



Landesanstalt für Umwelt, Messungen und
Naturschutz Baden-Württemberg

LU:BW



Mikrobieller Abbau von Ammonium im Grundwasser

Die Bedeutung von Anammoxprozessen im Hinblick auf
Natural Attenuation

Marleen Schübl



Baden-Württemberg

Diese Arbeit ist im Rahmen des Bachelorpraktikums im Studiengang „Umweltnaturwissenschaften“ an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg entstanden. Das Praktikum wurde von Anfang September 2014 bis Ende Oktober 2014 bei der Landesanstalt für Umwelt, Messungen und Naturschutz Baden-Württemberg (LUBW) im Referat 22 – Boden, Altlasten durchgeführt. Als Betreuer fungierte Herr Dr.-Ing. Wolfgang Kohler.

Inhalt

0	Zusammenfassung	3
1	Einleitung.....	4
2	Monitored Natural Attenuation – MNA.....	5
2.1	Das Phänomen „Natural Attenuation“	5
2.2	Monitored Natural Attenuation als Alternative zu einer Sanierungsmaßnahme	6
3	Eigenschaften und Gefährdungspotenzial des Ammoniums.....	7
4	Der aerobe Abbau von Ammonium	8
4.1	Nitrifizierung und Denitrifizierung im N-Kreislauf.....	8
4.2	Die Limitierung des aeroben Ammoniumabbaus.....	10
5	Die anaerobe Ammonium-Oxidation (Anammox).....	12
5.1	Grundsätzliche Reaktion und Geschichtliches.....	12
5.2	Anammoxbakterien	14
5.2.1	Phylogenetik.....	14
5.2.2	Zellulärer Aufbau und Stoffwechsel	15
5.2.3	Nachweismethoden.....	17
5.2.4	Einsatz zur Wasseraufbereitung.....	20
5.2.5	Natürliche Habitate und Vergesellschaftung.....	21
5.2.6	Anammox im Grundwasser	24
6	Natural Attenuation bei Ammoniumschadensfällen –Fallbeispiele.....	27
6.1	NA - und Retardationspotenzial von Ammonium	27
6.2	Fall 1: Osterhofen – Modellbeispiel für den aeroben Abbau	28
6.3	Fall 2.....	31
6.4	Fall 3.....	35
7	Ausblick	40
8	Literaturverzeichnis.....	41
9	Abbildungsverzeichnis.....	43
10	Tabellenverzeichnis	45

0 Zusammenfassung

Im Umfeld von noch rund 30 Altablagerungen in Baden-Württemberg wird der geltende Prüfwert für die Ammoniumkonzentration im Grundwasser überschritten, gleichzeitig jedoch für alle anderen untersuchten Schadstoffe eingehalten. Es stellt sich in diesen Fällen die Frage, ob eine konventionelle Sanierungsmaßnahme oder ein sogenanntes „Monitored Natural Attenuation (MNA)“-Konzept die sinnvollere Lösung ist. Für die Entscheidung sind die potenzielle Gefährlichkeit und die biologische Abbaubarkeit von Ammonium ausschlaggebend. Im Zentrum steht die Verhältnismäßigkeitsabwägung zwischen der Geringhaltung von Kosten und Aufwand und dem Schutz des Grundwassers.

Für diese Abwägung ist es nötig, sämtliche ablaufenden Abbauprozesse zu verstehen und zu prognostizieren: Bei Ammonium handelt es sich prinzipiell um einen mikrobiell gut abbaubaren Stoff. Unter Anwesenheit von Sauerstoff findet aerober Abbau durch Nitrifizierung statt, wobei Ammonium zu Nitrat umgesetzt wird. Zum vollständigen Abbau der Stickstoffverbindungen ist im Anschluss die Denitrifizierung nötig, bei der das Nitrat in molekularen Stickstoff (N_2) umgewandelt wird. Neben diesem Prozess muss auch der anaerobe Abbau durch die sogenannte Anammoxreaktion in Betracht gezogen werden, insbesondere, da das Grundwasser im Bereich einer Deponie oft sauerstoffarm ist.

