

Ammonium-Belastung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser

-

Bewertung von MNA-Konzepten und möglichen Anammox-Reaktionen

 Studienarbeit im Modul T3100



Studienarbeit

Modul Modul T3100

Name, Vorname: Hug, Vanessa

Kurs: TSHE08

Matrikelnummer: 2137260

Zeitraum: 5. Semester

Ausbildungsbetrieb: LUBW -
Landesanstalt für
Umwelt, Messungen
und Naturschutz

Ausbildungsleiter: Herr Dr. Volker Giraud
(seit 01.07.09)

Herr Peter Pesch
(bis 30.06.09)

Betreuer: Herr Dr. Wolfgang
Kohler
Referat 22-Boden,
Altlasten

Datum: Oktober-Dezember
2010

Ammonium-Belastung des Wirkungspfades

Boden-Grundwasser

-

Bewertung von MNA-Konzepten und möglichen

Anammox-Reaktionen

VORBEMERKUNG

Zur besseren Lesbarkeit wurden geschlechterbezogene Bezeichnungen in männlicher Form verwendet. Sie gelten gleichermaßen für weibliche Beschäftigte.

BEARBEITUNG LUBW Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg
Postfach 100163, 76231 Karlsruhe
Referat 22- Boden, Altlasten
Hug Vanessa

STAND Oktober-Dezember 2010

Nachdruck - auch auszugsweise - ist nur mit Zustimmung der LUBW unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

ABBILDUNGSVERZEICHNIS	5
TABELLENVERZEICHNIS	6
ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS	7
ZUSAMMENFASSUNG	8
1 EINLEITUNG	9
2 HINTERGRÜNDE ZU ALTLASTEN	11
2.1 Definition Altlasten	11
2.2 Zuständigkeiten der Altlastenbearbeitung	11
2.3 Das Bewertungsverfahren	12
2.3.1 Das Priorisierungsverfahren	12
2.3.2 Stufenweise Bearbeitung	12
3 NATURAL ATTENUATION	16
3.1 Definition von Natural Attenuation	16
3.2 Entscheidungskriterien für MNA-Konzepte	17
3.2.1 Einordnung von MNA-Konzepten in die systematische Altlastenbearbeitung in BW	18
3.3 Grundsätzliche Einflussparameter auf das NA-Potential	19
4 NA-PROZESSE BEI AMMONIUM-BELASTUNGEN	20
4.1 Eigenschaften von Ammonium	20
4.2 Rechtliche und standortbezogene Rahmenbedingungen	22
4.3 Systematische Altlastenbearbeitung bei Standorten mit Ammoniumbelastung	25
4.4 Physikalische und chemische Gesetzmäßigkeiten	27
4.5 Verfahren zur Untersuchung	32
4.5.1 Beprobung und Analyse	33
4.5.2 Numerische Berechnungsmodelle und Szenarien	35
4.5.3 Stickstoffbilanzierung	37
4.6 Beispielstandort Osterhofen	38
4.7 Beispielstandort Offenburg Cattunlache	39
5 ANAMMOX-REAKTIONEN	43
5.1 Bedeutung für die Stoffkreisläufe	44
5.2 Einsatz bei Kläranlagen	46
5.3 Bedeutung im Meer	48
5.4 Bedeutung für Grundwasserschadensfälle mit Ammoniumbelastung	50
6 AUSBLICK	53
7 GLOSSAR	54
8 LITERATURVERZEICHNIS	56

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schema zum Ablauf der Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg.....	14
Abbildung 2: Der bisher bekannte Stickstoffkreislauf.....	21
Abbildung 3: Adaptives Untersuchungskonzept zur iterativen Bestimmung der Fahnenausdehnung	26
Abbildung 4: Reaktionsfront einer Schadstofffahne.....	28
Abbildung 5: Ausmaß der Kontamination der AA Offenburg Cattunlache.....	39
Abbildung 6: Aufbau des Bakeriums Candidatus <i>Kuenenia stuttgartiensis</i>	44
Abbildung 7: Einflüsse auf die verschiedenen Stoffkreisläufe	45
Abbildung 8: Der Kohlenstoffkreislauf.....	45
Abbildung 9: Möglichkeiten der Stickstoffeliminierung in Kläranlagen.....	46
Abbildung 10: Der marine Stickstoffkreislauf	48
Abbildung 11: Primärproduktion des Meeres	49

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Kriterien für die Akzeptanz eines MNA-Konzepts.....	18
Tabelle 2: Teilprozesse der Nitrifikation	21
Tabelle 3: Bedarf an Sauerstoff zum Abbau von 1 g Schadstoff in Nitrat.....	23
Tabelle 4: Bedingungen für NA	23
Tabelle 5: Berechnung der Fracht	24
Tabelle 6: Orientierungswerte für Ammonium-Belastungen beim Wirkungspfad Boden- Grundwasser.....	24
Tabelle 7: KORA Empfehlung zum Vorgehen in der Praxis.....	25
Tabelle 8: Analyseverfahren von Stickstoffverbindungen [11]	35
Tabelle 9: Wichtige Parameter für die Modellierungen.....	36
Tabelle 10: Relationen für die Stickstoffbilanzierung	37
Tabelle 11: Ergebnisse der Mischprobe des Deponiesickerwassers (Tiefe: 10-15 m).....	40
Tabelle 12: Vergleich Anammox-Verfahren und konventionelle Abwasserreinigung.....	47
Tabelle 13: Mögliche Szenarien in Bezug auf die Anammox-Reaktion.....	52

Abkürzungsverzeichnis

AA	Altablagerung
BAK	Bodenschutz- und Altlastenkataster
BBodSchG	Bundesbodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
DU	Detailuntersuchung
E_{\max} -Wert	Maximal zu erwartende Fracht
ENA	Enhanced Natural Attenuation
GOK	Geländeoberkante
In-Situ	Vor-Ort
IPV	Immissionspumpversuch
KORA	Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwasser und Böden
LABO	Bund-/Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LBodSchAG	Landesbodenschutz- und Altlastengesetz
LHKW	leichtflüchtige halogenartige Kohlenwasserstoffe
MBA	mechanisch-biologische Abfallbehandlung
MNA	Monitored Natural Attenuation
MVA	Müllverbrennungsanlage
OdB	Ort der Beurteilung
OU	orientierende Untersuchung
PAK	polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
P-W-Wert	Prüfwert
VwV	Verwaltungsvorschrift

Zusammenfassung

Die Altlastenproblematik von Ammoniumschadensfällen begann mit dem Zeitalter der unkontrollierten Deponierung von Abfallansammlungen ganzer Gemeinden und Städte. Die mangelnde Kenntnis über die nachhaltige Abfallentsorgung führte zu punktuellen Belastungen durch Ammonium und weitere, meist organische Schadstoffe. Die Grundwasserschäden erfordern für eine Sanierung erhebliche Investitionen. Oft greift man deshalb auf die Alternative Natural Attenuation, den natürlichen bakteriellen Abbau, zurück. Die gute mikrobiologische Abbaubarkeit von Ammonium durch Nitrifikation und Denitrifikation zeigt sich auch in der biologischen Stufe von Kläranlagen. Die Ammoniumbelastung ist bei Altablagerungen mit Hausmüll sehr häufig vorhanden, wobei die Sanierung jedoch meist als unverhältnismäßig betrachtet wird. Daher wurden in Baden-Württemberg vier Referenzstandorte untersucht und die Anwendung von Natural Attenuation bei Ammoniumschadensfällen erprobt. Dabei wurden teilweise weitere Abbauprozesse auf Grund von Defiziten in der Stickstoffbilanz ersichtlich. Man vermutet, dass diesen Prozessen ein erst kürzlich entdecktes Bakterium zu Grunde liegt, welches unter anaeroben Bedingungen Nitrit und Ammonium zu molekularem Stickstoff umwandelt. Die Anammox-Reaktion wurde in den Sauerstoffminimumzonen des Ozeans und sogar in Kläranlagen gefunden. Es wird vermutet, dass das Bakterium auch am wenig erforschten Meeresboden bzw. an Plattengrenzen dominierend aktiv ist. Die Entdeckung von Anammox-Bakterien verändert den Stickstoffkreislauf und weitere angrenzende Stoff- bzw. Energiekreisläufe. In welchem Ausmaß diese Umwandlungswege den gesamten Kreislauf beeinflussen, ist jedoch noch nicht geklärt.

Die Anammox-Bakterien, der Ordnung *Planctomycetales* angehörend, sind wegen der potentiellen Energieeinsparung und der Reduktion von Kohlendioxid-Emissionen von besonderem wirtschaftlichem Interesse. Für die Abwasseraufbereitung liegen bereits erprobte Verfahren für die biologische Stufe mit Anammox-Bakterien vor.

Sind im Abstrom einer Altablagerung geeignete Milieubedingungen vorhanden, könnte die Anammox-Reaktion einen erheblichen Beitrag zur Kontrolle und zur Stationarität der Schadstofffahne beitragen. Die Anforderungen an die Umgebung der Bakterien, der Bedarf an Nährstoffen oder Wechselwirkungen mit anderen Organismen sind bisher noch unzureichend erforscht. Die Untersuchungen des Bakteriums beziehen sich derzeit lediglich auf aquatische Systeme. Über das Verhalten in den wasserführenden Bodenschichten liegen derzeit jedoch keine spezifischen Aussagen vor. Es ist durchaus möglich, dass die Bakterien eine wesentliche Rolle bei der Bearbeitung von Altablagerungen in Form von Natural Attenuation einnehmen.

Im nachfolgenden Bericht werden die bisherigen Kenntnisse über Ammoniumschadensfälle sowie die Anammox-Bakterien und deren Rolle bei der Altlastenbearbeitung aufgeführt.

1 Einleitung

Aus organischem Material, wie Tierkadavern oder Pflanzen, entsteht bei der Verwesung Ammonium als Abbauprodukt von Proteinen und deren Aminosäuren. Dieser natürliche Stoffkreislauf wird seit seiner Sesshaftigkeit stark von dem Menschen beeinflusst: Essensreste und Exkremete wurden nicht mehr weit in der Natur verbreitet, sondern häuften sich punktuell an. Infolgedessen kam es vermehrt zum Ausbruch von Seuchen und Krankheiten. Diese wurden besonders im Mittelalter durch dichte Besiedlung, wo Abfall direkt auf die Straße geworfen wurde, zu Epidemien. Selten gab es ein Abfallentsorgungssystem, wie z. B. das *Freiburger Bächle*. Erst in der Neuzeit wurde der Abfall alle paar Monate gesammelt und außerhalb von Wohnsiedlungen vergraben: Die Epoche der Mülldeponien begann. Ein Fortschritt war dies nicht, da der Müll wahllos in alten Gruben oder Bergwerken verscharrt wurde. Mit dem Zuwachs der chemischen Industrie im 20. Jahrhundert kamen neben Hausmüll auch gefährliche, teilweise sehr schlecht oder nicht abbaubare Giftstoffe hinzu. Die Deponien verursachten durch Geruch und Brände Verschmutzungen von Luft, Gewässer und Grundwasser, so dass eine Belastung von Mensch und Umwelt ersichtlich wurde.

Erst im Jahre 1969 wurde in Deutschland die erste Regelung zur Ablagerung von Abfällen¹ vom Bundesgesundheitsamt veröffentlicht. Mit zunehmender Abfallmenge und wachsender Umweltbelastung folgten weitere Regelungen, wie z. B. die TA Siedlungsabfall (1993), welche in der Abfallablagerungsverordnung in nationales Recht umgesetzt wurde. Seit 2009 gibt es eine neue Deponieverordnung², die sämtliche Richtlinien und Verwaltungsvorschriften zusammenfasst. Heutzutage wird Abfall fast ausschließlich wiederverwertet³. Ist eine Verwertung nicht möglich, so werden die anfallenden Abfallmengen auf MBAs bzw. MVAs vorbehandelt und lediglich der anfallende Schlamm und Verbrennungsrückstände unter strengen Anforderungen⁴ abgelagert.

Die ehemaligen willkürlich angelegten Altablagerungen sind Zeitzeugen vergangener Epochen. Sie belasten heute die Umwelt und die Gesundheit der Menschen. Dabei ist vor Allem der Wirkungspfad Boden-Grundwasser direkt oder durch Sickerwasser betroffen. Die Ammonium-Belastung tritt immer in Begleitung weiterer organischer Schadstoffe, wie PAK oder LHKW auf. Häufig ist eine konventionelle Sanierung wirtschaftlich nicht tragbar, so dass man versucht auf die Alternative Natural Attenuation (NA), dem natürlichen mikrobiologischen Abbau, zurückzugreifen. Zum Einsatz von NA müssen viele Voraussetzungen geschaffen werden und ausreichende Kenntnis über die Vorgänge im Boden vorhanden sein, weshalb NA-Prozesse für Ammoniumschadensfälle an vier

¹ ZfA Merkblatt M3 des Bundesgesundheitsamtes, bekannt als „Urknall der Deponietechnik“

² DepV, in Kraft seit 16. Juli 2009

³ KrW-/AbfG, in Kraft seit Oktober 1996

⁴ Multibarrierenkonzept nach DepV (2009)

Referenzstandorten untersucht werden. Dabei wurde bisher der Abbau von Ammonium über die Nitrifikation zu Nitrat und der darauf aufbauenden Denitrifikation zu molekularem Stickstoff untersucht. Defizite in Stickstoffbilanzen deuteten jedoch auf weitere Abbauvorgänge im Boden hin. Dies könnte im Zusammenhang mit einem neu entdeckten Bakterium stehen, welches unter anaeroben Bedingungen Ammonium zu molekularem Stickstoff umwandelt. Der Nachweis der Bakterienaktivität könnte ein Vorteil für die Nutzung von Natural Attenuation bei Ammoniumschadensfällen sein.

Dieser Thematik soll in diesem Bericht nachgegangen werden. Des Weiteren werden zuvor wichtige Voraussetzungen und Methoden für die Zulassung von Natural Attenuation erläutert.

2 Hintergründe zu Altlasten

2.1 DEFINITION ALTLASTEN

Der Begriff Altlasten ist im BBodSchG § 2 Abs. 5 definiert. Es ist ein Überbegriff für Altablagerungen, d. h. ehemalige Mülldeponien, und Altstandorte, also ehemalige industriell und gewerblich genutzte Grundstücke. Häufig sind auf diesen Flächen erhöhte Konzentrationen von Schadstoffen anzutreffen, die Mensch und Umwelt belasten, sodass Handlungsbedarf besteht.

Das BBodSchG⁵ und die BBodSchV⁶ schreiben vor, dass die Flächen auf folgende Wirkungspfade untersucht werden sollen: Boden-Mensch, Boden-Grundwasser und Boden-Nutzpflanze. In Baden-Württemberg behandelt man aber auch den Wirkungspfad Boden-Oberflächenwasser und die Gefahren durch Deponiegas. In diesem Bundesland ist das Schutzgut Grundwasser mit 82 % am meisten betroffen, dann folgt der Wirkungspfad Boden-Mensch mit 13 %. Die weiteren Wirkungspfade sind weniger betroffen.

Für die einzelnen Wirkungspfade wird jeweils ein bestimmter repräsentativer Punkt festgelegt, um zu beurteilen, ob der Schadstoff für den einzelnen Wirkungspfad relevant ist. Diesen Punkt nennt man „Ort der Beurteilung“. Er wird beim Wirkungspfad Boden-Grundwasser als Übergangsbereich zwischen gesättigter und ungesättigter Zone definiert.

2.2 ZUSTÄNDIGKEITEN DER ALTLASTENBEARBEITUNG

Die Zuständigkeit der Altlastenbearbeitung ist verteilt auf verschiedene Verwaltungsbehörden:

Das Umweltministerium ist hier die oberste Bodenschutz- und Altlastenbehörde. Es ist verantwortlich für die Rechtsverordnung über Sachverständige und Untersuchungsstellen und zur Regelung von Bewertungskommissionen. Die Landratsämter und die Kommunen sind die untere Altlasten- und Bodenschutzbehörden. Sie sind verantwortlich für die Durchführung der Maßnahmen und führen in diesem Rahmen auch das Altlasten- und Bodenschutzkataster für ihre Dienstbezirke.

Die LUBW regelt die Koordination, gibt Information und Beratung, wertet aber auch die Daten aus dem Altlastenkataster aus und unterstützt das Umweltministerium zum Beispiel bei Stellungnahmen oder Landtagsanfragen.

⁵ § 1 und § 2 Abs. 2 BBodSchG

⁶ § 2 Zif. 8 BBodSchV

2.3 DAS BEWERTUNGSVERFAHREN

2.3.1 DAS PRIORISIERUNGSVERFAHREN

Da es sehr viele altlastverdächtige Flächen in Baden-Württemberg gibt, ist eine Priorisierung nötig, die bestimmt, welche Flächen zuerst bearbeitet werden müssen. Hierzu wird das prioritätssetzende Risiko (R_{PS}) ermittelt.

Um das R_{PS} einer Altlast zu bestimmen, ging man 1988, dem Jahr des Beginns der Altlastenbearbeitung, von der Grundvorstellung aus: „Was wäre, wenn die Altablagerung oder der Altstandort auf einer Deponie mit bestimmten Kriterien abgelagert wird?“. Dies war dann der „Standardzustand“ um alle Altlasten damit zu vergleichen. Das Verfahren ist bezogen auf die Gefahr der gesamten Altlast, nicht auf einen Einzelstoff. Das Priorisierungsverfahren erfolgt schon zu Beginn der Ermittlungen und kann im Laufe der Altlastenbearbeitung durch neue Erkenntnisse verfeinert werden.

Durch Abweichungen von diesem „Standardzustand“ leitet sich dann die grundsätzliche Stoffgefährlichkeit der Altlast ab (dazu wurde eine Liste mit verschiedenen Faktoren erstellt, die dann einen bestimmten Faktor ergeben (Ermittlung des r_0 -Faktor: Stoffgefährlichkeit).

Anschließend werden die Merkmale (m_{1-4} -Werte) im Hinblick auf die verschiedene Risiken (des Austrags, am OdB und der örtlichen Verhältnisse) beurteilt und stufenweise miteinander multipliziert, um diese Risiken zu erhalten.

