = \frac{2,89 \cdot 10^{-9} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{(2,5 \cdot 10^3 + 2,19 \cdot 10^4) \text{ 1/s}} = 1,18 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L}$$

- Berechnung der Abbaukonstante für Geosmin (in Anlehnung an Gl. 3.20) mit den Reaktionskonstanten aus Tabelle 20 ($k_{\text{Geosmin}, \bullet\text{OH}} = 1,4 \cdot 10^{10} \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$ [Glaze, 1990], $k_{\text{Geosmin}, \bullet\text{OH}} = 7,8 \cdot 10^9 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$ [Peter & von Gunten, 2007])

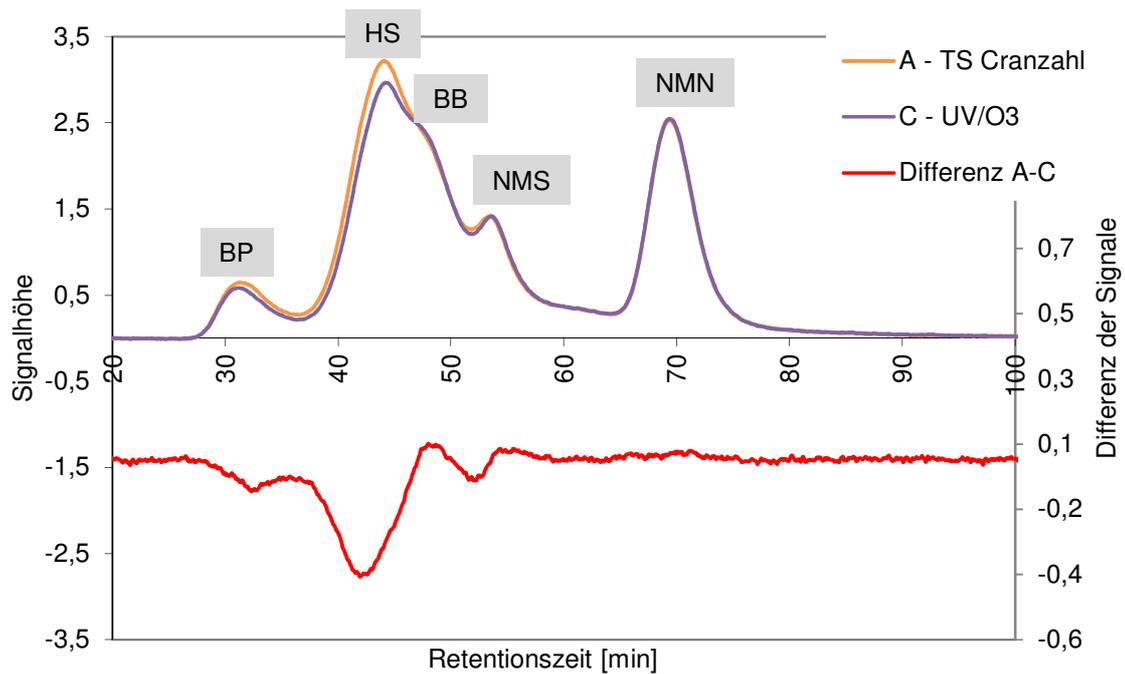
$$[\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} = \frac{k'_{\text{Geosmin}}}{k_{\text{Geosmin}, \bullet\text{OH}}} \quad k'_{\text{Geosmin}} = [\bullet\text{OH}]_{\text{SS}} \cdot k_{\text{Geosmin}, \bullet\text{OH}}$$

$$k'_{\text{Geosmin}} = 1,18 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \cdot 1,4 \cdot 10^{10} \text{ L/(mol} \cdot \text{s)} = 1,66 \cdot 10^{-3} \text{ 1/s} = 0,10 \text{ 1/min}$$