Bislang wurde der Anammoxprozess noch nicht im Detail erforscht und gerade in Grundwasserleitern kaum nachgewiesen. Nach seiner Entdeckung Mitte der 90er Jahre gelang es, Anammox betreibende Organismen zu kultivieren und ihre Genetik zu entschlüsseln. Entsprechend ihrer Entdeckung in einer Kläranlage erfolgte die Erforschung der Anammoxbakterien hauptsächlich im Hinblick auf die Verwendung zum Ammoniumabbau in Wasseraufbereitungsanlagen. Daneben konnten sie in den letzten Jahren an vielen weiteren Standorten nachgewiesen werden, zu denen auch kontaminierte Grundwasserleiter zählen. Es wurden spezifische Verfahren entwickelt, die neben dem Nachweis auch die Quantifizierung von Anammox-Organismen erlauben.

Wie bei Ammoniumbelastungen bisher vorgegangen wurde, wird in dieser Arbeit an drei Fallbeispielen erläutert. In jedem der Fälle sank die, im Bereich der Altablagerung hohe, Ammoniumkonzentration innerhalb einer kurzen Strecke im weiteren Verlauf des Grundwasserabstroms auf sehr geringe Werte ab. Zunächst wird auf die bekannte Altablagerung am Standort Osterhofen im Landkreis Ravensburg eingegangen, an deren Beispiel ein Vorgehenskonzept bei Ammoniumbelastung entwickelt wurde, das auf andere Fälle übertragbar ist. Unter anderem wurde hier eine Formel zur Abschätzung der Fahnenlänge bei aerobem Abbau erarbeitet. In den beiden weiteren Fällen kann nicht von rein aerobem Abbau ausgegangen werden, da die Ausdehnung der Fahne hierfür zu gering bzw. die Sauerstoffkonzentration zu niedrig war. Es erfolgten daher Überprüfungen auf anaerobe Abbauprozesse, deren Ergebnisse jedoch nicht eindeutig ausfielen. In jedem Fall wurde (vorerst) von einer Sanierungsmaßnahme abgesehen: Während in den ersten beiden Fällen ein MNA-Konzept eingesetzt wurde, soll im dritten Fall eine weitere Beobachtungsperiode abgewartet werden.

1 Einleitung

Stickstoff ist ein essentieller Grundbaustein für das Leben auf der Erde. Er wird benötigt für den Aufbau von Proteinen, Enzymen, DNA und RNA und ist somit grundlegend beteiligt an der Speicherung der Erbinformation und am Stoffwechsel. Beim Absterben von Lebewesen verbleibt der Stickstoff im Organismus zu 99% in organischer Form gebunden^[1]. Sowohl mit dem Abbau der toten organischen Substanz als auch mit dem Ausscheiden von Exkrementen wird daraus Ammonium freigesetzt^[2].

Es handelt sich bei Ammonium keinesfalls um einen unbedenklichen Stoff, obwohl seine Wirkung auf Lebewesen im Allgemeinen als nicht toxisch angenommen wird. Allerdings reagiert es in der Umwelt unter anderem zu Nitrat (welches auf Säuglinge schon bei geringen Konzentrationen eine gefährliche Wirkung hat) und hochgiftigem Ammoniak^[1], ^[3]. Ammonium selbst wirkt in erhöhten Konzentrationen sehr schädlich auf Menschen mit beeinträchtigter Leberfunktion^[4]. Die deutsche Trinkwasserverordnung schreibt daher vor, dass eine Ammoniumkonzentration von 500 µg/l im Trinkwasser nicht überschritten werden darf^[5].