Letztendlich wird der r_0 -Wert mit allen m -Werten multipliziert und es ergibt sich das prioritätssetzende Risiko (je höher der Wert, desto dringender besteht Handlungsbedarf). Für den R_{PS} -Wert von unter 4 wurde festgelegt, dass die kommunale Fläche finanziell nicht unterstützt wird.

Die LUBW hat für dieses Bewertungsverfahren eine Fachanwendung, mit dem Namen „XUMA“ entwickelt, wobei eine Liste von Merkmalen eingesetzt werden muss und das Programm dann den R_{PS} -Wert, sowie die einzelnen Risiken berechnet.

2.3.2 STUFENWEISE BEARBEITUNG

Schon 1988 sah man das stufenweise Vorgehen als die effektivste Lösung zur Altlastenbearbeitung an. Der erste Schritt ist die Erfassung der Fläche und die Informationsermittlung mit der historischen Untersuchung (HU, sogenannte „Histe“) über die Gewerbe die dort ansässig waren bzw. welches Material auf dieser Fläche abgelagert wurde. Ist dieser Schritt vollzogen, befindet sich die Fläche auf dem Beweinsniveau 1. Ist die Fläche nicht altlastenrelevant, so wird sie als A-Fläche bezeichnet. Die unterste Bodenschutz- und Altlastenbehörde (Landratsamt oder Kommune) verwaltet die Daten im Bodenschutz- und Altlastenkataster. Daraus werden die Daten monatlich in das Umwelt-Informationssystem (UIS) der LUBW übertragen.

Anschließend erfolgt die Gefährdungsabschätzung, sie ist unterteilt in zwei Schritte: die *Orientierende Untersuchung* (OU) und die *Detailuntersuchung* (DU).

1. Bei der orientierenden Untersuchung wird geklärt ob ein hinreichender Verdacht auf eine Altlast oder auch schädliche Bodenveränderung (SBV) besteht und welche Wirkungspfade in diesem Fall relevant sind. Ausschlaggebend ist die Konzentration des Schadstoffes am Ort der Beurteilung (Prüfwertüberschreitung beim einzelnen Wirkungspfad). Außerdem wird geprüft, ob die Gefahr schon mit einfachen Mitteln behoben werden kann. Ist dies der Fall, so ist keine Detailuntersuchung erforderlich und der Fall bleibt auf Beweisniveau 2 und kann als A- oder B-Fläche eingestuft werden.
2. Die Detailuntersuchung klärt, ob eine Gefahr für ein Schutzgut besteht bzw. schon ein Schaden eingetroffen ist. Mögliche vorhandene Lücken in der Datenerfassung sollen gefüllt werden und die Belastbarkeit und Repräsentanz der Ergebnisse wird geprüft. Die DU soll folgende Erkenntnisse bringen: die Schadstoffmenge im Herd und deren weitergehende Entwicklung soll erfasst werden, der kontaminierte Bereich soll abgegrenzt werden, die Möglichkeiten der Schadstoffreduzierung, sowie der weitere Handlungsbedarf sollen geklärt und begründet werden. In manchen Fällen kann man nach der DU auf weitere Maßnahmen verzichten, da die Verhältnismäßigkeit nicht gegeben ist. Voraussetzung hierfür ist allerdings, dass die Immissions- und Emissionsbegrenzung eingehalten wird⁷.

Nach Abschluss dieser Stufe befindet sich die Fläche auf Beweisniveau 3. Manchmal zeigt sich auch, dass die Prüfwerte am OdB nur geringfügig überschritten werden, dadurch kann die Fläche dann als A- oder B-Fall ausgeschieden werden. Könnte möglicherweise eine Gefahr von der Fläche ausgehen, so ist es eine B-Fläche. Ist es eine B-Fläche ohne Gefahrenbezug, kommt sie in das Bodenschutzkataster, ist es eine B-Fläche mit Gefahrenbezug wird sie im Altlastenkataster vermerkt (Diese Entscheidung ist erst ab Beweisniveau 3 zulässig).

Der letzte Schritt ist die Sanierungsuntersuchung. Hierbei wird die Anwendbarkeit und Wirksamkeit von möglichen Sanierungsmaßnahmen untersucht und das Sanierungsziel festgelegt. Es erfolgt eine Überprüfung der Kostenwirksamkeit des Verfahrens. In diesem Schritt werden der Sanierungsvorschlag und die Gesamtbeurteilung ausgearbeitet. Ist dies vollzogen, befindet sich die Fläche auf dem Beweisniveau 4.

Bei Ammoniumschadensfällen ist die konventionelle Gefahrenabwehr häufig unverhältnismäßig, in solchen Fällen wird die Fläche zum C*- oder K*-Fall „Überwachung eines hinzunehmenden Schadens“ (Dies ist auch schon ab Beweisniveau 3 zulässig). In diesem Fall kann die Anwendbarkeit von Natural Attenuation als Alternative zur Sanierung geprüft werden.

⁷ § 4 Abs. 7 BBodSchV

Gegebenenfalls erfolgt eine Sanierung (S). Das zuvor genau überprüfte beste Sanierungsverfahren (meist mehrere verschiedene Teilverfahren) wird auf die gesamte Fläche übertragen um die Schadstoffe aus dem Boden, dem Grundwasser (bzw. aus der Bodenluft) zu entfernen. Dieser Prozess kann über Jahrzehnte andauern. Ist dieser Prozess vollendet und das Sanierungsziel erreicht, wird die Fläche auf Beweisniveau 5 bewertet. Nun besteht bestenfalls keine Gefahr für die einzelnen Wirkungspfade mehr. Die Fläche kann nun, je nachdem wie das Sanierungsziel war, neu genutzt werden. Entspricht die Konzentration von Schadstoffen im Boden zum Beispiel den Prüfwerten für Ackerbauflächen (z. B. Arsen; Prüfwert: 0,4 mg/kg), so ist diese Nutzung möglich. Wurde aber nur bis zu einem bestimmten Maßnahmenwert für eine Grünlandfläche saniert (Arsen; Maßnahmenwert: 50 mg/kg), so kann diese Fläche keine Ackerbaufläche sein.

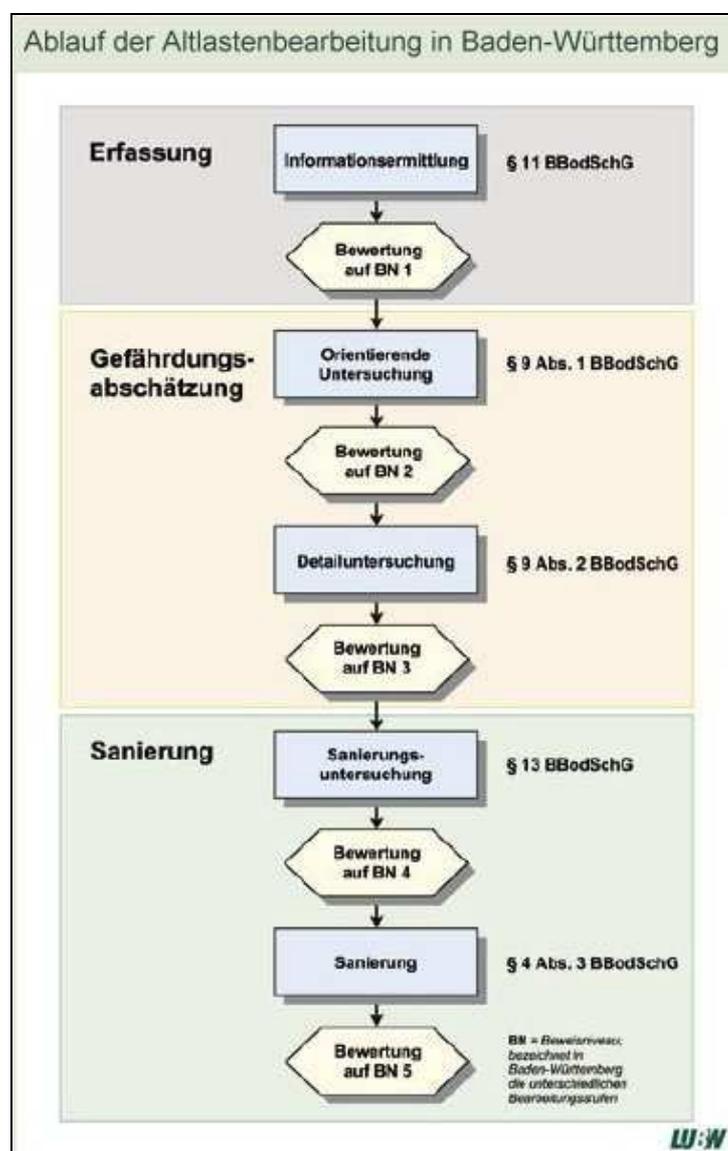


Abbildung 1: Schema zum Ablauf der Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg

Nach jedem dieser Schritte erfolgt eine Bewertung im Rahmen einer Altlastenbewertungskommissionssitzung. Dabei werden die Untersuchungsschritte und bisherigen Ergebnisse der Flächen besprochen werden und das weitere Vorgehen erarbeitet. Das betroffene Landratsamt hat den Vorsitz und lädt hierzu einen Vertreter der LUBW, des Regierungspräsidiums bzw. des LGRB sowie die Pflichtige (z.B. Gemeinde) ein. Die Vorstellung der einzelnen Fälle erfolgt meist über beauftragte Ingenieurbüros.

Die einzelnen Schritte werden unterschiedlich gefördert. Speziell für die Altlastenproblematik wurde ein Altlasten-Fond geschaffen. So wird die OU noch zu 100 % aus dem Altlastenfond bezahlt, die weiteren Untersuchungen aber nur noch zu 50 %.

Die Behörde ist verpflichtet die orientierende Untersuchung durchzuführen; wenn Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Altlast⁸ bestehen. Das weitere Vorgehen muss der Verursacher (bzw. Inhaber der Fläche) veranlassen⁹. Somit muss der Verpflichtete einen Auftrag zur Untersuchung an geeignete Ingenieurbüros erteilen und dem zuständigen Landratsamt qualifizierte Gutachten vorlegen. Erfüllung dieser Pflicht gibt es eine Frist, ansonsten wird eine Ersatzvornahme eingeleitet.

⁸ § 3 Abs. 1 BBodSchV

⁹ § 9 Abs. 2 BBodSchG

3 Natural Attenuation

3.1 DEFINITION VON NATURAL ATTENUATION

Die US-amerikanische Umweltbehörde EPA definiert Natural Attenuation als „Summe aller physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse, die unter geeigneten Bedingungen ohne menschliches Zutun die Masse, Toxizität, Mobilität und Konzentration von Schadstoffen im Boden und Grundwasser verringern. NA-Prozesse kommen hauptsächlich für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser vor. Sie stellen die Sanierungsbedürftigkeit nicht in Frage, sie dienen lediglich als Alternative, wenn eine konventionelle Sanierung nicht möglich oder unverhältnismäßig ist. Für die Anwendung von NA-Prozessen muss allerdings eine Stationarität der Schadstofffahne in der gesättigten Zone nachgewiesen werden.

In Deutschland wird der Begriff Natural Attenuation enger gefasst. Im Gegensatz zur Definition der EPA werden Verdünnungs- und Verflüchtigungseffekte in der BRD nicht als Natural Attenuation bezeichnet. Diese Effekte führen zu einer Schadstoffverteilung, ohne dass die Schadstofffracht reduziert wird. In Deutschland müssen die Prozesse zu einer tatsächlichen Frachtreduktion führen. Diese Prozesse können in destruktive und nicht destruktive Prozesse unterschieden werden:

Grundsätzlich beschreiben destruktive Prozesse den mikrobiologischen Abbau von organischen Schadstoffen bis zur vollständigen Mineralisierung. Dafür muss ein geeigneter Reaktionsraum vorhanden sein, wie zum Beispiel die Schadstofffahne im Grundwasserleiter. Stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Schadstoffnachlieferung aus der Schadstoffquelle und dem Schadstoffabbau ein, so führt dies zu einer stationären Schadstofffahne. Das heißt, dass die Fahnenspitze ortsfest ist.

Nichtdestruktive Prozesse hingegen sind Sorptions- und Fällungsreaktionen. Diese chemischen und sorptiven Bindungen mit dem Untergrundmaterial führen zwar vorübergehend zu einer Frachtreduktion, die Prozesse sind jedoch reversibel, sodass sich der Schadstoff nach geraumer Zeit wieder lösen kann und eine erneute Gefahr für das Grundwasser darstellt. Des Weiteren führt die begrenzte Schadstoffspeicherkapazität des Bodens (abhängig vom Retardationsfaktor) nach einiger Zeit zu einer abstromigen Verlagerung der aktiven Reaktionszone.

In Deutschland werden NA-Prozesse weiter unterteilt in Monitored Natural Attenuation (MNA) und Enhanced Natural Attenuation (ENA). Dies dient der Überwachung der natürlichen Abbauprozesse. Nachfolgend sollen beiden Verfahren kurz erläutert werden.

Monitored Natural Attenuation (MNA) kann als „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen“ beschrieben werden. Wichtig ist hierbei, dass eine ständige Überwachung des Schadstofffahne durchgeführt wird. Es muss beispielsweise nachgewiesen werden, dass die

Schadstofffahne weiterhin stationär ist, andernfalls muss wieder auf eine konventionelle Sanierung zurückgegriffen werden.

Im Gegensatz zu MNA ist Enhanced Natural Attenuation (ENA) eine aktive In-Situ-Sanierungsmaßnahme. Man versucht hierbei einen geeigneten Reaktionsraum für den mikrobiologischen Abbau zu schaffen, indem man je nach Bakterien- und Schadstoffarten aerobe bzw. anaerobe Verhältnisse schafft. Dazu werden Sauerstoff bzw. sauerstoffzehrende Reagenzien zugegeben.

Der Unterschied zu einer mikrobiologischen In-Situ-Sanierung liegt darin, dass ENA nicht im Bereich des Schadensherdes, sondern im Bereich der Schadstofffahne eingesetzt wird. Desweiteren muss ENA so lange aufrecht erhalten werden, bis keine Schadstoffe mehr aus dem Schadensherd austreten. Eine mikrobiologische In-Situ-Sanierung hingegen kann unter geeigneten Voraussetzungen relativ schnell durchgeführt werden.

Daraus ist zu schließen, dass ENA nur angewandt werden sollte, wenn sich deutliche ökonomische Vorteile ergeben.

3.2 ENTSCHEIDUNGSKRITERIEN FÜR MNA-KONZEPTE

MNA-Konzepte ersetzen keine Sanierung, sie sind lediglich eine Entscheidungsoption, wenn die Sanierungsmaßnahmen nicht verhältnismäßig sind. Es ist zu beachten, dass in Folge dessen ein räumlich und zeitlich begrenzter Grundwasserschaden akzeptiert werden muss.

Das erste Ziel bei der Erkundung der betroffenen Fläche in Bezug auf ein MNA-Konzept ist die Unterscheidung zwischen frachtreduzierenden und verdünnenden Prozessen. Ein MNA-Konzept darf in Deutschland nur angewandt werden, wenn quantitativ nachgewiesen ist, dass die Ursache der Schadstoffminderung hauptsächlich auf der Frachtreduktion durch biologische Prozesse oder chemischen nicht reversiblen Prozessen beruht. Ist dies gewährleistet, können weitere Schritte folgen.

Es wurden bestimmte Voraussetzungen festgelegt, welche gewährleistet sollen, dass kein weiterer Schaden auftritt. Können diese Kriterien erfüllt werden, so darf ein MNA-Konzept angewandt werden (siehe Tabelle 1). Ansonsten muss wiederum auf eine aktive Sanierung zurückgegriffen werden.

Tabelle 1: Kriterien für die Akzeptanz eines MNA-Konzepts

Kriterium	Bedeutung
Identifikation der NA-Prozesse	Klärung, welche Prozesse wesentlich zur Schadstoffreduktion beitragen
Quantifizierung	Nachweis der Frachtreduktion im Verlauf der Fahne
Stationäre Schadstofffahne	Nachweis der räumlich begrenzten Ausbreitung der Schadstoffe im Grundwasserleiter
Stabile und nicht reversible Prozesse	Fahne muss langfristig stationär bleiben
Dauerhafte Überwachung	Kontrolle der NA-Prozesse
Planung einer weiteren Handlungsoption	Möglichkeit des Einschreitens bei nicht ausreichenden NA-Prozessen
Unverhältnismäßigkeit einer Sanierung	NA ist kein Ersatz der Sanierung, sondern lediglich eine Alternative
Duldung eines räumlich und zeitlich begrenzten Grundwasserschadens	NA behebt den Schaden nicht in der Quelle, sondern begrenzt nur den Grundwasserschaden

Bei der Prüfung der Eignung der MNA-Konzepte muss ebenso berücksichtigt werden, ob weitere Schutzgüter durch die bereits eingetretene Schädigung des Grundwassers beeinträchtigt sind. In diesen Fällen kann ein MNA-Konzept nicht zum Einsatz kommen [1], da dies nicht mit den Vorgaben des BBodSchG vereinbar ist¹⁰. Daher muss eine Beeinträchtigung des Bodens bezüglich seiner natürlichen Bodenfunktionen¹¹, seiner Nutzungsfunktionen¹² und der Nutzung der Gewässer berücksichtigt werden.

Es ist nicht sinnvoll für MNA-Konzepte einen zeitlichen Rahmen festzulegen, da die Lebensdauer der Schadstofffahne von der Dauer der Emissionen aus dem Schadensbereich abhängt.

3.2.1 EINORDNUNG VON MNA-KONZEPTEN IN DIE SYSTEMATISCHE ALTLASTENBEARBEITUNG IN BW

Bisher wurden MNA-Konzepte in der stufenweisen Altlastenbearbeitung in BW nur wenig berücksichtigt. Bei der Erstellung eines MNA-Konzeptes können deshalb nur Hinweise zur Ausarbeitung des MNA-Konzepts gegeben werden. Im Vordergrund der DU bzw. der OU steht die Messung einfacher chemisch-physikalischer Parameter wie das Redoxpotential oder die Reduktion

¹⁰ § 1 BBodSchG

¹¹ Def. § 2 Abs. 2, Nr. 1 BBodSchG

¹² Def. § 2 Abs. 2 Nr 3 BBodSchG

von Nitrat im Grundwasser, was einen Hinweis auf mikrobiologische Abbaureaktionen sein kann. Ebenso kann die Zusammensetzung der Böden als Reaktionsraum von NA-Konzepten ein entsprechendes Vorhandensein einschränken.