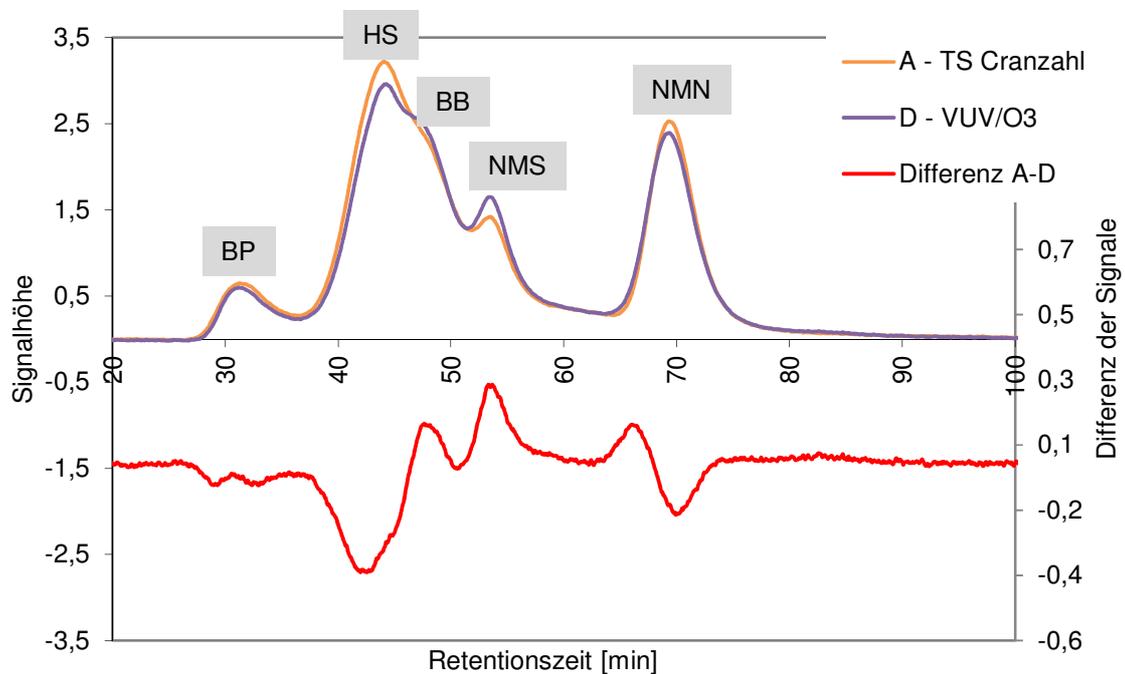
$$k'_{\text{Geosmin}} = 1,18 \cdot 10^{-13} \text{ mol/L} \cdot 7,8 \cdot 10^9 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)} = 9,22 \cdot 10^{-4} \text{ 1/s} = 0,06 \text{ 1/min}$$

Experimentell ermittelte Geschwindigkeitskonstante $k'_{\text{Geosmin}} = 0,07 \text{ 1/min}$

A.13 LC/OCD-Chromatogramme



LC/OCD-Chromatogramm von Wasser aus der TS Cranzahl (Zugabe von 100 ng/L Geosmin und 100 ng/L 2-MIB) vor und nach Behandlung mittels UV/O₃ (35 µg/min) nach 75 min Versuchszeit, (Reaktor: 40/11) (BP – Biopolymere, HS – Huminstoffe, BB – Building Blocks (Huminstoffhydrolysate), NMS - niedermolekulare Säuren, NMN – niedermolekulare Neutralstoffe)



LC/OCD-Chromatogramm von Wasser aus der TS Cranzahl (Zugabe von 100 ng/L Geosmin und 100 ng/L 2-MIB) vor und nach Behandlung mittels VUV/O₃ (35 µg/min) (Bestrahlungszeit für 90 % Geosminabbau), (Reaktor: 40/11) (BP – Biopolymere, HS – Huminstoffe, BB – Building Blocks (Huminstoffhydrolysate), NMS - niedermolekulare Säuren, NMN – niedermolekulare Neutralstoffe)

Erklärung:

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als diese kenntlich gemacht worden. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie der Herstellung des Manuskriptes habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

.....

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines oder mehrerer Promotionsberater(s) in Anspruch genommen. Dritte haben vor mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke der Promotion vorgelegt.

Ich bestätige, dass ich die Promotionsordnung der Fakultät Forst-, Geo- und Hydrowissenschaften der TU Dresden anerkenne.

Dresden, 3.04.2012