Da im Süden Deutschlands das Trinkwasser zum überwiegenden Teil aus Grundwasser gewonnen wird, wurde 1997 in Baden-Württemberg auch ein Prüfwert von 500 µg/l für das Grundwasser übernommen. Seither stößt man bei Altlastenerkundungen häufig auf das folgende Problem: An einer Altablagerung liegen die Konzentrationen sämtlicher untersuchter relevanter Schadstoffe (wie z.B. Benzole, Chlorbenzole, PAKs, BTEX, LCKW, MWK und Schwermetalle) unter ihren Prüfwerten, jedoch wird derjenige des Ammoniums überschritten. Eine teure Sanierungsmaßnahme, wegen eines als nur geringfügig toxisch eingestuften Schadstoffes, erscheint oft unverhältnismäßig. Andererseits kann die Überschreitung eines Orientierungswertes, der für einen Schadstoff im Rahmen der Verwaltungsvorschrift festgelegt wurde, nicht einfach ignoriert werden.

Eine mögliche Lösung der Problematik ergibt sich durch die Tatsache, dass Ammonium eine wichtige Funktion im Stoffwechsel einiger Mikroorganismen übernimmt. Damit ist die Grundvoraussetzung der mikrobiologischen Abbaubarkeit gegeben, die ein sogenanntes „Monitored Natural Attenuation“-Konzept ermöglicht. Ein solches Konzept, das auf natürliche Schadstoffminderung setzt, kann eine Alternative zur konventionellen Sanierung darstellen.

In Baden-Württemberg gibt es derzeit rund 30 Fälle von Altablagerungen, bei denen die Ammoniumbelastungen des Grundwassers die Orientierungswerte überschreiten und eine Antwort auf die Frage der weiteren Vorgehensweise noch aussteht. Aus diesem, noch immer aktuellen, Anlass soll die folgende Arbeit erörtern, worum es sich bei Monitored Natural Attenuation handelt und durch welche natürlichen Prozesse Ammonium im Grundwasser zurückgehalten und abgebaut wird. Besonders wird in diesem Zusammenhang auf die Rolle der noch nicht vollständig geklärten Anammoxreaktion eingegangen und der aktuelle Stand der Forschung diesbezüglich zusammengefasst.

2 Monitored Natural Attenuation – MNA

2.1 Das Phänomen „Natural Attenuation“

Bei Altlastenerkundungen wird häufig festgestellt, dass die Ausbreitung einiger Schadstoffe in einem kontaminierten Grundwasserleiter nicht in der erwarteten Geschwindigkeit oder schlicht nicht stattfindet. Die gemessene Ausdehnung der Schadstofffahne ist in solchen Fällen stark begrenzt und bleibt weit hinter den Erwartungen zurück.

Man spricht von einer „stationären“ Schadstofffahne, wenn die Fahnen Spitze sich nicht mehr weiter fortbewegt und sich ein Gleichgewicht zwischen Ausbreitung und Abreicherung eingestellt hat^[6]. Versiegt die Schadstoffquelle, so wird die Schadstofffahne schrumpfen und schließlich verschwinden^[7].

Die Ursache für dieses Phänomen sind natürliche Abbau- und Rückhalteprozesse im Grundwasserleiter, die unter dem Begriff „Natural Attenuation“ (zu dt. natürliche Schadstoffminderung) zusammengefasst sind.

Oftmals bilden gerade solche Stoffe kürzere Fahnen aus als andere, die sich gut im Wasser lösen und ein geringes Potenzial besitzen, retardiert zu werden (wie z.B. BTEX)^[6]. Hierbei bietet der biologische Abbau als destruktiver Prozess die einzige Erklärung.