Liegt der Verdacht nahe, dass NA-Prozesse stattfinden, werden erst bei der SU spezielle NA-Untersuchungen durchgeführt. Da die Erarbeitung eines MNA-Konzepts sehr kostspielig ist, sollte eine Sanierungsnotwendigkeit vorliegen. Bei der SU findet ein Entscheidungsprozess für die Akzeptanz des MNA-Konzepts statt. Dabei werden zuerst alle Sanierungsvarianten einer fachlichen Prüfung unterzogen. Für die Akzeptanz von NA-Prozessen muss die Stationarität der Schadstofffahne gesichert sein. Des Weiteren muss die Unverhältnismäßigkeit einer aktiven Sanierungsmaßnahme überprüft werden.

3.3 GRUNDSÄTZLICHE EINFLUSSPARAMETER AUF DAS NA-POTENTIAL

Für die Bestimmung des NA-Potentials ist es wichtig die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe zu erfassen, da biologische Abbauprozesse grundsätzlich in der wässrigen Phase stattfinden. Die Bioverfügbarkeit wird durch die Sorption (nichtdestruktiver Prozess) der Schadstoffe an die Bodenmatrix charakterisiert. Die Bindung an den Boden ist reversibel und wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Einerseits muss deshalb der Boden auf Korngröße, C_{org} -Gehalt und chemisch-physikalische Parameter (z. B. pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit) untersucht werden, andererseits sind die Stoffeigenschaften der Schadstoffe von Bedeutung. Hierbei ist vor Allem die Löslichkeit im Wasser, die Hydrophilie und die Adsorption am Bodenmaterial einzuschätzen.

Mikrobiologische Reaktionszonen benötigen für die Anpassung an geänderte Randbedingungen längere Zeiträume, wodurch in dieser Zeit keine Stationarität der Schadstofffahne erreicht werden kann. Deshalb sind die Standortfaktoren ebenso zu berücksichtigen. Veränderungen der Grundwassergegebenheiten, wie der Wechsel der Fließgeschwindigkeit, Fließrichtung oder Grundwasserständen, aber auch die Unregelmäßigkeit von Kluftgrundwasserleitern stören den natürlichen Reaktionsraum für NA-Prozesse. Dies gilt auch für Schwankungen des Emissionsverhaltens des Schadstoffherdes, welches durch physikalische Parameter beeinflusst werden kann.

Dennoch kann unter bestimmten Umständen trotz wechselnder Standortgegebenheiten ein MNA-Konzept angewandt werden, sofern ein quantitativer Nachweis der Frachtreduktion und eine stationäre Schadstofffahne nachgewiesen werden können [2].

4 NA-Prozesse bei Ammonium-Belastungen

4.1 EIGENSCHAFTEN VON AMMONIUM

Ammonium ist ein Kation, das aus einem Stickstoffatom und vier Wasserstoffatomen besteht. Es steht als konjugierte Base im Dissoziationsgleichgewicht mit dem hochgiftigen Ammoniak (konjugierte Säure):



Ammonium wird hierbei als ungiftig dargestellt. Jedoch wird vermutet, dass es im Körper auf Grund der Ähnlichkeit mit Kalium die kaliumgesteuerten Synapsen blockiert, so dass vermehrt Calcium in die Nervenzellen gelangt und deren Apoptose ausgelöst wird.

Je höher der pH-Wert ist, desto mehr Ammoniak verdampft. Ammoniak ist sehr gut wasserlöslich, weshalb es beim Einatmen stark ätzend auf die Schleimhäute wirkt. Das Verschlucken von Ammoniaklösung führt zu starken Blutungen der inneren Organe, da die Zellwände verätzt werden.

Auf Grund dieses Dissoziationsgleichgewichts ist es ebenso wichtig Grenzwerte für Ammonium einzuhalten.

Stickstoff bildet die Basis von Aminosäuren, die Bausteine von Proteinen. Stickstoff ist neben Sauerstoff und Kohlenstoff die essentielle Basis zum Leben auf der Erde. Der Stickstoffanteil in der Luft beträgt 99 %. Der geringe Anteil des Stickstoffs im anthropogen nicht beeinflussten Boden liegt zu 95 % in organisch gebundener Form vor [3]. Die restlichen 5 % sind Ammonium, Nitrat und Nitrit, die als Abbauprodukte des organischen Materials im Stickstoffkreislauf eine besondere Bedeutung einnehmen (siehe Abbildung 2).

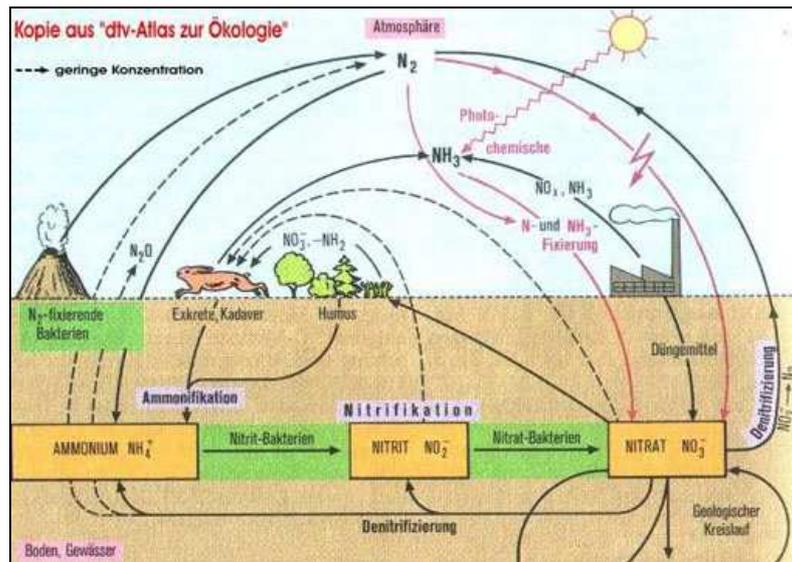


Abbildung 2: Der bisher bekannte Stickstoffkreislauf

Durch Ammonifikation entsteht aus organischen Bestandteilen Ammonium. Die Ammonifikation ist begründet durch den mikrobiologischen Abbau von organischem Material. Auf Grund der guten Löslichkeit in Wasser kann dieses schnell durch Sickerwasser in die gesättigte Zone gelangen und durch sein Dissoziationsgleichgewicht mit Ammoniak eine ernst zu nehmende Gefahr für Mensch und Umwelt darstellen.

Im günstigen Fall wird Ammonium allerdings durch mikrobiologischen Abbau nitrifiziert. Diese Prozesse sind bei der Behandlung von Ammoniumbelastungen mit NA-Prozessen relevant. Die Nitrifikation erfolgt unter aeroben Bedingungen in zwei Schritten:

Tabelle 2: Teilprozesse der Nitrifikation

		Reaktion	Bakterien
1	Oxidation von Ammonium zu Nitrit	$2NH_4^+ + 3O_2 + 2H_2O \rightarrow 2NO_2^- + 4H_3O^+$	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrosococcus • Nitrosomas • Nitrospira • Nitrososvibrio • Nitrosolobus
2	Oxidation von Nitrit zu Nitrat	$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^-$	<ul style="list-style-type: none"> • Nitrobacter • Nitrospira • Nitrospina • Nitrococcus

Die Nitrifikation verläuft, vorausgesetzt es sind genügend Nitrifikanten und Sauerstoff vorhanden, bei pH 6-7 [4]. Das Produkt der Nitrifikation, das Nitrat, kann von Pflanzen aufgenommen werden. Es ist auch ein wesentlicher Bestandteil von Düngemittel. Neben der Aufnahme durch Pflanzen kann Nitrat

auch durch Denitrifizierung in die Atmosphäre gelangen. Dabei können jedoch auch weitere Stickstoffverbindungen, wie das klimarelevante Lachgas oder Stickstoffdioxid (Versauerung des Bodens) entstehen. Diese Stickstoffverbindungen können bei Reaktionen im Grundwasser vernachlässigt werden [5].

Es ist zu beachten dass bei der Oxidation von Ammonium zu Nitrit ebenso ein Dissoziationsgleichgewicht entsteht. Nitrit wirkt unter sauren Milieubedingungen giftig für Bakterien und höhere Organismen. Um einer Versauerung des Bodens entgegen zu wirken, ist es deshalb wichtig, dass im Boden ein Puffersystem, wie z. B. das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht, vorhanden ist.

Neben dem aeroben Abbau von Ammonium wurde neuerdings ein Bakterium entdeckt, welches unter anaeroben Bedingungen Ammonium direkt zu molekularem Stickstoff abbaut. Diese anaerobe Ammoniumreduktion (Anammox-Reaktion) wurde schon von Christensen beschrieben [6]. Die Anammox-Reaktion wird im weiteren Verlauf des Berichts näher erläutert.

4.2 RECHTLICHE UND STANDORTBEOZOGENE RAHMENBEDINGUNGEN

Altlasten mit einer Ammoniumbelastung bergen häufig weitere organische Schadstoffe, wie z. B. PAK oder LHKW, welche eine höhere Sanierungsbedürftigkeit erfordern. Ammonium selbst entsteht oft wiederum als Abbauprodukt aus der Zersetzung dieser Schadstoffe und wird deshalb meist nur an zweiter Stelle betrachtet. Da sich die Kosten der eigentlichen Sanierung auf erhebliche Summen belaufen, kann in vielen Fällen nicht mehr genügend in die Eliminierung des Ammoniums investiert werden.

In diesen Fällen können NA-Prozesse in Betracht gezogen werden. Ammoniumbelastungen sind in den meisten Fällen relevant für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser. Oft liegt bereits eine Belastung des Grundwassers vor, da sich Ammonium auf Grund seines Dissoziationsgleichgewichts grundsätzlich in der wässrigen Phase befindet und durch Sickerwasser ausgewaschen wird. Teilweise reichen ehemalige Ablagerungen bis in die gesättigte Zone, wodurch eine direkte Belastung des Grundwassers vorliegt, wie es die Fälle der ehemaligen Deponie Ettlingen Seehof und der Ablagerung Offenburg Cattunlache zeigen.

Ammonium gilt als gut mikrobiologisch abbaubar. Ein verringertes Wachstum der Fahnenlänge kann häufig beobachtet werden. Allerdings müssen für den Abbau von Ammonium geeignete Milieubedingungen geschaffen werden. Da die Nitrifikation unter aeroben Bedingungen erfolgt, muss genügend gelöster Sauerstoff im Reaktionsbereich vorhanden sein. Die anaerobe Ammonium-Oxidation wird im weiteren Verlauf dieses Berichts erläutert, da diese bei der Sanierung von Altlasten bisher wenig in Betracht gezogen wurde. Dieser Abschnitt beschränkt sich auf die Nitrifikation von Ammonium.

In vielen Fällen können keine geeigneten Reaktionsbedingungen geschaffen werden, so dass die Schadstofffahnen sehr lang sind. Eine Nitrifikation kann beispielsweise bei Sauerstoffgehalten unter 3 mg/l nur noch eingeschränkt stattfinden.

Um die benötigte Menge an Sauerstoff für den Abbau von Ammonium und Nitrit zu Nitrat zu berechnen werden die in Tabelle 3 aufgeführten Relationen angewandt [7].

Tabelle 3: Bedarf an Sauerstoff zum Abbau von 1 g Schadstoff in Nitrat

Abbau von	Benötigte Menge an Sauerstoff [g]	Reaktionsgleichungen
NH_4^+	3,57	$2\text{NH}_4^+ + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NO}_2^- + 4\text{H}_3\text{O}^+$ $2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$
NO_2^-	0,347	$2\text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_3^-$

Die Tabelle zeigt, dass für die erste Teilreaktion mindestens 3,223 g Sauerstoff benötigt werden um 1 g Ammonium abzubauen. Für den gesamten Abbau von Ammonium muss etwa das Vierfache an Sauerstoff vorhanden sein. Sauerstoff geht bevorzugt Redox-Reaktionen mit Elektronenakzeptoren, wie DOC, $\text{Fe}^{(II)}$ -Ionen und $\text{Mn}^{(II)}$ -Ionen ein, was einen weiteren reaktionslimitierenden Faktor darstellt.

Für den Einsatz von NA müssen bestimmte Werte unterschritten werden (Tabelle 4). Anhand der Relationen aus Tabelle 3 kann errechnet werden, ob die im Abstrom gemessene Menge an Sauerstoff ausreicht, um die Ammoniumkonzentration über die Ausbildung einer Reaktionsfront bis hin zur Stationarität der Schadstofffahne zu reduzieren.

Tabelle 4: Bedingungen für NA

$c_A < P\text{-W}$	Die Schadstoffzufuhr ist kleiner als die Prüfwertkonzentration
$E < E_{\text{max}}\text{-W}$	Die Fracht an Schadstoffen unterbietet den maximal erlaubten Frachtwert

Zuvor muss jedoch die Quellstärke und die maximale Fracht des Schadstoffs errechnet werden. Dabei werden die Quellstärke und das Volumen der Schadstoffquelle durch Stichproben ermittelt. Durch Multiplikation der Quellstärke mit der Flächengröße der Schadstoffquelle errechnet sich anschließend die aus der Quelle ausgehende Fracht. Die Fracht kann auch durch die Multiplikation von Volumenstrom und mittlerer Schadstoffkonzentration errechnet werden (Tabelle 5).

Tabelle 5: Berechnung der Fracht

Mittlere Fracht E	$E = Q * c_{mit}$	Q: Volumenstrom c_{mit} : mittlere Schadstoffkonzentration
Maximale Fracht E_{max}	$E = Q * c_{max}$	c_{max} : maximale Schadstoffkonzentration

Diese Bedingungen können zu einer stationären Schadstofffahne führen, sofern die weiteren Reaktionsbedingungen für eine ausreichende Aktivität der Nitrifikanten gegeben sind und die Modellierungen durch reversible Sorptionsprozesse an der Bodenmatrix nicht verfälscht werden.

Die Orientierungswerte für die Sanierungsnotwendigkeit von Ammonium-Schadensfällen werden in der Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen beschrieben (Tabelle 5).

Tabelle 6: Orientierungswerte für Ammonium-Belastungen beim Wirkungspfad Boden-Grundwasser

	H-W [$\mu\text{g/l}$]	P-W [$\mu\text{g/l}$]	E_{max} -Wert [g/d]
NH_4^+	100	500	1100
NO_3^-		50.000	108.000

Das Produkt Nitrat ist kein Schadstoff, sondern vielmehr ein natürliches Düngemittel. Dieses wird allerdings lediglich in den oberen Bodenschichten benötigt, Nitrat im Grundwasser hingegen verringert dessen Qualität. Die VwV beschreibt keine Orientierungswerte für Nitrat. Nitrat im Grundwasser dient als Indikator für möglicherweise belastetes Grundwasser. Es kann Aufschluss darüber geben, ob beispielsweise Gülle im Einzugsgebiet des Grundwassers auf ein Feld aufgebracht wurde. Wird das Grundwasser zur Trinkwassergewinnung genutzt, darf in diesem nicht mehr als 100 mg/l Nitrat enthalten sein. Der Grenzwert für das aufbereitete Trinkwasser beträgt 50 mg/l¹³. Unter anaeroben Bedingungen wird Nitrat zu Nitrit reduziert, was bei Kleinkindern Zyanose verursacht. Bei der Wasseraufbereitung kommen hauptsächlich Ionenaustausch- oder Membranverfahren zur Stickstoffreduktion zum Einsatz. Weitere Möglichkeiten sind die Denitrifikation und das KNR-Verfahren. Beide Prozesse wandeln Nitrat zu elementarem Stickstoff, wobei letzteres auf Grund der zusätzlichen Entstehung von Ammonium weniger geeignet ist.

¹³ Trinkwasserverordnung § 6 Abs. 2 und Anlage 2

4.3 SYSTEMATISCHE ALTLASTENBEARBEITUNG BEI STANDORTEN MIT AMMONIUMBELASTUNG

Ammoniumschadensfälle werden meist in die Kategorie C*-Fälle oder K*-Fälle eingeordnet, da sie auf konventionelle Weise häufig nur unter enormem Zeitaufwand und erheblichen Kosten saniert werden können. Eine vielversprechende Alternative bietet NA. In den KORA-Themenverbänden wurden diese Fälle nicht berücksichtigt, obwohl allein in Baden-Württemberg mehr als 70 Fälle mit Ammoniumbelastung vorliegen, die nicht konventionell saniert werden können. Deshalb wurden Untersuchungen an vier Referenzstandorten¹⁴ durchgeführt, um die Anwendbarkeit von NA zu untersuchen und eine Basis für weitere Fälle zu ermöglichen. Zur Beurteilung des möglichen Einsatzes eines MNA-Konzeptes für Ammoniumbelastungen wurden numerische Modellberechnungen (Kapitel 4.5.2) durchgeführt. Dazu werden in regelmäßigen Zeitabständen Stichproben entnommen und die in Kapitel 6.3 erläuterten Gesetzmäßigkeiten genutzt. Diese Standorte haben unterschiedliche Randbedingungen, so dass eine Vielzahl verschiedener Szenarien erstellt werden kann, um ein weites Spektrum an Risiken zu ermitteln.

Die Ergebnisse dieser Altablagerungen liefern wichtige Informationen über den Transport, den Rückhalt und den Abbau von Ammonium. Sie können bei der Bearbeitung weiterer Altstandorte als Basis dienen und ermöglichen somit eine einheitliche Herangehensweise zur Bewertung und Untersuchung von Ammoniumschadensfällen mittels NA. Dabei können die verwendeten Systeme für die Modellberechnungen auf weitere Standorte übertragen werden.