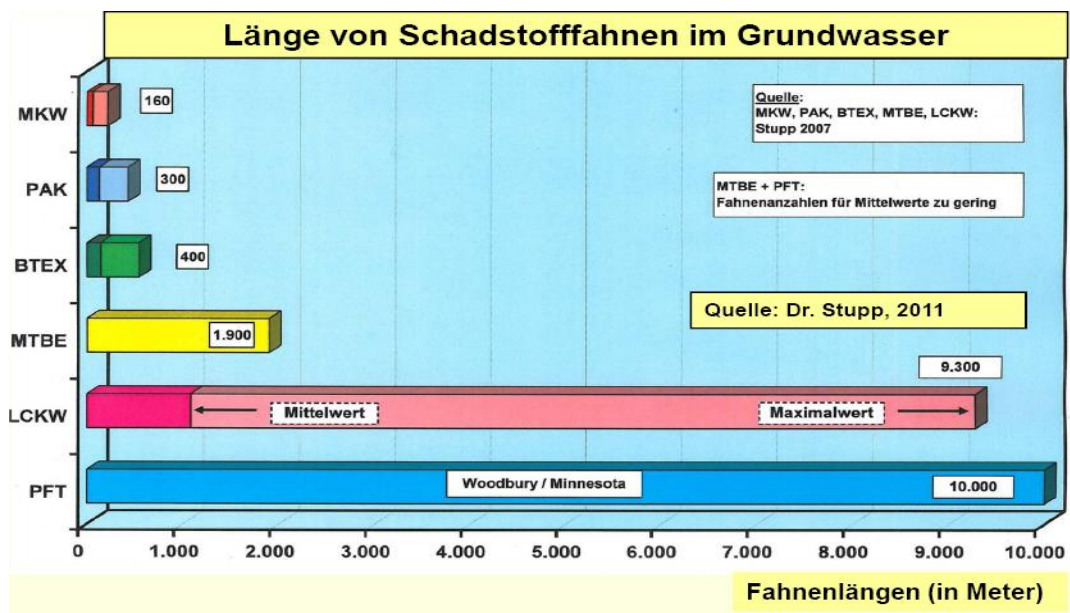


Abbildung 1: Die durchschnittlichen und maximalen Fahnenlängen verschiedener Schadstoffe.

Anhand von Untersuchungen an der Schadstofffahne kann überprüft werden, ob tatsächlich destruktive Prozesse vorliegen, die eine Reduktion der Schadstofffracht herbeiführen. In diesem Fall werden die Kontaminanten mikrobiell in toxikologisch unbedenkliche Stoffe umgewandelt, was meist im Rahmen einer vollständigen Mineralisierung (Umwandlung zu Wasser, CO₂ und

anderen anorganischen Verbindungen) geschieht. Nur durch biologischen Abbau kann sich eine stationäre Fahne einstellen.

Neben den destruktiven Prozessen tragen zur Minderung von Schadstoffen im Grundwasser auch Sorptions- und Fällungsreaktionen bei, bei denen der Schadstoff mehr oder weniger reversible Verbindungen mit dem Untergrund eingeht. Die nichtdestruktiven Prozesse betreffen hauptsächlich Schwermetalle, deren Verlagerung durch sie fast zum Erliegen kommen kann. Insgesamt spielen sie für Natural Attenuation jedoch eine untergeordnete Rolle, da sich bei ihnen keine stationäre Fahne im eigentlichen Sinne entwickeln kann.

Wenn auch die Stationarität im Einzelfall nicht garantiert werden kann, so kann sich doch häufig eine stabile „quasistationäre“ Fahne ausbilden, die sich auf Dauer betrachtet weitestgehend gleich der stationären verhält. Es gilt jedoch zu beachten, dass Verdünnungs- und Verflüchtigungseffekte nicht als Schadstoffminderung betrachtet werden dürfen^[6].

2.2 Monitored Natural Attenuation als Alternative zu einer Sanierungsmaßnahme

Durch das Ausnutzen von Natural-Attenuation-Prozessen (im weiteren Verlauf NA-Prozesse genannt) kann - in Verbindung mit einer kontinuierlichen Kontrolle ihrer Wirksamkeit - auf eine Sanierungsmaßnahme an einem kontaminierten Standort verzichtet werden. Dieses Vorgehen wird als „Monitored Natural Attenuation“ (dt. überwachte natürliche Schadstoffminderung) bezeichnet. Es handelt sich bei MNA um ein Konzept, das als **„kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen“** definiert werden kann^[8]. Hierbei ist es wichtig zu betonen, dass der Vorschlag eines solchen MNA-Konzeptes keinesfalls die prinzipielle Sanierungsnotwendigkeit eines Standortes anzweifelt. Er setzt sogar voraus, dass ein Sanierungsbedarf festgestellt wurde^[6]. Dies bedeutet, dass entweder die Immissions- und/oder die Emissionsbegrenzung überschritten wird. Die Immissionsbegrenzung bezeichnet die maximal tolerierbare Schadstoffkonzentration am abstromigen Rand des Schadstoffherds, die Emissionsbegrenzung hingegen die maximal tolerierbare tägliche Schadstofffracht (in Gramm pro Tag)^[9]. Auch soll das Konzept nicht dazu führen, dass unvermeidliche Sanierungsmaßnahmen durch das kostengünstigere MNA-Konzept umgangen werden. Damit dies gewährleistet ist, müssen zur Durchführung von MNA eine Reihe von Bedingungen erfüllt werden:

- Die ablaufenden NA-Prozesse müssen identifiziert und quantifiziert werden.
- Die Stationarität der Schadstofffahne im Untergrund muss nachgewiesen werden. Nur so kann gewährleistet werden, dass bisher unbelastete Grundwasser- und Bodenbereiche geschützt sind.
- Der Nachweis muss erbracht werden, dass die ablaufenden NA-Prozesse stabil und nicht reversibel sind.

- Eine konventionelle Sanierungsmaßnahme muss in Anbetracht des Schadens rechtlich als unverhältnismäßig eingestuft worden sein. Dies schließt nicht aus, dass Teilsanierungen als verhältnismäßig gelten können. [6]

Im Falle der Akzeptanz eines MNA-Konzeptes muss ein räumlich begrenzter Grundwasserschaden toleriert werden. Es wird ein Monitoring-Programm eingesetzt, das die Prognose der Stationarität der Schadstofffahne überwacht. Auf diese Weise ist sichergestellt, dass ein unmittelbares Eingreifen mit konventionellen Sanierungsmethoden möglich ist, sollte die Prognose nicht eintreffen^[6].

Die Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) stellt in ihrem Positionspapier vom 10.12.2009 klar, dass MNA nicht als gleichwertig zu einer Sanierungsmaßnahme betrachtet werden darf und auch nicht als Schutz- oder Beschränkungsmaßnahme gilt, da sie keinen aktiven Eingriff in das Geschehen darstellt^[6]. Nach den umweltrechtlichen Rahmenbedingungen in Europa (Stand 2008) ist MNA als Alternative zur Sanierung zulässig^[7]. Sie stellt also eine Möglichkeit dar, im Sinne der Wirtschaftlichkeit die finanziellen Mittel auf eine gründliche Sanierung von schwer kontaminierten Standorten (mit erheblichen Umweltauswirkungen) zu verwenden.

3 Eigenschaften und Gefährdungspotenzial des Ammoniums

Bei Ammonium (NH₄⁺) handelt es sich um eine anorganische Verbindung, bei der vier Wasserstoffatome kovalent an ein Stickstoffatom gebunden sind. Dies ergibt mit der Wertigkeit des Stickstoffs ein einfach positiv geladenes Ion, welches (was Ladung und Radius betrifft) dem Kalium-Ion (K⁺) ähnlich ist. Wie letzteres wird es besonders in silikatreichen Böden in den Tonmineralen fixiert. Die Festlegung ist jedoch stets reversibel und in Konkurrenz zu Kalium, d.h. kommt vermehrt Kalium in den Boden, so wird das Ammonium wieder freigesetzt^[1].

Ammonium selbst werden meist keine toxischen Eigenschaften auf den Menschen zugeschrieben. Jedoch kann bei Personen mit stark beeinträchtigter Leberfunktion eine erhöhte Zufuhr an Ammonium mitverantwortlich für schwere Gehirnschäden sein^[4]. Bei Pflanzen und Kleinstlebewesen treten bisweilen zytotoxische Effekte auf und machen das Ammonium damit zu einem zweischneidigen Nährstoff^[10].