Tabelle 7: KORA Empfehlung zum Vorgehen in der Praxis

Schritt I

Prüfung der Voraussetzung zur Erarbeitung eines MNA-Konzeptes

- Vorgabe der Behörde zur Vereinbarung von Rahmenbedingungen mit dem Pflichtigen
- Prüfung der standortbezogenen Voraussetzungen anhand des vorhandenen Kenntnisstandes

Schritt II

Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen und der Erstellung eines MNA-Konzeptes

- Standortuntersuchungen zum Nachweis der Wirksamkeit von Schadstoffminderungsprozessen
- Prognose der Schadstofffahnenentwicklung
- Auswertung und Beurteilung der Ergebnisse (Beurteilungskommission bei der DU)

¹⁴ Die Standorte: Osterhofen, Ettlingen Seehof, Offenburg Cattunlache, Rastatt Röschenwasser

- Erstellung eines MNA-Konzeptes und Begründung seiner Eignung

Schritt III

Behördliche Entscheidung über die Eignung und Durchführung von MNA

Schritt IV

Durchführung von MNA (oder konventionelle Sanierung, wenn Stationarität der Fahnenlänge nicht mehr gewährleistet ist)

Für Ammoniumschadensfälle wird ein adaptives Untersuchungskonzept genutzt (Abbildung 3). Es setzt sich zusammen aus einem Wechsel zwischen Felderkundungsmaßnahmen und Typ-Szenario-Modellberechnungen. Dieses System gewährleistet ein kontinuierlich wachsendes Prozessverständnis und eine schrittweise Optimierung der Modellierungen.

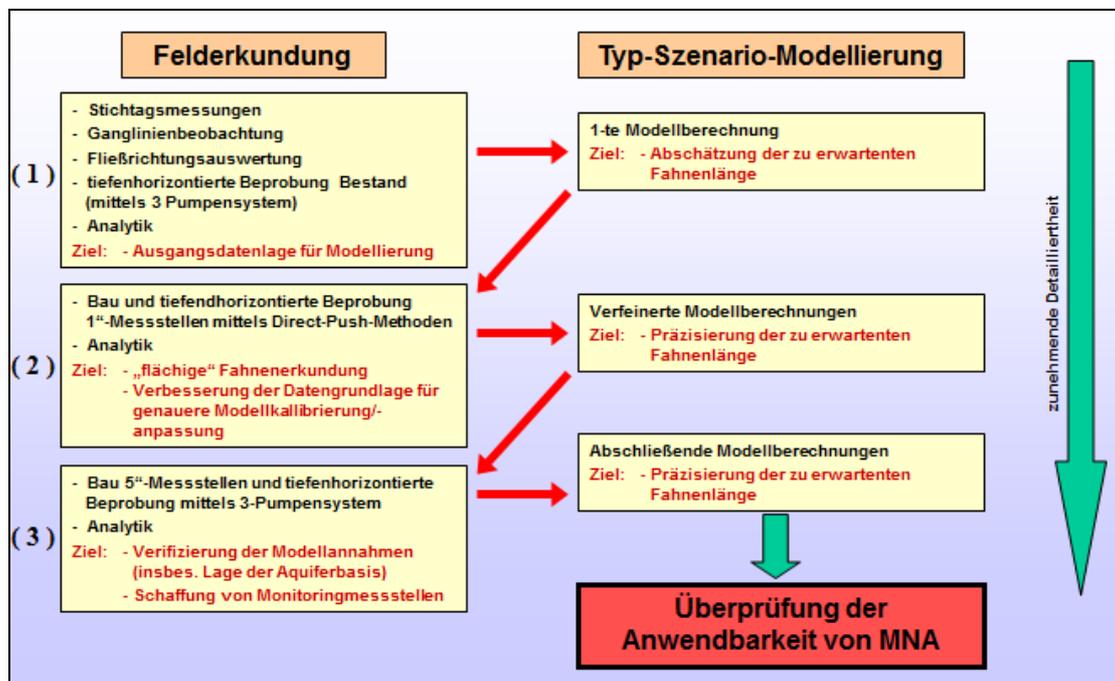


Abbildung 3: Adaptives Untersuchungskonzept zur iterativen Bestimmung der Fahnenausdehnung

Das Ergebnis der Referenzstandorte ist eine verallgemeinerte Vorgehensweise für alle Ammoniumschadensfälle, auf Basis von:

- Relativ einfachen Parametern zur Bestimmung des Ausbreitungs- bzw. Abbauverhaltens von Ammonium
- Verbesserten Untersuchungskonzepten (adaptives Untersuchungskonzept)
- Der Bewertung von möglichen Abbau- und Rückhalteprozessen als Alternative zur Sanierung

4.4 PHYSIKALISCHE UND CHEMISCHE GESETZMÄßIGKEITEN

Der Transport des Sauerstoffs und die Sättigung des Sauerstoffs in der Reaktionszone unterliegen chemischen und physikalischen Gesetzen. Diese Gesetze können angewandt werden, um Prognosen über das Verhalten der Schadstofffahne zu stellen. Nachfolgend werden diese Gesetze und Regelmäßigkeiten erläutert.

In den tiefer gelegenen Bodenschichten ist die Bodenmatrix auf Grund der Druckkraft häufig stark verdichtet, so dass sich im Luftraum des Bodens nur wenig Sauerstoff findet. Nach dem Prinzip von Le Châtelier wird sich das Gas somit in die flüssige Phase lösen. Dabei entsteht ein Gleichgewicht, das mit dem Henry-Gesetz beschrieben werden kann:

$$C_g = C_w * H$$

C_g : Bodenluftkonzentration [mol/l]
 C_w : wässrige Konzentration [mol/l]
H: Henrykonstante

Die Henrykonstante ist temperaturabhängig und muss mit der Van't Hoff-Gleichung korrigiert werden:

$$\ln H_T = \ln H_{298.15K} - \frac{\Delta H_0}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15K} \right)$$

H_T : Henrykonstante für die entsprechende Temperatur
 ΔH_0 : Standard-Enthalpie des Henry-Verteilungskoeffizienten eines Stoffes [kJ/mol]
T: entsprechende Temperatur
R: allgemeine Gaskonstante (8,31434 J/(mol*k))

Da die Nitrifikation unter aeroben Bedingungen stattfindet, wird stetig Sauerstoff verbraucht. Dieser kann trotz der guten Löslichkeit in Folge des Druckes meist nicht nachgeliefert werden. Gründe hierfür sind:

- Die Distanz von der Oberfläche
- Eine stark verdichtete Bodenmatrix
- Wenig Sickerwassereinträge auf Grund von Versiegelung der Flächen
- Sauerstoffarmes Sickerwasser wegen geringerem Partialdruck an der Erdoberfläche
- Dispersion und Diffusion des Sauerstoffs an der Bodenmatrix

Es ist außerdem zu beachten, dass die Ammoniumfahne selbst sauerstofffrei ist. Es kann lediglich im Randbereich (Unter- und Oberseite der Schadstofffahne) Sauerstoff infolge der Einmischung von

weiterem Grundwasser nachgeliefert werden. Dies führt zur Ausbildung einer Reaktionsfront (Abbildung 4). Das Einmischen von Sauerstoff an der Unterseite der Fahne ist nur möglich, wenn die Kontamination die Aquiferbasis noch nicht erreicht hat. Es besteht die Möglichkeit, dass jedoch an der Unterseite der Schadstofffahne sauerstofffreies Grundwasser eingemischt wird, was lediglich zur Verdünnung, nicht aber zum Abbau führt.

Der Schadstoffabbau ist also von der Geschwindigkeit der Zufuhr des Sauerstoffs abhängig, die wiederum durch die hydrodynamische Dispersion beeinflusst wird. Ein besonders effizientes Einmischen von Sauerstoff kann bei einer Kontamination an der Grenzfläche zwischen gesättigter und ungesättigter Zone beobachtet werden. Der Grund hierfür ist die schnellere Diffusion in der Gasphase.

Bei biologischen Abbauprozessen wandert die Reaktionsfront mit zunehmender Fließzeit immer weiter in die Fahne hinein, bis die Ausbildung einer stationären Fahne erreicht wird. Es hat sich dann ein Gleichgewicht zwischen Schadstoffnachlieferung und Schadstoffabbau eingestellt.

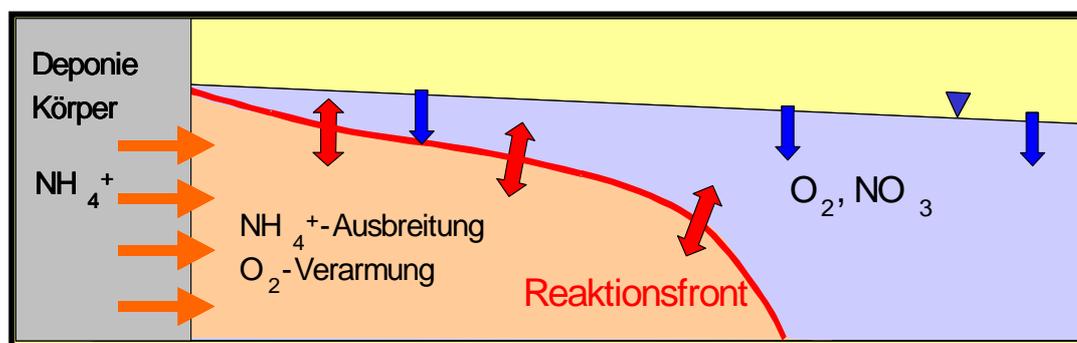


Abbildung 4: Reaktionsfront einer Schadstofffahne

Die Teilchen in den verschiedenen Phasen streben nach einem Ausgleich. Diffusion bedeutet, dass die Teilchen ein thermodynamisches Gleichgewicht anstreben und sich in der Gasphase, dem Porenraum des Bodens, gleichmäßig verteilen. Ein Grund hierfür ist auch die transversale Dispersion, wobei die Teilchen auf Grund unterschiedlicher Grundwassergeschwindigkeiten verschiedene Wege durch den Porenraum gehen. Beide Effekte zusammen werden als hydrodynamische Dispersion bezeichnet. Adsorptionseffekte an der Bodenmatrix führen infolgedessen zu einem Rückhalt bzw. einer Speicherung des Sauerstoffs. Dieser Rückhalt kann durch den Retardationsfaktor ausgedrückt werden:

$$R_F = \frac{v_a}{v_{Stoff}}$$

v_a : Transportgeschwindigkeit eines nicht sorbierenden Stoffes

v_{Stoff} : Transportgeschwindigkeit des sorbierenden Stoffes

Die Retardation wird auch durch Sorptionsprozesse an der Bodenmatrix beeinflusst. Besonders tonig-schluffige bzw. organikhaltige Böden mit hoher Kationenaustauschkapazität führen zu einer Abschwächung des Transports innerhalb der Bodenmatrix. Kalzium als weiteres Kation ist für den

Austausch mit Ammonium bedeutend. Die Kationenaustauschkapazität des Bodens ist begrenzt. Eine hohe Austauschkapazität kann deshalb eine scheinbar stationäre Fahne verursachen. Die Sorption an der Bodenmatrix wird in Deutschland nicht als Grundlage für ein MNA-Konzept angesehen. Daher muss die Retardation des Ammoniums quantifiziert werden:

$$R = \frac{\frac{KAK * \rho}{100 * n}}{\left[Ca^{2+}\right]^{0,5} * K_{Ca/NH_4} + \left[NH_4^+\right]} + 1$$

(vereinfachte Gleichung)

R: Retardationsfaktor

KAK: gesamte Kationenaustauschkapazität [meq/100 g Boden]

ρ : Trockenraumdichte des Bodens [g/ml]

n: Porosität

Zur Berechnung der Stärke der Diffusion wird das 2. Fick'sche Gesetz angewandt:

$$\alpha_g \frac{\partial C_g}{\partial t} = -\nabla * F = \nabla * D_{eff} * \nabla C_g$$

α_g : Massenkapazitätsfaktor in Bezug auf die Gasphase

C_g : Bodenluftkonzentration [mol/l]

F: diffusiver Massenfluss in der Gasphase [mol/m²/Tag]

D_{eff} : effektiver Diffusionskoeffizient im porösen Medium [m²/s]

Das zweite Fick'sche Gesetz stellt eine Beziehung zwischen zeitlichen und örtlichen Konzentrationsunterschieden her. Die oben genannte Formel beschreibt eine dreidimensionale Diffusion. Diese partielle Differentialgleichung kann nur numerisch gelöst werden.

Die Eigenschaften der physikalischen Transportprozesse in porösen Medien (Bodenmatrix) werden durch Porosität, Permeabilität und Tortuosität beschrieben. Diese Eigenschaften sind entscheidend für die Berechnung der Diffusion. Daher muss anhand des Millington Ansatzes auch eine Korrektur der Tortuosität zur Anwendung des 2. Fick'schen Gesetzes erfolgen, die ebenso die Porosität berücksichtigt:

$$D_{eff} = D_{air} \frac{n S_g}{\tau_g}$$

D_{air} : Diffusionskoeffizient in Luft [m²/s]

n: Porosität

$$\tau_g = S_g^{7/3} * n^{1/3}$$

S_g : Luftsättigung des Bodens

τ_g : Tortuositätsfaktor bzgl. der Gasphase

Die Zufuhr des benötigten Sauerstoffs für die Nitrifikation kann außerdem durch Kapillarsaumeffekte limitiert werden. Kapillarsaumeffekte können durch erhöhte, aber dennoch ungesättigte Wassergehalte

in Schichten aus Schluff oder Sand, welche den Aquifer überlagern hervorgerufen werden. Dabei wird eine ungesättigte Sickerwasserbewegung beobachtet, in der zugleich Luft, Sickerwasser und Bodenmaterial vorhanden sind. Anhand der Richards-Gleichung kann die ungesättigte Wasserbewegung des Sickerwassers berechnet werden. Ausschlaggebende Werte hierfür sind der Anteil Porenvolumen zu Feststoff und die hydraulische Leitfähigkeit des Bodenmaterials.

$$S_a S_s \frac{\partial h}{\partial t} + n \frac{\partial S_a}{\partial t} = \nabla \cdot (k_{ra} K \nabla h) + Q_a$$

S_a : Wassersättigung [-]

S_s : spezifischer Speicherkoeffizient [1/m]

n : Porosität [-]

t : Zeit [s]

k_{ra} : relative Permeabilität des porösen Mediums bzgl. der Wasserphase [-]

K : hydraulische Durchlässigkeit [m/s]

h : hydraulisches Potential [m]

Q_a : Quell- und Senkenthem bzgl. der Wasserphase [m³/s]

Die Zusammenhänge der Richards-Gleichung sind nicht linear, weshalb eine Korrektur mit dem Van Genuchten-Ansatz erfolgen muss. Dabei wird die effektive Wassersättigung berechnet (S_{ea}).

$$S_a = S_{ra} + \frac{1 - S_{ra}}{(1 + \alpha \psi_a^n)^m}$$

$$k_{ra} = S_{ea}^1 \left[1 - (1 - S_{ea}^{1/m})^m \right]^2$$

$$S_{ea} = \frac{S_a - S_{ra}}{1 - S_{ra}}$$

S_{ea} : effektive Wassersättigung [-]

k_{ra} : relative Permeabilität des porösen Mediums bzgl. der Wasserphase [-]

S_{ra} : residuale Wassersättigung [-]

ψ_a : hydraulisches Potential [-]

$m = 1 - 1/n$

Um den Einfluss der Grundwasserneubildung auf die Grundwasserströmung zu berücksichtigen, findet die Darcy-Gleichung, eine spezielle Form der Navier-Stokes-Gleichung, Anwendung. Die Darcy-Gleichung besagt, dass die Wassermenge Q , die eine Fläche A in einem porösen Medium durchströmt, direkt proportional zum hydraulischen Gradienten ist.

$$Q_{Ges} = Q_{In} + q_N * B * x = -K * A * \frac{dh}{dx}$$

Q_{ges} : Gesamter Durchfluss [m³/s]

Q_{in} : Zustrom des Grundwassers [m³/s]

q_N : Grundwasserneubildung [m/s]

B: Breite des Aquifers [m]

x: abstromige Strecke [m]

K: hydraulische Durchlässigkeit [m/s]

A: Fläche des Aquifers [m²]

dh/dx: hydraulischer Gradient [-]

Auf Grund von Grundwasserneubildung, erhöht sich die Fließgeschwindigkeit im Abstrom, so dass eine gekrümmte Grundwasseroberfläche entsteht und die Ausbildung der Fahne durch das frische sauerstoffreiche Grundwasser beeinflusst wird.

Die Grundwasserneubildung führt zu einer Verkürzung der Schadstofffahne. Der hierfür erforderliche Zusammenhang zwischen vertikaler Zuströmung und Quervermischung kann durch die Peclet-Zahl beschrieben werden:

$$Pe(I) = \frac{q_{GWN} M}{n(D_p + v_a \alpha_t)}$$

q_{GWN} : Grundwasserneubildung [m/s]

M: Mächtigkeit (Höhe) des kontaminierten Bereichs [m]

n: Porosität [-]

v_a : Abstandsgeschwindigkeit [m/d]

α_t : Querdispersivität

Des Weiteren sind zeitlich variable Randbedingungen, wie ein schwankender Grundwasserspiegel oder aquatische kinetische Reaktionen, zu berücksichtigen. Letztere können mit folgender Formel beschrieben werden:

$$R_k^a = -k_k^a \prod_{v < 0} (\gamma_i C_i)^{-v}$$

k_k^a : Reaktionsratenkonstante für Reaktion k [1/Tag]

γ_i : Aktivitätskoeffizient für Stoff i [-] (generell = 1)

v: stöchiometrischer Koeffizient

Die Koexistenz weiterer Elektronendonatoren (z. B. Fe²⁺) kann durch Reaktion mit dem benötigten Sauerstoff die Nitrifikation verhindern. Ausschlaggebend ist hierbei das Redoxpotential, das bei reduziertem Eisen niedriger ist, als bei der Nitrifikation.

Der laterale Abbau bzw. die laterale Verdünnung kann bei sehr mächtigen Abstromfahnen für die maximal zu erwartende Fahnenlänge von Bedeutung sein.