In der EU liegen die Schwellenwerte für Ammonium im Grundwasser zwischen 0,084 mg/l und 5 mg/l. Dabei zeigt eine aktuelle Studie auf, dass eventuell schon weit geringere Konzentrationen als der geringste EU-Schwellenwert das Gedeihen von einigen Arten von Grundwasserbewohnern, wie dem Ruderfußkrebs, negativ beeinflussen. Der Ruderfußkrebs ist für die Gesundheit des Ökosystems im Grundwasserleiter wichtig, indem er das Wasser filtert und einen Teil zu dessen Selbstreinigung beiträgt^[11]. Ammonium (NH₄⁺) steht mit Ammoniak (NH₃) in folgendem Dissoziations-Gleichgewicht:



Das bedeutet, dass bei steigendem pH-Wert die Ausgasung von Ammoniak zunimmt. Diese Gefahr droht auch bei eigentlich sauren Böden, wenn stellenweise Harnstoff eingetragen wird.

Ebenso steigert eine Erhöhung der Temperatur die Freisetzung von Ammoniak^[1]. Im Gegensatz zu Ammonium wirkt Ammoniak eindeutig toxisch auf Menschen: Das farblose, stechend riechende Reizgas greift ab einer gewissen Konzentration die Augen und die Schleimhäute des oberen Atmungstraktes an^[3]. Ammoniak in Oberflächengewässern ist hinlänglich als Fischgift bekannt.

Ein weiterer Schadstoff, über den das Ammonium indirekt toxisch wirkt, ist Nitrat. In Anwesenheit von Sauerstoff wird in der Natur freigesetztes Ammonium meist direkt zu Nitrat oxidiert, welches wiederum in großen Mengen ins Grundwasser ausgewaschen werden kann. Von Menschen aufgenommen, wird das Nitrat im Körper zu Nitrit umgebaut. Nitrit wiederum hemmt das Hämoglobin im Blut, das dafür zuständig ist, Sauerstoff auf die roten Blutkörperchen zu übertragen. Besonders für Säuglinge ist die Aufnahme von zu viel Nitrat daher in höchstem Maß gesundheitsgefährdend. Die Grenz- bzw. Prüfwerte für Ammonium zielen unter anderem auch darauf ab, dass der entsprechende Wert für Nitrat (Prüfwert im Grundwasser bzw. Grenzwert im Trinkwasser: 50 mg/l) nicht überschritten wird^[3].

4 Der aerobe Abbau von Ammonium

4.1 Nitrifizierung und Denitrifizierung im N-Kreislauf

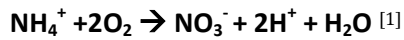
Die Aufnahme von Ammonium oder Nitrat in den Organismus und der Umbau in körpereigene Stickstoffverbindungen kostet Pflanzen und Mikroben viel Energie. Einigen Bakterien und Archaeen gelingt es im Gegensatz dazu - dank spezieller Enzyme - aufgenommenes Ammonium autotroph (d.h. ohne Verbrauch von organischen Verbindungen) in Nitrat umzuwandeln und aus diesem, „**Nitrifizierung**“ genannten, Prozess Energie für den Stoffwechsel zu gewinnen. Sie werden als „Nitrifikanten“ bezeichnet.

Andere Arten sind dagegen in der Lage, unter anaeroben Bedingungen Nitrat aufzunehmen und zu molekularem Stickstoff zu reduzieren, um auf diese Weise ebenfalls an Energie für ihren Stoffwechsel zu gelangen. Dieser Prozess wird „**Denitrifizierung**“ genannt, die entsprechenden Mikroorganismen „Denitrifikanten“^[1].

Bakterien, die Stickstoffverbindungen abbauen, übernehmen eine wichtige Rolle im Stickstoffkreislauf, indem sie den als Ammonium und Nitrat vorliegenden Stickstoff wieder als molekularen Stickstoff (N₂) in die Luft freisetzen und den Stickstoffkreislauf damit schließen^[2].

1872 wurde die mikrobielle Oxidation von Ammonium zu Nitrat zum ersten Mal beschrieben, dreizehn Jahre später gelang es, die ersten Ammonium-oxidierenden Bakterien zu isolieren ^[12]. Bisher konnten jedoch noch keine Organismen entdeckt werden, die sowohl nitrifizieren als auch denitrifizieren können^[13]. Für einen vollständigen Abbau von Ammonium sind aus diesem Grund stets mindestens zwei verschiedene Gattungen und dementsprechend sowohl oxische als auch anoxische Bedingungen nebeneinander nötig.