Liegt eine nicht stationäre Fahne, aber biologischer Abbau vor, so ist es für die Erstellung eines MNA-Konzepts wichtig, die Zeiträume bis zum Erreichen des stationären Zustands abzuschätzen:

$$t = \frac{L \cdot n \cdot R}{K \cdot i} = \frac{L}{v_a}$$

L: zu erwartende Fahnenlänge [m]

n: Porosität [-]

R: Retardationsfaktor (bei Ionenaustausch) [-]

K: hydraulische Durchlässigkeit [m/s]

i: hydraulischer Gradient [-]

v_a: Fließgeschwindigkeit [m/Tag]

t: Zeit bis zum Erreichen des stationären Zustands [Tag]

4.5 VERFAHREN ZUR UNTERSUCHUNG

Anhang 1 der BBodSchV beschreibt die Anforderungen der Probenahme, Analytik und Qualitätssicherung bei der Untersuchung von Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen. Darin werden Normen aufgelistet, die zur Analyse einer bestimmten Schadstoffgruppe geeignet sind. Daneben gibt es Leitfäden des Verbundprojekts KORA, die mögliche Methoden und Vorgehensweisen zur Untersuchung der Voraussetzungen (siehe Tabelle 1) von MNA bereitstellen. Zur Analyse von Ammonium bzw. Nitrat gibt es allerdings keine Vorschriften. Dennoch kommen bei den einzelnen Untersuchungsschritten geprüfte Verfahren zum Einsatz, die sowohl in-Situ- als auch of-Situ-Untersuchungen ermöglichen. Neben der Analyse des Schadstoffgehalts ist es ebenso wichtig, die Zusammensetzung des Bodens, die Grundwasserfließrichtung, sowie physikalisch-chemische Parameter zu bestimmen, um das Verhalten des Schadstoffs in der Bodenmatrix zu charakterisieren. Bei der Prüfung dieser Voraussetzungen werden folgende Bereiche untersucht: die Schadstoffquelle und ihr Verhalten selbst, sowie die Schadstofffahne und die Auswirkungen auf weitere Schutzgüter. Die in Kapitel 4.5.1 aufgeführten Verfahren dienen sowohl der Probenahme als auch der Analyse der Schadstoffquelle sowie der Schadstofffahne. In Kapitel 4.5.2 werden numerische Berechnungsmodelle dargestellt, um das zukünftige Verhalten der Altlast und die Auswirkungen auf weitere Schutzgüter zu charakterisieren.

4.5.1 BEPROBUNG UND ANALYSE

Das halbquantitative Direct-Push-Verfahren ermöglicht eine kontinuierliche tiefenhorizontierte Untersuchung der gesättigten und der ungesättigten Zone. Dabei erfolgt eine Bohrung, durch die verschiedene Sonden und Detektoren in unterschiedlichen Tiefen angebracht werden. Viele relevante Parameter können dann zeitnah in-situ analysiert werden. Parallel können aber auch Proben zur Untersuchung im Labor entnommen werden. Zur Grundwasserprobenahme kann das BAT-System, ein besonderer Filterkopf, genutzt werden, der die Probe direkt in ein evakuiertes Probenglas leitet. Die Probe wird dabei nicht gepumpt, sondern durch Kapillareffekte gefördert, was eine besonders realitätsnahe Probenzusammensetzung gewährleistet.

Das Direct-Push-Verfahren eignet sich zur Ermittlung der Milieubedingungen und vieler Schadstoffe, für die Analyse von Ammonium gibt es jedoch keine geeignete Sonde.

Die Analyse von Ammonium ist mit dem Direct-Push-Verfahren jedoch nicht möglich. Dennoch wird diese Methode auch bei Ammoniumschadensfällen angewandt, da die Milieubedingungen für NA, wichtige Parameter des Bodenmaterials und weitere relevante Stoffe im Boden ermittelt werden können. Die Methode ist detaillierter und kostengünstiger, wie übliche Methoden und ermöglicht außerdem die Optimierung von GW-Messstellen. Weitere Vorteile sind die hohe Arbeitsgeschwindigkeit und eine sehr gute Tiefendifferenzierung der Kontamination.

Ein Nachteil ist, dass die Sonden nur im Lockergestein eingesetzt werden können und dass die Bohrung mit manchen Sonden zu Schadstoffverschleppungen führt.

Eine weitere Untersuchungsmöglichkeit sind Immissionspumpversuche. Für den Einsatz eines MNA-Konzepts ist es wichtig die Quasi-Stationarität der Schadstofffahne zu ermitteln und die frachtreduzierenden Prozesse von den verdünnenden zu unterscheiden und zu quantifizieren, um einen Nachweis des biologischen Abbaus zu liefern. Das heißt der Nachweis eines Konzentrationsrückgangs ist nicht ausreichend, da hier ebenso verdünnende Prozesse verantwortlich sind. Es ist ebenso notwendig die Abnahme der Fracht entlang der Schadstofffahne durch verschiedene Kontrollebenen zu bestimmen. Beträgt die Fracht an der letzten Kontrollebene weniger als 20 %, so ist die Frachtreduktion (und somit nicht die Verdünnung und Sorption) maßgeblich für die Stationarität der Schadstofffahne. Ein weiterer Nachweis ist gegeben, wenn der Frachtreduktionsfaktor zwischen der ersten und der zweiten Kontrollebene größer als der Verdünnungsfaktor ist.

Immissionspumpversuche dienen zur Bestimmung des Massenflusses des Schadstoffs durch die einzelnen Kontrollebenen. Dabei werden Brunnen errichtet, bei denen über mehrere Tage Wasser gefördert wird, dabei vergrößert sich das Einzugsgebiet proportional zur Dauer der Beprobung. Das gewonnene Grundwasser wird während dieser Pumpmaßnahmen mehrfach untersucht. Als Ergebnis erhält man durch Integration Konzentrationsganglinien der einzelnen ermittelten Schadstoffe, woraus sich wiederum die Schadstofffracht ermitteln lässt.

Die Gehalte der Schadstoffe werden in der Regel online analysiert. Zur Bestimmung der mittleren Schadstoffkonzentration werden zusätzlich Absorberkartuschen angebracht, welche nach den IPV im Labor analysiert werden.

Diese Methode ist sehr kostenintensiv, da hierfür spezielle Brunnen angebracht werden müssen und die umfassende Kenntnis über die hydraulischen Vorgänge im Untergrund bekannt sein müssen.

Einen besonderen Platz bei der Erkundung des NA-Potentials von Schadensfällen ist die Isotopenmethode. Sie dient der direkten Feststellung, ob die Frachtreduktion bzw. die Konzentrationsabnahme zwischen den einzelnen Konzentrationsebenen durch biologische Prozesse verursacht wurde.

Der Hintergrund hierbei ist, dass Mikroorganismen bevorzugt organisches Material, welches sich aus leichten Isotopen zusammensetzt abbauen. Infolgedessen wird eine Anreicherung von unverdaulichem Material, welches schwere Isotope (^{13}C und ^2H) enthält, festgestellt. Diese Veränderung der Isotopensignatur kann analytisch bestimmt werden. Eine Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalts im Nitrat deutet beispielsweise auf die Denitrifikation bzw. die Anammox-Reaktion hin. Zur Identifikation der Anammox-Reaktion muss ebenso eine Erhöhung des $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalts im Ammonium nachweisbar sein. Die Isotopenfraktionierung ist ein eindeutiges Indiz für den biologischen Abbau, denn bei physikalischen und chemischen Prozessen erfolgt keine Unterscheidung zwischen leichten und schweren Isotopen.

Zur Detektion dient heutzutage hauptsächlich das ICP-MS, früher nutzte man auch die Gasmassenspektrometrie. Neuerdings gibt es auch Verfahren, welche sich die Laserablation zu Nutzen machen.

Um eine eindeutige Quantifizierung des mikrobiologischen Abbaus zu gewährleisten müssen die Milieubedingungen ebenso berücksichtigt werden. Eine fehlende Isotopenfraktionierung wird als Negativ-Befund eingestuft [8]. Derzeit liegen Anreicherungs-faktoren für zwanzig organische Schadstoffe vor [9].

Neben der Quantifizierung des biologischen Abbaus ermöglicht die Isotopenfraktionierung zudem, dass dadurch einzelne Schadstoffquellen voneinander unterschieden werden können.

Für die Ermittlung der Frachtreduktion eignet sich neben Immissionspumpversuchen und der Isotopenmethode auch die Groundwater-Fence-/Transekten-Methode, in Folge von Direct-Push-Beprobungen [10]. Dabei wird die Frachtreduktion aus den Differenzen der einzelnen Kontrollebenen bestimmt und ein Frachtreduktionsfaktor errechnet.

Zur Analyse der Konzentration der einzelnen Stickstoffverbindungen gibt es verschiedene Methoden (Tabelle 8).

Tabelle 8: Analyseverfahren von Stickstoffverbindungen [11]

Substanz	Qualitative Nachweisreaktion	Quantitative Bestimmung
N	Inertes Gas, oft Trägergas, größter Bestandteil der Luft, nicht nachweisbar	
NH ₄ ⁺	Durch Zugabe von Natronlauge vergast Ammoniak auf Grund des Dissoziationsgleichgewichts und verfärbt Indikatorpapier	HPLC mit UV-Detektor (λ= 410 nm)
NO ₂ ⁻	<ul style="list-style-type: none">• Lunges Reagenz• Fällungsreaktion (Fe-(II)-Sulfat)	HPLC mit UV-Detektor
NO ₃ ⁻	<ul style="list-style-type: none">• Lunges Reagenz• Ringprobe	HPLC mit UV-Detektor (λ= 210 nm)

4.5.2 NUMERISCHE BERECHNUNGSMODELLE UND SZENARIEN

Die Ergebnisse der Felduntersuchungen sind stets stichprobenhaft. Die tatsächliche Schadstoffmasse und deren Schadstofffracht müssen mit numerischen Modellen abgeschätzt werden. Jedoch liefern die einzelnen Modellierungsverfahren immer andere Ergebnisse. Es gilt die Regel: Je mehr Information vorliegt, desto realitätsgetreuer sind die Modellierungen. Zum Schutz der Umwelt nutzt man Worst-Case-Betrachtungen. Neben Modellierungen der Schadstofffahne kommen bei der Detailuntersuchung auch Sickerwasserprognosen zum Einsatz. Die Schadstofffreisetzung der Quelle (Quellstärke) und die Emissionsdauer sind, im Falle einer Kontamination im ungesättigten Bereich, direkt abhängig von der Sickerwasserrate. Bei anorganischen Schadstoffen wird bei Sickerwasserprognosen häufig eine mobilisierbare Masse von 100 % (entspricht Königswasserextraktion) als Worst-Case-Szenario angenommen. Des Weiteren wird die Quellkonzentration bis zur Erschöpfung der Quelle als konstant angesehen, obwohl dies durch das Auftreten verschiedener Umwelteinflüsse nicht der Realität entspricht.

Für Ammoniumschadensfälle wurde häufig das Modell MIN3P (1D, 2D, 3D) für die Modellierung von Fließ- und Transportprozessen verwendet, das sämtliche in Kapitel 4.4 aufgeführten Rahmenbedingungen umfasst. Für die Modellierung können die Randbedingungen verändert werden, so dass die Beurteilung aller denkbaren Fälle möglich ist. In die Berechnungen fließen verschiedene Randbedingungen mit ein (Tabelle 9). Ein vereinfachtes Finite Differenzen Modell [12] ermöglicht zur besseren Anschaulichkeit die Reduktion von 2D-Szenarien in 1D-Szenarien.

Tabelle 9: Wichtige Parameter für die Modellierungen

Die Geometrie der Kontamination	- Der Schadstoffquelle (Mächtigkeit, Emissionsverhalten, Schadstoffkonzentration) - Der Schadstofffahne - Des Aquifers und dessen hydraulisches Verhalten
Abschätzung der ausbreitungsrelevanten Prozesse (Stationarität)	- Freisetzungsrates - Grundwasserneubildung - Sickerwasserraten verschiedener Modellierungen - Retardation - Biologische Effekte (Nitrifikation oder Anammox) - Physikalische und chemische Prozesse (Kapillarsaumeffekte, Redoxreaktionen, pH-Änderungen, Sättigungseffekte)

Für die numerischen Verfahren erfolgt eine Interpolation der Schadstoffkonzentration und der spezifischen Grundwasserflüsse entlang der Kontrollebenen. Dafür muss ein enges Raster an Proben, sowohl horizontal als auch vertikal, vorliegen, weshalb oft das Direct-Push-Verfahren angewandt wird.

Neben Abstromszenarien wurden auch Sickerwasserszenarien an den Modellstandorten erprobt. Dabei sollte die Abstromfahne fast ausschließlich durch Sickerwasser entstehen. Dies ist der Fall, wenn die Kontamination überwiegend in der ungesättigten Zone vorliegt.

Berücksichtigt werden:

- Der Eintrag, Transport und Abbau von Stoffen in der ungesättigten Zone
- Die Einmischung in das Grundwasser
- Der Transport und Abbau im Grundwasser

Bei Sickerwasserszenarien werden dieselben Parameter wie beim Abstromszenario berücksichtigt. Besonders zu berücksichtigen ist eine komplexe Geochemie des Sickerwassers. Das Vorhandensein von reduziertem Eisen als weiterer Elektronendonator mit niedrigerem Redoxpotential ist maßgebend.

Die unterschiedlichen Randbedingungen der verschiedenen Modellstandorte ermöglichen ein breit gefächertes Spektrum verschiedener Szenarien, sodass eine Übertragbarkeit auf weitere Standorte möglich ist.

4.5.3 STICKSTOFFBILANZIERUNG

Stickstoffbilanzierungen werden häufig angewandt, um den Eiweißstoffwechsel in höherrangigen Organismen zu bestimmen. Auch bei der Bearbeitung von Ammoniumschadensfällen müssen Stickstoffgehalte bilanziert werden, um die Frachtreduktion zu quantifizieren. Dabei kann der Abbau von Stickstoffverbindungen im Laufe der Kontrollebenen ermittelt werden. Folgende Tabelle zeigt die Relationen der anorganischen Stickstoffverbindungen bzw. des molekularen Stickstoffs:

Tabelle 10: Relationen für die Stickstoffbilanzierung

N	NH ₄ ⁺	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻
1 g	1,29 g	4,43g	3,29 g

Zur Bilanzierung werden in regelmäßigen Abständen, durch Immissionspumpversuche oder durch Direct-Push-Verfahren, Proben der einzelnen Kontrollebenen entnommen und auf ihre Stickstoffverbindungen untersucht. So verdeutlicht eine Zunahme von Nitrat mit zunehmendem Abstand von der Schadstoffquelle den oxidativen Abbau von Ammonium.

Stickstoffbilanzierungen sind ein wichtiger Schritt bei der Erkundung von Ammonium-Schadensfällen. In einzelnen Fällen ergaben sich bei der Untersuchung der ehemaligen Ablagerungen Defizite bei der Stickstoffbilanz, die nicht ausreichend erklärbar waren. Der N_{Ges}-Gehalt muss neben den einzelnen Stickstoffverbindungen ebenso quantifiziert werden. Häufig wurde mit Zunahme der Kontrollebenen eine Abnahme des N_{Ges}-Gehalts festgestellt. Als mögliche Ursachen kommen in diesen Fällen sowohl biologische als auch physikalische Prozesse in Frage. Der Eintrag von Sickerwasser, Wasser aus weiteren Grundwasserstockwerken oder die Infiltration von Oberflächenwasser, aber auch die Instationarität der Schadstofffahne führen zu deren Verdünnung. Es ist allerdings auch möglich, dass die Stickstoffverbindungen zu molekularem Stickstoff umgewandelt werden und der festen bzw. flüssigen Phase nur noch geringfügig zur Verfügung stehen (Siehe Henry-Gesetz). Diese tragen somit nicht mehr zur Stickstoffbilanzierung bei. Die Umwandlung beruht auf anaeroben biologischen Prozessen, wie der Denitrifikation oder der Anammox-Reaktion. Die Denitrifikation schließt an die Nitrifikation an. Die Reaktionsbedingungen zur Eliminierung von Ammonium zu molekularem Stickstoff können nur schwer ermöglicht werden, wenn zuerst ein

aerobes Milieu und darauf ein anaerobes Milieu erforderlich ist. Die Anammox-Reaktion hingegen ist wahrscheinlicher, da durchweg ein anaerobes Milieu zur direkten Reduktion von Ammonium zu molekularem Stickstoff benötigt wird.

4.6 BEISPIELSTANDORT OSTERHOFEN

Der Altstandort Osterhofen ist eine ehemalige Abfalldeponie, die schon 1987 zur Verallgemeinerung der Altlastenproblematik als Modellstandort genutzt wurde. Diese Deponie ist der erste Modellstandort, der bezüglich MNA und Ammoniumschadensfällen strategisch untersucht wurde. Dabei wurden in einer ersten Phase bereits Immissionspumpversuche zur Quantifizierung der Schadstoffbelastung im Grundwasserabstrom durchgeführt. Die enormen Kosten und die Dauer¹⁵ dieser Methode zeigten allerdings, dass dieses Verfahren nicht für Ammoniumschadensfälle geeignet ist. Daher wurden in der zweiten Phase drei weitere Referenzstandorte hinzugezogen, anhand derer eine kostenoptimierte Vorgehensweise bei der Bearbeitung von Ammoniumschadensfällen erarbeitet werden sollte: das adaptive Untersuchungskonzept (siehe Kapitel 4.3).

Die Deponie Osterhofen wurde 1969 in einer ehemaligen Kiesgrube erbaut und diente bis 1977 als Deponie für Hausmüll, Sperrmüll, aber auch Industrieabfälle. Osterhofen liegt im Riedtal, im Kreis Ravensburg. Der Boden besteht im Westen der Deponie aus Endmoränen der Würmeiszeit und im Norden und Osten aus einer Altmoränenhochfläche des Riß. Das Gebiet ist des Weiteren geprägt durch Geschiebemergel.

Die Deponie wurde bereits 1980 untersucht, wo im direkten Abstrom ein Jahresmittelwert von 25 mg Ammonium pro Liter festgestellt wurde (im Sickerwasser sogar 50 mg/l). Nach den heute geltenden Gesetzmäßigkeiten lag der Jahresmittelwert 100-fach über dem heutigen Grenzwert. Die Schadstofffahne war etwa 450 m lang und an der Fahnen Spitze wurden erhöhte Konzentrationen an Nitrat festgestellt, was auf den biologischen Abbau hindeutete. Im weiteren Verlauf nahm die Konzentration an Ammonium wieder zu, möglicherweise durch Nitratreduktion. Die Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg begann im Jahr 1988. Davor gab es keine Vorgaben zur Sanierung von schadstoffbelasteten Flächen. Lediglich das Wasserrecht legte Grenzwerte fest.

Die Bedingung des Nachweises der Frachtreduktion (bei der stationären Schadstofffahne), so dass an der letzten Kontrollebene nach 450 m nur noch 20 % des Schadstoffs vorhanden sind, konnte durch Frachtbetrachtungen bestätigt werden. Des Weiteren wurde ein Abstromszenario¹⁶ erstellt, das eine maximal zu erwartende Fahnenlänge von 550-700 m prognostiziert. Dabei wird der Schadstoffeintrag durch Sickerwasser bzw. auf Grund der Durchströmung kontaminierter Bereiche nicht berücksichtigt.

¹⁵ 15 Durchführungen mit einer Förderleistung von 0,2-2,8 l/s bei einer Pumpdauer von 1-4 Tagen

¹⁶ BIONAPL 2-D, Rügner et. al

Durch Sensitivitätsanalysen der Modellierungen konnten allgemein gültige Zusammenhänge für den Abbau von Ammonium abgeleitet werden:

$$pl_{\max} \approx 0,51 \frac{M^2}{\alpha_T} \left(\frac{C_{NH_4^+} * \beta}{C_{O_2}} \right)^{0,3}$$

pl_{\max} : maximale Fahnenlänge [m]

M: Mächtigkeit der Fahne, Aquifer [m]

α_T : Querdispersionskoeffizient [cm] (für Osterhofen: 3,2, ansonsten Annahme: 0,2)

C: Konzentration an Ammonium, bzw. Sauerstoff [mg/l]

β : Stöchiometrie-Koeffizient der Ammoniumoxidation (bei Ammoniumoxidation: 3,56)

Der Querdispersionskoeffizient α_T , der wesentliche Parameter für die Einmischung von Sauerstoff, kann durch Kalibrierung der Modellbetrachtungen ermittelt werden. Im Fall Osterhofen beträgt dieser etwa 3 cm.

4.7 BEISPIELSTANDORT OFFENBURG CATTUNLACHE

Die AA Offenburg Cattunlache liegt im Ortsteil Albersbösch in Offenburg. Die Deponie wurde vor dem 1. Weltkrieg, sowie in den Jahren 1965 bis 1976 betrieben. Es wurde Hausmüll, sowie Industrie- und Gewerbeabfälle abgelagert (70 %). Des Weiteren besteht die AA zu 30 % aus Bauschutt und Erdaushub. Letzteres dient vorwiegend als Oberflächenabdeckung mit einer Mächtigkeit im Norden, auf Grund einer Aufhaldung, von bis zu 10 m und im Süden lediglich 0,5 bis 1 m. Das Volumen der AA beträgt etwa 290.000 m³ und erreicht eine Tiefe von 12 bis maximal 25 m unter GOK.

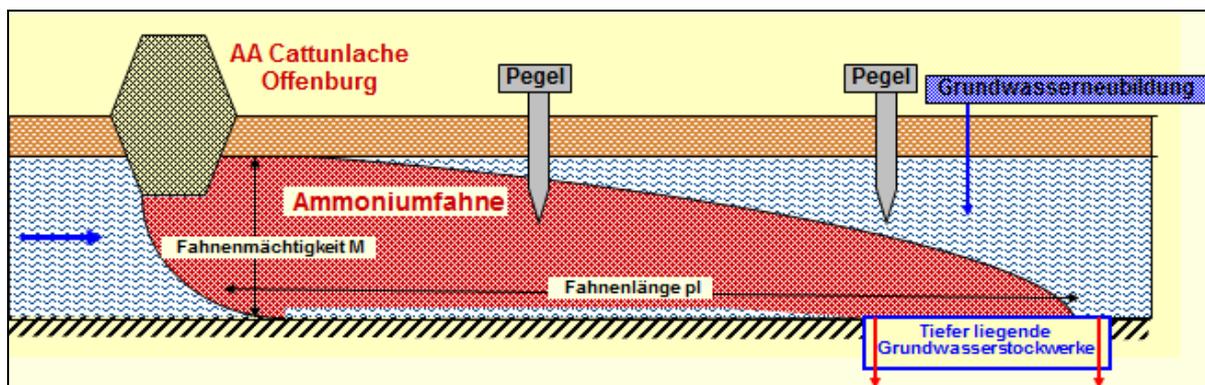


Abbildung 5: Ausmaß der Kontamination der AA Offenburg Cattunlache

Der Boden in diesem Bereich besteht aus quartären Sedimenten des Oberrheingrabens mit einer Mächtigkeit bis zu 75 m. Sie werden in ein oberes, mittleres und unteres Kieslager gegliedert. Die ungesättigte Zone hat eine Mächtigkeit von 3-4 m, im Bereich der Aufhaldung sogar 6-8 m. Die Deponie ragt folglich direkt in den Grundwasserleiter, dessen Basis sandig-schluffige bis tonige Schichten des Pliozäns bilden. Die Abstrombreite der Deponie beträgt 100 m (500m) und verläuft in Richtung Nordwesten.

In den Jahren 1994, 2005-2007 und 2010 erfolgten hydrochemische Untersuchungen des Grundwassers und des Sickerwassers, sowie eine Isotopensignatur. Nachfolgend werden die Ergebnisse der einzelnen Jahre und die Prozesse im Abstrom der Deponie charakterisiert und verglichen. Um natürliche Einwirkungen des unbelasteten Grundwassers von den tatsächlichen Einwirkungen der Deponie zu unterscheiden, wurden Messstellen im Zustrom der Deponie in 20 und 45 m Entfernung errichtet. Bei der Messstelle B5/94 ist die Konzentration an Nitrat, möglicherweise durch landwirtschaftlichen Einfluss, erhöht. Die Nitratkonzentration nimmt bei Annäherung an die Deponie jedoch wieder ab. Die spezifische elektrische Leitfähigkeit ist bei der zweiten Beprobung (2010) leicht erhöht. Die Ursache ist ein erhöhter Eintrag an Natriumchlorid. Dieser Effekt tritt im größeren Umfang im Abstrom der Deponie an der Messstelle B7/06 auf. Die Ursache ist vermutlich der Einsatz von Streusalz auf einer wenig entfernten Autobahn.

Das Deponiesickerwasser selbst ist gekennzeichnet durch eine sehr hohe Leitfähigkeit auf Grund des erheblichen Ionenaufkommens (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Ergebnisse der Mischprobe des Deponiesickerwassers (Tiefe: 10-15 m)

Jahr		2005	2010
pH	-	6,93	6,82
spez. el. Leitfähigkeit	µS/cm	3820	3580
Sauerstoffgehalt	mg/l	0,1	0,83
Redoxpotential	mV	199	-75
Na+	mg/l	197	152
Ca+	mg/l	307	272
Kalium	mg/l	141	125
NH4+	mg/l	160	130
HCO3-	mg/l	2727	2380
Chlorid	mg/l	171	119
Sulfat	mg/l	4,7	9,2
Nitrat	mg/l	n.n.	<0,2
Nitrit	mg/l	n.n.	n.n.

Besonders auffällig ist die erhöhte Emission an Kalium, neben der Ammoniumemission. Da Kalium fast ausschließlich durch den Deponieeintrag ins Grundwasser gelangt, kann dieses als Indikator für den Einfluss der Deponie auf das Grundwasser genutzt werden.

Die Messstellen B3/94 und B4/94 liegen 10 m abstromig der Deponie, dennoch sind die Stoffkonzentrationen dieser beiden Messstellen sehr unterschiedlich. Dies wird mit der deutlichen Inhomogenität der Altablagerung begründet.

Die Kalium- und die Ammonium-Konzentrationen (18,9 mg/l bzw. 8,4 mg/l) sind im Jahr 2010 an der Messstelle B3/94 höher, wie bei vorherigen Messungen, was auf die begrenzte Speicherkapazität des Bodens hinweist.

Etwa 140 m von der Deponie entfernt (Messstelle B7/06) wurden Mischproben bis zu einer Tiefe von 15 m entnommen. Dort wurde eine Abnahme des Ammoniums und des Nitrats im Jahr 2010 verglichen mit 2006 und der Messstelle B3/94. An den Messstellen im weiteren Abstrom der Deponie¹⁷ fanden tiefenhorizontierte Beprobungen bis zu einer Tiefe von 52 m statt. Bei der Messstelle B8/06 wurden bei der Beprobung in 12,1 m Tiefe höhere Konzentrationen an Ammonium und Nitrat festgestellt, als an der vorangegangenen Messstelle. Die Messstelle B15/07 weist im Jahr 2010 in 52 m Tiefe erhöhte Nitrat-Konzentrationen auf. Diese Unregelmäßigkeit der Ammonium- und Nitratkonzentration kann darin begründet werden, dass die Messstelle B7/06 lediglich eine Mischprobe bis zu 15 m ist. Die Basis des Grundwasserleiters befindet sich jedoch in ca. 70 m Tiefe. Vermutlich wurde das Ammonium und das Nitrat durch Dichteströmungen in tiefere Bereiche verlagert.

Bei der Identifikation von NA-Prozessen müssen die Sorptionseigenschaften des Bodens bekannt sein. Üblicherweise, wird beim Ionenaustausch Calcium durch Ammonium getauscht. Somit ist eine erhöhte Calciumkonzentration im Grundwasser ein Indikator für die Sorption. Im Fall der AA Cattunlache wird auch Calcium emittiert, weshalb erhöhte Konzentrationen an Calcium im Abstrom nicht unwahrscheinlich sind.

Es ist besonders auffällig, dass der Nitrit-Gehalt im gesamten Abstrom sehr gering ist. Ebenso tritt im Abstrom gleichzeitig Ammonium und Nitrat auf. Dies sind Indizien dafür, dass die Nitrifikation nicht oder nur in einem sehr geringen Ausmaß stattfindet. Erhöhte $\delta^{15}\text{N}$ -Gehalte des Ammoniums zeigen jedoch, dass ein biologischer Abbau des Ammoniums stattfindet. Die ebenso erhöhte Isotopensignatur des Nitrats und Defizite bei den Stickstoffbilanzen legen nahe, dass Anammox-Reaktionen ablaufen.

Die Standorterkundungsmaßnahmen zeigen, dass sich das Fahnenende in ca. 1000 m Entfernung von der Schadstoffquelle befindet. Modellierungen hingegen prognostizieren eine deutlich längere Fahne von bis zu 13 km, was ebenso ein Beweis für NA-Prozesse ist. Für die Modellierungen wurden drei Modelle angewandt: das MIN3P, das vereinfachten Finite-Modell und ein pseudo-3D-Modell.

Der Fall Offenburg Cattunlache wurde mit der Altablagerung Osterhofen verglichen. Es wurde versucht die empirisch entwickelte Korrelation zur Berechnung der Fahnenlänge anzuwenden. Dabei werden die Grundwasserneubildung und die Verdünnung jedoch nicht mit eingerechnet. Im Fall Offenburg Cattunlache sind diese Faktoren allerdings bedeutend. Für die Grundwasserneubildung

¹⁷ B8/06 (400 m abstromig) und B15/07 (1000 m abstromig)

kann die Darcy-Gleichung genutzt werden. Es kann bei der empirischen Formel allerdings auch auf Grund der Grundwasserneubildung eine 30 % geringere Fahnenlänge angenommen werden.

Bei sämtlichen Modellierungen wurden sehr lange Schadstofffahnen prognostiziert, die verglichen mit der tatsächlich ermittelten Länge unwahrscheinlich sind. Retardationsbetrachtungen besagen ebenfalls, dass die Fahne eigentlich schon deutlich länger sein müsste. Der Grund hierfür ist, dass die biologischen Abbaureaktionen nicht in die Modellberechnungen miteinbezogen wurden.

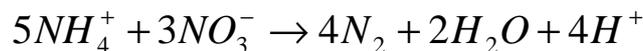
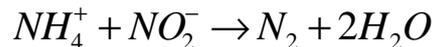
Im Anschluss an die Isotopensignatur betrachtete man lediglich die Nitrifikation und die Denitrifikation, nicht aber Anammox-Prozesse. Defizite in der Stickstoffbilanz und der geringe Anteil an Nitrit deuten jedoch auf weitere Abbauprozesse, der Anammox-Reaktion hin (siehe Kapitel 5.4). Andererseits liegt nur eine oberflächennahe Betrachtung vor, es könnte aber sein, dass die Fahne in den tiefer gelegenen Aquiferbereichen deutlich länger ist.

Jedoch führen Isotopentests in Kombination mit molekularbiologischen Untersuchungen [13] zu den Ergebnissen, dass sehr wahrscheinlich Anammox-Prozesse im inneren der Schadstofffahne stattfinden.

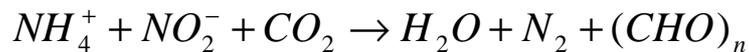
Die Stationarität der Ammoniumfahne und weitere wesentliche Prozesse, wie die Unverhältnismäßigkeit als Voraussetzung für ein MNA-Konzept konnten nachgewiesen werden.

5 Anammox-Reaktionen

Der Begriff Anammox-Reaktion bezeichnet, im Gegensatz zu aeroben Nitrifikation, die anaerobe Ammoniumoxidation, welche ebenfalls durch die Aktivität von Bakterien erfolgt. Bei dieser chemolithotrophen Reaktion werden die anorganischen Substanzen Ammonium und Nitrit bzw. Nitrat direkt zu molekularem Stickstoff umgewandelt:



Dabei ist $\Delta G_0 = 357,8$ kJ. d. h. es wird unter Standardbedingungen je Mol oxidiertes Ammonium diese Energie frei. Im Vergleich dazu werden bei der aeroben Nitrifikation insgesamt 311 kJ Energie verbraucht, zuzüglich der Energie für die Denitrifikation. Die Bakterien nutzen die Anammox-Reaktion zur Energiegewinnung aus dieser exergonen Stoffumsetzung, um damit Biomasse herzustellen, wie nachfolgende Formel verdeutlicht:



Die anaerobe Ammonium-Oxidation wurde bei den Bakterienarten *Candidatus Brocadia anammoxidans*, *Kuenenia stuttgartiensis* und *Scalindua sorokinii* (Salzwasserbakterium) der Ordnung *Planctomycetales* beobachtet.

Die Besonderheit der Ordnung *Planctomycetales* ist die nach dem Erbgut eindeutige Zugehörigkeit zu den Bakterien. Allerdings besitzt diese Ordnung ebenso Eigenschaften der Archaeen und Eukaryoten [14]. Die Bakterien besitzen Membranen, welche die DNA umgeben (sog. Organellen). Diese Eigenschaft ist typisch für Eukaryoten, nicht aber für Bakterien.

Beim Bakterium *Brocadia anammoxidans* ist bekannt, dass bei der Reaktion giftige Intermediate, wie Hydrazin (N_2H_2) oder Hydroxylamin (NH_2OH), entstehen, welche auf Grund der komplexen Struktur des Anammoxosoms, der Reaktionsorganelle, nicht freigesetzt werden.

Das Anammoxosom besitzt eine besonders dicht gepackte Membran. Diese besteht nicht aus einer normalen Lipidschicht, sondern aus Ladderanen [15]. Ladderane sind leiterförmig über Etherbrücken miteinander verankerte Moleküle. Beim Anammoxosom sind dies fünf Cyclobutanmoleküle.

Diese dichte Membran ist nötig, da die Bakterien das Zwischenprodukt Hydrazin vermutlich benötigen, um die Reaktion in Gang zu halten. Hydrazin ist hochgiftig und wird auf Grund seiner hochreaktiven Eigenschaften zusammen mit Salpetersäure und Distickstofftetroxid als Raketentreibstoff angewandt [16]. Hydrazin gilt als krebserzeugend, umweltgefährlich und hochgiftig.

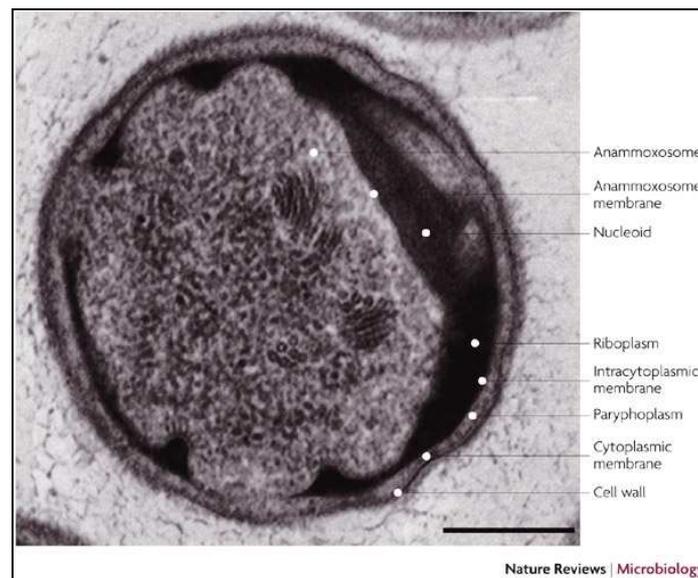


Abbildung 6: Aufbau des Bakteriums Candidatus *Kuenenia stuttgartiensis*

Die Nutzung der Anammox-Reaktion für industrielle Zwecke scheint viele nachhaltige und wirtschaftliche Vorteile mit sich zu bringen. So könnte neben der Verwertung von Exkrementen und Abfällen gleichzeitig Energie gewonnen und Kohlendioxid verringert werden.

Die in den achtziger Jahren in einer Abwasseraufbereitungsanlage (in Delft in den Niederlanden) [17] entdeckten Bakterien konnten jedoch bis heute nicht mit den klassischen Methoden der Mikrobiologie in eine Reinkultur isoliert werden. Die Anreicherung ist bisher auf höchstens 90 % möglich [18]. Vermutlich leben die Bakterien ausschließlich in Symbiose mit weiteren Organismen.

5.1 BEDEUTUNG FÜR DIE STOFFKREISLÄUFE

Bisher wurde angenommen, dass molekularer Stickstoff lediglich durch die anaerobe Denitrifikation entstehen kann. Die Anammox-Reaktion hat vermutlich weitreichende Folgen für den Stickstoffkreislauf und die Erstellung von Stickstoffbilanzen. Diese müssen neu strukturiert werden. Es ist nicht bekannt, inwieweit die Anammox-Reaktion zur Reduktion von Ammonium beiträgt. Studien deuten darauf hin, dass der molekular vorhandene Stickstoff in der Atmosphäre nur zu 2 % aus der Anammox-Reaktion entsteht [19]. Es gibt jedoch auch gegensätzliche Aussagen. Die Stickstoffverluste im Meer beruhen vermutlich auf der Dominanz von Anammox-Reaktionen. Laborversuche zeigen andererseits, dass die Reaktion bei *Brocadia anammoxidans*, zum vollständigen Erliegen kommt, sobald geringfügig Sauerstoff vorhanden ist. Bei *Nirosomas eutropha* sind Schwankungen der Milieubedingungen weniger gravierend. Andere Quellen belegen wiederum durch Markierungsversuche mit Isotopen, dass fast ein Drittel des molekularen Stickstoffs, der unter anaeroben Bedingungen produziert wird, in Folge der Anammox-Bakterien entsteht [20].

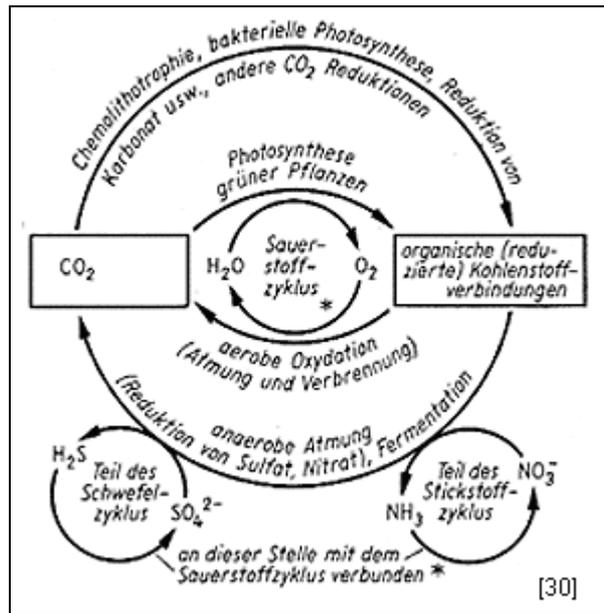


Abbildung 7: Einflüsse auf die verschiedenen Stoffkreisläufe

Bei der anaeroben Ammoniumoxidation sind weitere Stoffkreisläufe, Energieflüsse und deren Zusammenspiel betroffen (Abbildung 7). Der Kohlenstoffkreislauf ist besonders zu erwähnen. Die der Reaktion zu Grunde liegenden Bakterien nutzen nicht wie andere Prokaryoten organische Kohlenstoffquellen, sondern Kohlendioxid. Sie sind vermutlich neben der Phytoplanktonproduktion maßgeblich für die Rolle der Meere als CO_2 -Senke. Das Wissen um den marinen Stickstoffzyklus ist wiederum entscheidend, um die Faktoren der Primärproduktion und des marinen Kohlenstoffzyklus zu verstehen [21].

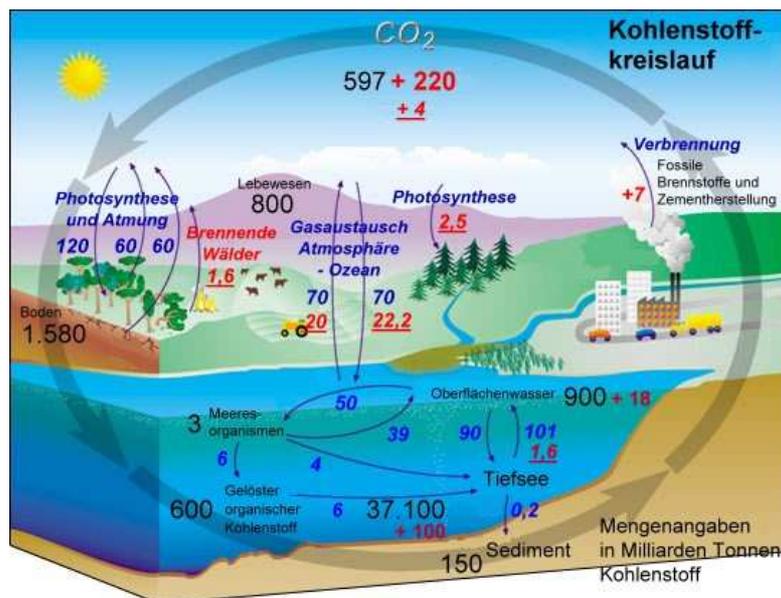


Abbildung 8: Der Kohlenstoffkreislauf

Die Anammox-Reaktion ist auch von wirtschaftlichem Interesse, da damit der Teilschritt der Denitrifikation bei Kläranlagen umgangen werden kann. Besonders interessant ist dabei, dass das Bakterium sogar Kohlendioxid verbraucht und diesem somit auch eine hohe ökologische Bedeutung zugewiesen werden kann. Deshalb muss ebenso der Kohlendioxidkreislauf revidiert werden.

5.2 EINSATZ BEI KLÄRANLAGEN

In Kläranlagen wird heutzutage überwiegend die biologische Nitrifikation und Denitrifikation zur Stickstoffeliminierung angewandt, welche allerdings keine komplette Umwandlung in molekularen Stickstoff gewährleisten, so dass dennoch Nitrat in die Gewässer eingeleitet wird. Des Weiteren ist der Energie- und Ressourcenbedarf sehr hoch, da stetig Sauerstoff für die Nitrifikation und organischer Kohlenstoff für die Denitrifikation zugeführt werden muss (Abbildung 9). Die anaerobe Ammoniumoxidation ermöglicht unter geeigneten Bedingungen die vollständige Umwandlung in molekularen Stickstoff ohne Zugabe weiterer Reaktionspartner. Die Kohlenstoffquelle bei der Anammox-Reaktion, Kohlendioxid, ermöglicht eine verbesserte CO₂-Bilanz.

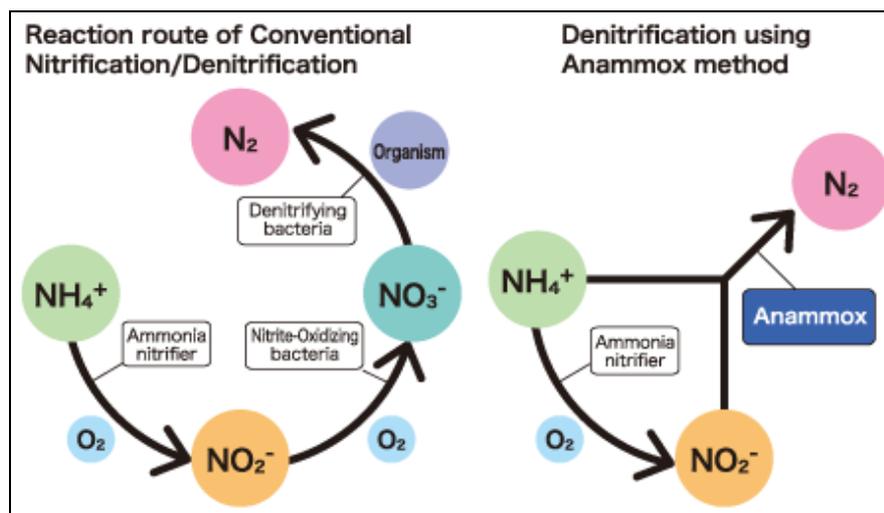


Abbildung 9: Möglichkeiten der Stickstoffeliminierung in Kläranlagen

Bei der Entdeckung der Bakterien *Brocadia anammoxidans* und *Kuenenia stuttgartiensis* in der Schweizer Kläranlage Kölliken, die ohne Denitrifikationszonen betrieben wird, wurde ein mehrfach geschichtetes Biofilmsystem mit starken Sauerstoffgradienten vorgefunden. Dabei fanden in der oberen Schicht aerobe Ammoniumoxidationen und in den tiefer gelegenen Schichten Anammox-Reaktionen statt. Die in den unteren Schichten aktiven Bakterien konnten mittels FISH-Technik nachgewiesen werden [22].

Besonders bei Kläranlagen mit Schlammvergärung oder bei Deponiesickerwasser wird viel ammoniumreiches Faulwasser produziert, welches wiederum in den Zulauf der Kläranlage zur erneuten Reinigung beigeführt wird. Die Zuhilfenahme des Anammox-Prozesses könnte mit geringem

Ressourcen- und Energieaufwand bzw. Energiegewinnung eine Rückführung überflüssig machen. Das für die Reaktion benötigte Nitrit entsteht als Zwischenprodukt beim Nitrifikationsprozess. Das beschriebene Anammox-Verfahren könnte die biologische Stufe in zwei Teilschritten, der partiellen Nitrifikation und der Anammox-Reaktion ersetzen.

Dabei wird die Denitrifikation überflüssig. Bei der konventionellen Denitrifikation entsteht als Zwischenprodukt das klimaschädliche Lachgas (N_2O), das dem Reaktor entweichen kann. Das Zwischenprodukt Hydrazin hingegen entweicht bei der Anammox-Reaktion nicht, sondern verbleibt im Anammoxosom.

Die anaerobe Ammonium-Oxidation bietet zahlreiche Vorteile (Tabelle 12), wodurch einerseits die Kosten durch eigene Energiegewinnung gesenkt und andererseits eine positive CO_2 -Bilanz erwirtschaftet werden könnte.

Tabelle 12: Vergleich Anammox-Verfahren und konventionelle Abwasserreinigung

	Nitrifikation/ Denitrifikation	Partielle Nitrifikation/ Anammox-Verfahren
Sauerstoffbedarf		Reduktion um 60 %
Energiebedarf	3,6 kWh/kg N_{eli}	unter 1,5 kWh/kg N_{eli}
Organische Kohlenstoffquelle	Methanol bei Denitrifikation	Nutzung von Kohlendioxid
Produktion Biomasse	Erhebliche Schlammmenge	Geringe Schlammmenge
Sonstiges	Denitrifikation benötigt zudem Rührer	Geringere Wachstumsgeschwindigkeit
„Platzbedarf“	Je Teilschritt getrennte Reaktoren	In einem gemeinsamen Reaktor durch mehrfach geschichteten Biofilm möglich
Kosten		Weniger Ressourcen und Energie nötig

Der Bakterien Schlamm ist intensiv rot und bildet beim DEMON-Verfahren¹⁸ dichte Packungen von 10^{10} Zellen pro Milliliter. Auf Grund der geringen Wachstumsgeschwindigkeit der Bakterien ist ein sehr hohes Schlammalter erforderlich.

5.3 BEDEUTUNG IM MEER

Es wurde nachgewiesen, dass die anaerobe Ammonium-Oxidation in marinen Gebieten massiv für den Abbau von fixiertem Stickstoff verantwortlich ist. Dabei wird der durch Sedimentation im Meeresboden sowie in anorganischer Form vorliegende Stickstoff in der Sauerstoffminimumzone zu molekularem Stickstoff umgewandelt. Der marine Stickstoffkreislauf mit den Teilschritten Nitrifikation und Denitrifikation ist bekannt. Dabei ist das erzeugte Nitrat obligatorisch für die Phytoplanktonproduktion. Die Entdeckung der anaeroben Ammonium-Oxidation verändert jedoch das Verständnis des gesamten Stickstoffkreislaufs. Bis zur Entdeckung konnte man sich die enormen Differenzen bei der Stickstoffbilanzierung im gesamten Meer nicht erklären. Es wurde vermutet, dass der Stickstoff ausschließlich organisch im Meeresboden fixiert sei und in geraumer Zeit durch Auswaschungen wieder zur Verfügung stünde [23].

Es ist nachgewiesen, dass etwa 30-50 % des Stickstoffverlustes der Ozeane in der Sauerstoffminimumzone stattfinden. Dieser Bereich beträgt maximal 0,1 % des gesamten Meeresvolumens [24]. Die dortigen Verluste wurden fast ausschließlich mit der Denitrifikation begründet. Es sind jedoch ebenso Anammox-Bakterien aktiv und verursachen auf kleinstem Raum Verluste bei der Stickstoffbilanz, sowie neue Wege im Stickstoffkreislauf (**Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**).

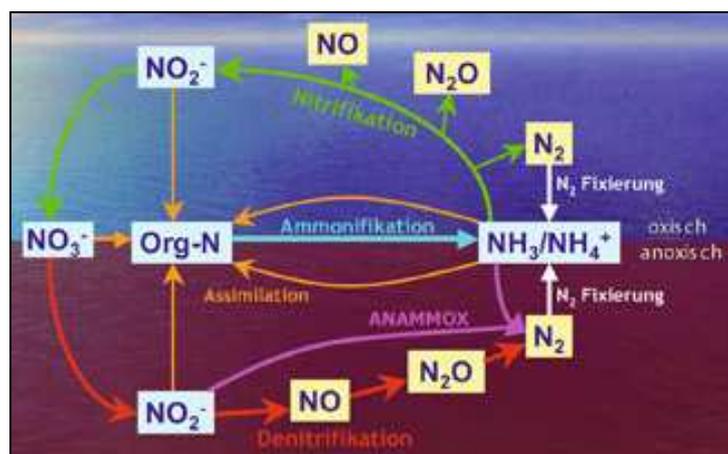


Abbildung 10: Der marine Stickstoffkreislauf

¹⁸ Patentiertes Stickstoffeliminierungsverfahren der Universität Innsbruck

Anammox-Bakterien wurden erstmals im Benguela-Auftriebssystem entdeckt [25]. Dort zeigten in-situ Untersuchungen durch die Erstellung von Nährstoffprofilen, Anammoxraten und spezielle Biomarkerlipide, dass Nitrat in der suboxischen Zone nicht durch heterotrophe Denitrifikation, sondern durch die Anammox-Reaktion in N_2 umgewandelt wird.

Die Erkenntnis, dass Anammox-Bakterien für den massiven Rückgang an fixiertem organischem Stickstoff verantwortlich sind, führte auch zur Untersuchung der größten suboxischen Wassermasse weltweit, der peruanischen Sauerstoff-Minimum-Zone (SMZ), die vergleichbare Ergebnisse lieferte [26]. In sauerstoffarmen ammoniumreichen Gewässern, wie der peruanischen SMZ oder dem Toten Meer, stehen Nitrifikation und der Anammox-Prozess in unmittelbarem Zusammenhang. Die Denitrifikation kann hingegen nicht nachgewiesen werden [27]. Es wurde festgestellt, dass nicht nur β - und γ -*Proteobacteria* im aeroben Bereich für die Nitrifikation verantwortlich sind. *Crenarchaeota*, welche häufig in marinen Mikroplanktongemeinschaften vorkommen, sind genauso verantwortlich für die Bildung von Nitrit, welches für die Anammox-Reaktion benötigt wird. *Crenarchaeota* dominieren in niederen Sauerstoffzonen, γ -*Proteobacteria* hingegen in der suboxischen Zone unter mikroaeroben Bedingungen. Vermutlich existieren beide Prokaryoten entlang verschiedener Sauerstoffgradienten.

Es wird vermutet, dass die Kombination von Denitrifikation und Anammox hauptsächlich für die Freisetzung von Stickstoff an der Küste bzw. dem flachen Kontinentalschelf verantwortlich ist. Durch menschlichen Eintrag gelangen über Flusssysteme Nährstoffe in die permeablen Sande. Durch Sedimentation bedecken diese zu einem Großteil den Kontinentalschelf und tragen mit ihren Nährstoffen bis zu 30 % zur Primärproduktion bei. Eine weitere Quelle für die Primärproduktion sind die Westküsten der Kontinente wo die kalte nährstoffreiche Strömung aus den Tiefen des Meeres an die Oberfläche tritt und ideale Bedingungen zur Phytoplanktonproduktion bildet (Abbildung 11).

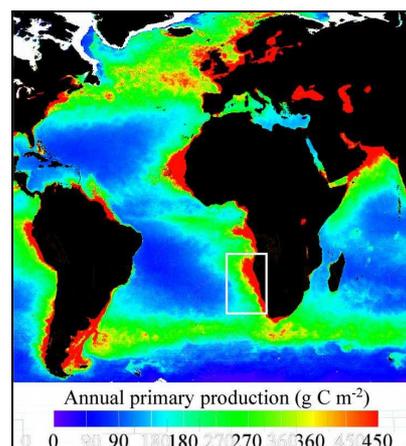


Abbildung 11: Primärproduktion des Meeres

Über die Freisetzung und den Abbau von Stoffen aus der festen in die wässrige Phase ist derzeit noch wenig bekannt. Daher werden bei Sedimentproben aus dem Wattenmeer bestimmte Parameter

(Organik-Gehalt, Fließrichtung, Fließgeschwindigkeit) in Laborversuchen verändert und infolgedessen das Vorkommen und die Aktivität von denitrifizierenden und Anammox-Bakterien untersucht.

Die Untersuchungen im Wattenmeer könnten zusätzlich Erkenntnisse über die Relevanz der Bodenbeschaffenheit am Meeresboden und dessen Zusammenhang mit der Nitrifikation und Anammox-Reaktion liefern. Grund hierfür ist, dass 50-70 % der Stickstoffverluste am Meeresboden stattfinden, jedoch fast keine Untersuchungen unter 1000 m Meerestiefe vorliegen. Suboxische kohlendioxidreiche Zonen (z. B. Kontinentalränder) am Meeresboden, wie Gas- und Fluidquellen in Tiefseegräben oder mittelozeanische Rücken, sind bekannt für die Freisetzung von Nährstoffen und Ammonium. Schwarze Raucher bilden Biotope mit bisher wenig erforschten Lebewesen. Dort wurden chemosynthetisch aktive Bakterien und Archaeen entdeckt, die Schwefelwasserstoff als Energielieferant zur Biomasseproduktion nutzen. Nach bisherigen Erkenntnissen ist es durchaus möglich, dass die massiven Stickstoffverluste am Meeresboden den Anammox-Bakterien zu Grunde liegen, die somit den Nährstoffkreislauf schließen würden. Um dies zu erforschen, werden Sediment- und Wasserproben mit ^{15}N -markierten Nährstoffen inkubiert, um Nitrifikations-, Denitrifikations- und Anammox-Raten zu bestimmen.

Der molekulare Stickstoff kann durch diazotrophe Prokaryoten wieder organisch fixiert werden, so dass sich der Kreislauf im Ozean teilweise schließt. Dies geschieht auf Grund des enormen Energiebedarfs jedoch nur in oligotrophen Gebieten, in denen nicht genügend anorganisch gebundener Stickstoff vorliegt. Ein derartiges Gebiet stellen die Sauerstoff-Minimum-Zonen dar, in denen durch Anammox-Bakterien und Denitrifikanten massive Mengen an anorganisch gebundenem Stickstoff verloren gehen.

5.4 BEDEUTUNG FÜR GRUNDWASSERSCHADENSFÄLLE MIT AMMONIUMBELASTUNG

Derzeit liegen lediglich Forschungsberichte über das Verhalten der Anammox-Bakterien für aquatische Systeme vor. Es wird jedoch vermutet, dass die Bakterien vorwiegend am Meeresboden aktiv sind. An dieser Schnittstelle könnte man die Anammox-Reaktion auf ein mögliches Vorhandensein in ungesättigten und gesättigten Zonen des Bodens übertragen.

Isotopenversuche und Defizite in der Stickstoffbilanz weisen im Fall der AA Offenburg Cattunlache auf Anammox-Prozesse hin. Dies wurde ebenso belegt durch die Koexistenz von Ammonium und Nitrat im Grundwasser. Es wird davon ausgegangen, dass das Nitrat durch Nitrifikation auf Grund von schneller Sauerstoffdiffusion im ungesättigten Bereich entsteht.

Die Anammox-Reaktion ist bei Altablagerungen nur relevant, wenn das Nitrat nicht intrinsisch durch Landwirtschaft im Grundwasser vorhanden ist, sondern gleichzeitig als Folge der Ammoniumreduktion entsteht.

Finden in Boden dieselben Vorgänge wie bei den Anammox-Verfahren für die Kläranlagen statt (partielle Nitrifikation und Anammox-Reaktion), so ergibt sich folgende Gesamtreaktion:



Für diesen Reaktionsablauf wird im Gegensatz zur herkömmlichen Ammonium-Oxidation weniger Sauerstoff verbraucht, was eine Reduktion der Fahnenlänge um bis zu 25 % ermöglicht.

Dennoch ist auch dieser Prozess limitiert durch die Zufuhr an Sauerstoff, so dass sich eine Reaktionsfront ausbildet. Außerdem wird davon ausgegangen, dass die Anammox-Reaktion deutlich langsamer verläuft als die Ammoniumoxidation. Dies ist jedoch nicht belegt. Andere Studien weisen darauf hin, dass die Anammox-Reaktion bevorzugt verläuft, wenn ausreichend anaerobe Bedingungen vorliegen. Andernfalls kommt die Reaktion zum Erliegen. Es ist unabdinglich, konstante Bedingungen für längere Zeiträume zu gewährleisten, da die Wachstumsrate der Bakterien sehr gering ist.

Den Abbau von Nitrat kann man anhand der Gesamtstickstoffbilanz abschätzen. Diese zeigt jedoch nicht, ob die Nitrateliminierung durch den Anammox-Prozess oder die Denitrifikation erreicht wurde. Die regelmäßige Messung der Sauerstoffverhältnisse könnte Aufschluss darüber geben. Die Untersuchungen der Anammox-Bakterien in Ozeanen und Kläranlagen zeigen, dass die verschiedenen Reaktionen entlang verschiedener Sauerstoffgradienten verlaufen, so dass manche Bereiche von der Anammox-Reaktion, andere Bereiche wiederum von der Denitrifikation dominiert werden. Die bisher bekannten Bakterien, welche Ammonium zur Energiegewinnung nutzen, können molekularbiologisch nachgewiesen werden. Der Vorgang rund um die Bakterien ist noch nicht ausreichend erforscht. Laborversuche mit den Anammox-Bakterien können nur bedingt stattfinden, da bisher keine Reinkultur isoliert werden konnte. Die Bakterien konnten lediglich auf 90 % angereichert werden. Vermutlich können die Bakterien der Ordnung *Planctomycetales* nur in Symbiose mit weiteren Organismen existieren und reagieren.

Abgestimmte Milieubedingungen sind unabdinglich für die Existenz und Vermehrung von Bakterien. Neben der Bedingung von anaeroben Verhältnissen benötigen die Anammox-Bakterien zudem eine CO₂-Quelle. Kohlendioxid in flüssiger Form steht im Dissoziationsgleichgewicht mit Kohlensäure. Folglich sind hier besonders pH-Schwankungen zu erwarten, die auch zur Remobilisierung von weiteren Stoffen aus der Bodenmatrix führen können, welche die Reaktion unter Umständen behindert.

Im Fall von mächtigen Aquiferen ist es möglich, dass an der Unterseite der Abstromfahne sauerstoffreiches Grundwasser eingemischt wird, was von Vorteil für die Anammox-Reaktion sein kann. Bei der Nitrifikation führt dies lediglich zu einer Verdünnung. Durch die Einmischung kann auch intrinsisches Nitrat, das durch Sickerwasser von landwirtschaftlich bewirtschafteten Flächen

eingetragen wurde, in die Abstromfahne gelangen. Der Eintrag von intrinsischem Nitrat führt jedoch nicht zu einer Verkürzung der Schadstofffahne.

Tabelle 13: Mögliche Szenarien in Bezug auf die Anammox-Reaktion

Szenario	Auswirkung
Bildung einer Reaktionsfront (Nitrifikation) mit einer Anammox-Reaktion innerhalb der Abstromfahne	Stärkere Reduktion der Schadstofffahne, wie bei Ammoniumoxidation
Nitrifikation in der ungesättigten Zone durch Sickerwassers unterhalb der Altablagerung, anschließende Anammox-Reaktion in der Abstromfahne	Stärkere Reduktion der Schadstofffahne, wie bei Ammoniumoxidation
Eintrag von intrinsischem Nitrat durch Grundwasser in die sauerstofffreie Abstromfahne (Anammox)	Keine wesentliche Verkürzung der Schadstofffahne zu erwarten
Eintrag von sauerstofffreiem Grundwasser, sodass keine Nitrifikation stattfindet	Gute Voraussetzungen für Anammox-Reaktion, aber Reaktionspartner Nitrat fehlt

Unter bestimmten Gegebenheiten ist die Förderung des Abbaus durch ENA eine weitere Alternative. Im Falle von anaeroben Bedingungen kann zusätzlich Nitrat hinzugegeben werden. Es könnte ebenso ausreichend sein, durch Zugabe von Kohlensäure eine Kohlendioxidquelle zu schaffen, indem der pH-Wert in den basischen Bereich verschoben wird.

6 Ausblick

Natural Attenuation stellt eine Alternative für die aktive Sanierung dar. Jedoch müssen dafür genügend abbauende Prozesse vorhanden sein. Die Anammox-Reaktion kann bei Ammoniumbelastungen durchaus einen Teil zum mikrobiologischen Abbau beitragen. Es sind allerdings weitere Untersuchungen erforderlich, welche die Aktivität von Anammox-Bakterien charakterisieren. Über das Verhalten der Bakterien in wasserführenden Bodenschichten ist sehr wenig bekannt, weshalb ebenso allgemeine Untersuchungen erfolgen sollten. Hinter der Anammox-Reaktion in Ozeanen wird ein großes Potential vermutet. Jedoch sind dort andere Bakterien aktiv als in den salzärmeren Grundwasserleitern.

Defizite in der Stickstoffbilanz lassen nicht nur auf die Anammox-Reaktion schließen. Auch Denitrifikanten wandeln Nitrat in molekularen Stickstoff um, der in der Gasphase dem Boden entweicht. Die Bindung von anorganischem Stickstoff in Biomasse kann nicht vollständig nachvollzogen werden. Um einen eindeutigen Beweis zu erbringen, können die Bakterien molekularbiologisch untersucht werden.

7 Glossar

B-Fälle	Anhaltspunkte für Kontamination, derzeit aber keine Exposition, oft Versiegelungsflächen, wodurch kein Sickerwasser entsteht, weitere Bearbeitung erst bei Baumaßnahmen etc.
C*-Fälle	Kontrollfälle: Sanierungsbedarf ist vorhanden, aber bei DU ist schon ersichtlich, dass die Sanierung zu teuer wird, weshalb die Fälle kontrolliert werden müssen, aber vorerst keine Sanierung stattfindet
Candidatus	Dieser Begriff muss bei Bakterienarten vorangestellt werden, wenn diese noch nicht in Reinkultur kultiviert wurden
Diffusion	Physikalischer Prozess, welcher zur gleichmäßigen Verteilung bzw. vollständigen Durchmischung verschiedener Stoffe führt (Verhältnis von Konvektionsstrom zu Diffusionsstrom)
Dispersion	Ausgleich von Konzentrationsgradienten im Wasser
FISH-Technik	Fluoreszenz-in-situ-Hybridisierung, dabei werden fluoreszierende DNA-Proben entwickelt, die sich an komplementäre DNA andocken, hybridisieren und somit die DNA selektiv anfärben. Es gibt verschiedene Sonden, die je nach gesuchtem Gen andocken.
Flurabstand	Abstand zwischen Geländeoberfläche und der Grundwasseroberfläche
Gekrümmte Grundwasseroberfläche	Durch Zunahme der Fließgeschwindigkeit (z.B. durch Grundwasserneubildung), verringert sich die Höhe des Grundwasserspiegels (führt zu größerem Massentransport)
Geschiebemergel	Sedimente der Grundmoräne

Iterativ	Schrittweise, aber zielgerechte Annäherung an das Ergebnis der Modellierung
K*-Fälle	stärkerer Überwachungsbedarf wie C*-Fälle
Kapillarsaum	Sauerstoffgesättigter Grenzbereich zur ungesättigten Zone
Laserablation	Detektor bei der Isotopenmethode, welcher die Abtragung von Metall in Folge von Beschuss zur Detektion nutzt.
Numerisch	Nur mit messbaren Ergebnissen darstellbar, aber nicht berechenbar
Ort der Beurteilung	Repräsentativer Punkt um zu beurteilen, ob Schadstoff für den entsprechenden Wirkungspfad relevant ist (bei Boden-Grundwasser: Übergang von gesättigter und ungesättigter Zone).
Quellstärke	Von der Schadstoffquelle pro Zeit und Fläche ausgehende Schadstoffmasse (Massenstromdichte).
Querdispersionskoeffizient	Wesentlicher Parameter für Einmischung von Sauerstoff. (Je höher der Wert, desto besser ist die Einmischung)
Transversale Dispersion	Auf Grund von Geschwindigkeitsunterschieden im Grundwasser nehmen Teilchen unterschiedliche Wege durch den Porenraum. Es folgt die Diffusion, beides führt zum Ausgleich der Konzentrationsgradienten
Volatilisierung	Verflüchtigung leichtflüchtiger Stoffe (von nass/fest in Gasphase)
Zeit-Konzentrations-Ganglinien	Onlinemessungen bei der bei IPV geben zu jeder Zeit die aktuelle Konzentration an

8 Literaturverzeichnis

- [1] LABO, Ad-hoc Unterausschuss „Natürliche Schadstoffminderung“ (2009): *Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung*, Positionspapier
- [2] Dr.-Ing Wolfgang Kohler (2006): *Monitored Natural Attenuation- Konzepte im Rahmen der systematischen Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg*, Karlsruhe
- [3] Simone Flechsig (2001): *Der Stickstoffkreislauf der Erde*
<http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/stickstoffkreislauf/stickstoffkreislauf.htm>;
Einsichtnahme: 29.10.10
- [4] Stumm W., Morgan J.J. (1996): *Aquatic Chemistry 3rd ed. Wiley Interscience*, New York
- [5] Schachtschabel et al (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*. 13. Auflage. Stuttgart
- [6] Christensen et al (2001): *Biogeochemistry of landfill leachate plumes*, Applied Geochemistry 16(7-8):659-718
- [7] Sozialministerium und Umweltministerium Baden-Württemberg (1993): *Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen*, Erlass, AZ: 32-8984.00 (UM), 57-8490.1.40 (SM), Fassung von 1998
- [8] KORA-TV2, Werner P., Börke P., Hüasers N. (2008): *Leitfaden, Natürliche Schadstoffminderung bei Teeröllasten*, ISBN 978-3-934253-50-6, TU Dresden
- [9] Meckenstock et al. (2004): *Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminants in contaminated aquifers*, Deutschland, Journal of Contaminant Hydrology 75: 215-255
- [10] Bockelmann et al (2003): *Quantification of mass fluxes and natural attenuation rates at an industrial site with a limited monitoring network: a case study*.
- [11] Kirsten Welter (2000): *Biotechnische Produktion von Itaconsäure aus nachwachsenden Rohstoffen mit immobilisierten Zellen*, Dissertation, Uni Magdeburg
- [12] Maier U. (2004): *Modelling of Natural Attenuation in Soil and Groundwater*, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Nr. 73, Tübingen
- [13] Fischer, A., Vieth, A., Knöller, K., Wachter, T., Dahmke, A., Richnow, H.-H. (2004): *Charakterisierung des mikrobiellen Schadstoffabbaus mithilfe von isotochemischen Methoden*, Grundwasser 9 (3), 159-172
- [14] Ute Kehse (2005): *Die Spur der Anammox-Bakterien*, Beitrag für Bild der Wissenschaft <http://www.wissenschaft.de/wissenschaft/news/258663.html>, Einsichtnahme: 5.11.10
- [15] Brandt Tobias et al (2005): *Ladderane in der Natur*, Vortrag, <http://www.uni-marburg.de/fb15/studium/praktika/hauptfach/hauptstudium/ofp/vortrag05/Handout1606.pdf>, Uni Marburg, Einsichtnahme: 3.11.10

- [16] Seefeldt Katja (2005): *Raketentreibstoff in der Membrantasche- Ein Bakterium und viele überraschende Entdeckungen*, Bericht für Telepolis,
<http://www.heise.de/tp/r4/artikel/21/21247/1.html>, Einsichtnahme: 3.11.10
- [17] Strous, M. et al. (2006): *Deciphering the evolution and metabolism of an anammox bacterium from a community genome*. *Nature*. Bd. 440, Nr. 7085, S. 790-794
- [18] Egli. K. et al (2001): *Enrichment and characterization of a new anammox bacterium from a rotating biological contractor treating an ammonium-rich leachate*, Springer-Verlag, Arch Microbiol (2001) 175 :198–207
- [19] Dalsgaard T., Thamdrup B. (2002): *Factors Controlling Anaerobic Ammonium Oxidation with Nitrite in Marine Sediments*, Applied and Environmental Microbiology, University of Southern Denmark
- [20] Probst, Wilfried (2009): *Aufgabe pur: Anammox und das Stickstoffleck*, Serie Unterricht Biologie 349
- [21] [23] [24] [26] Kuypers M. (2007): *Der Stickstoffzyklus des Ozeans*, Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie,
http://www.mpg.de/bilderBerichteDokumente/dokumentation/jahrbuch/2007/marine_mikrobiologie/forschungsSchwerpunkt/index.html Bremen, Einsichtnahme: 25.10.10
- [22] Egli K. et al (o.J.): *Das Anammox-Verfahren zur Stickstoffentfernung in Kläranlagen*, Bericht für EAWAG news 56
- [25] Kuypers M. et al (2005): *Massive nitrogen loss from the Benguela upwelling system through anaerobic ammonium oxidation*, Max-Planck-Institut für marine Mikrobiologie, Bremen
- [27] Kuypers, M. et al (2003): *Anaerobic ammonium oxidation by anammox bacteria in the Black Sea*. *Nature* 422, 608-611 (2003).
- [28] Mair Ch., Voerkelius S., Binder E. (2010): *Isotopenuntersuchungen im Bereich der Altablagerung Albersbösch/Cattunlache (Offenburg)*, Bericht, Karlsruhe (Ingenieurbüro Roth und Partner)
- [29] Maier U., Grathwohl P. (2008): *Typ-Szenario Modellberechnungen zum Abbau und Transport von Ammonium an der Deponie „Cattunlache“*, Ortenaukreis, Karlsruhe (Ingenieurbüro Roth und Partner)
- [30] Rügner H., Maier U., Grathwohl P (2009): *Verallgemeinerung der am Standort „Osterhofen“ entwickelten Methodik zum Umgang mit NH₄-Emissionen an Abfalldeponien*, Ravensburg (Landkreis Ravensburg)

9 Abbildungsverzeichnis

- [Abbildung 1] Homepage der LUBW (2010): *Systematische Bearbeitung von Altlasten*, <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/51008/>, Einsichtnahme: 10.11.10
- [Abbildung 2] Flechsig, S. (2002): Der Stickstoffkreislauf der Erde, <http://daten.didaktikchemie.uni-bayreuth.de/umat/stickstoffkreislauf/stickstoffkreislauf.htm>, Einsichtnahme: 09.11.10
- [Abbildung 3] Ingenieurbüro Roth und Partner GmbH: *Umgang mit Verunreinigungen von Ammonium im Grundwasser* (2009), Power-Point-Präsentation, Karlsruhe
- [Abbildung 4] Kohler, W.: *Empfehlungen zum Umgang mit Ammoniumschadensfällen* (2007), Power-Point-Präsentation, Karlsruhe
- [Abbildung 5] Kohler, W.: *Monitoren Natural Attenuation Konzepte (MNA) bei Altablagerungen mit Ammoniumbelastung* (2008), Power-Point-Präsentation, Karlsruhe
- [Abbildung 6] Gijs Kuenen, J.: *Anammox-Bacteria: From the discovery to application* (2008), Bericht aus Nature Reviews Microbiology
- [Abbildung 7] Benidix, E.: *Urania Pflanzenreich, Niedere Pflanzen*, 2. Aufl. 1977, S. 89
- [Abbildung 8] Paeger, J.: *Ökosystem Erde-Kohlenstoffkreislauf und Klimawandel* (2006-2010), <http://www.oekosystem-erde.de/html/kohlenstoffkreislauf.html> , Einsichtnahme: 20.11.2010
- [Abbildung 9] o. N.: *Sewage Works in Osaka, Japan* (o. J.) http://nett21.gec.jp/GESAP/themes/themes4_8_2.html , Einsichtnahme: 11.11.2010
- [Abbildung 10] Kuypers, M.: *Schleichwege im marinen Stickstoffkreislauf* (2007), Max-Planck-Institut Bremen, http://www.mpi-bremen.de/Schleichwege_im_marinen_Stickstoffkreislauf.html , Einsichtnahmen: 10.10.2010
- [Abbildung 11] Kuypers, M.: *Anammox-Bakterien entfernen Nährstoffe aus dem Ozean* (2005)I, http://www.mpi-bremen.de/Schleichwege_im_marinen_Stickstoffkreislauf.html , Einsichtnahme: 29.10.2010