Zu den wichtigsten Nitrifikanten zählen die Gattungen der *Nitrosomonas* und der *Nitrobacter*. Die von ihnen bewerkstelligte Nitrifikations-Reaktion kann zusammengefasst wie folgt beschrieben werden:



Die Denitrifizierung findet heterotroph (unter Verbrauch von organischen Verbindungen für den Stoffwechsel) schrittweise über die Zwischenprodukte Nitrit (NO_2^-), Stickoxid (NO), und Lachgas (N_2O) statt, bis am Ende der Kette N_2 freigesetzt wird. Die Gattungen, die diesen Prozess vorantreiben, sind fakultativ anaerob: unter anaeroben Bedingungen passen sie ihren Stoffwechsel an und beginnen zu denitrifizieren. Zwei wichtige Vertreter von Denitrifikanten sind die *Pseudomonas* und die *Alcaligenes* [1].

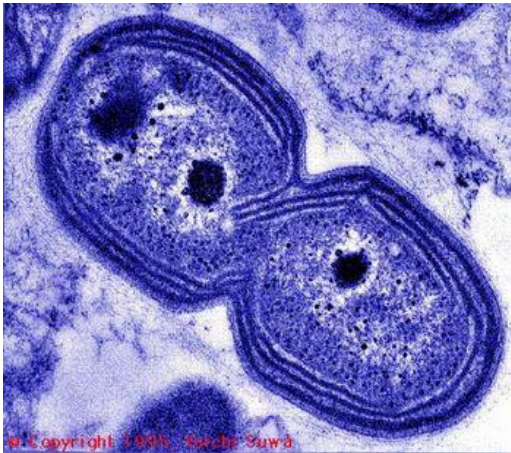


Abbildung 2: Nitrosomonas Bakterium:

Diese aerobe Gattung gehört zu den nitrifizierenden Bakterien. Sie ist in der Lage, Ammonium zu Nitrat zu oxidieren und daraus Energie für den Stoffwechsel zu gewinnen.

Lange Zeit ging man davon aus, dass die Umwandlung von Stickstoffverbindungen zu molekularem Luft-Stickstoff nur durch Nitrifizierung und Denitrifizierung erfolgen kann. Mittlerweile muss die, noch nicht vollständig erforschte, **Anammoxreaktion** (siehe Kapitel 5) mit in Betracht gezogen werden.

Die weiteren biologischen Prozesse, die auf Ammonium und Nitrat basieren, wandeln den Stickstoff in andere Formen um: bei der **dissimilatorischen Nitrat-Reduktion** (DNRA) wird das Nitrat wieder zu Ammonium reduziert, bei **assimilatorischen Prozessen** wird der Stickstoff in organische Verbindungen (Aminogruppen von Proteinen, etc.) eingebaut^[1]. Eine Übersicht über die gesamten Stickstoffkreisläufe im Boden und in marinen Systemen liefern die Abbildungen 3 und 4:

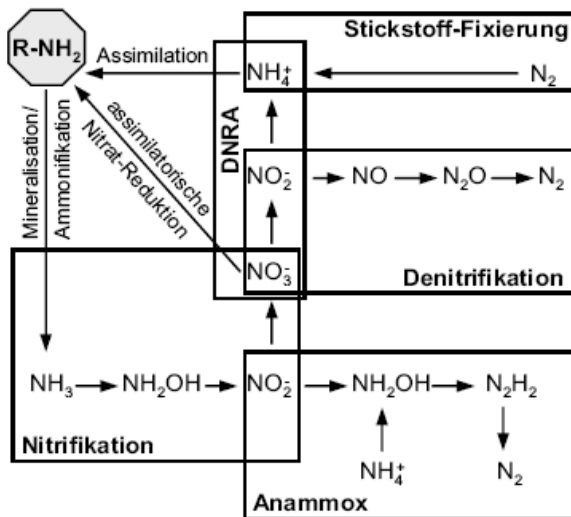


Abbildung 3: Der Stickstoffkreislaufs im Boden.

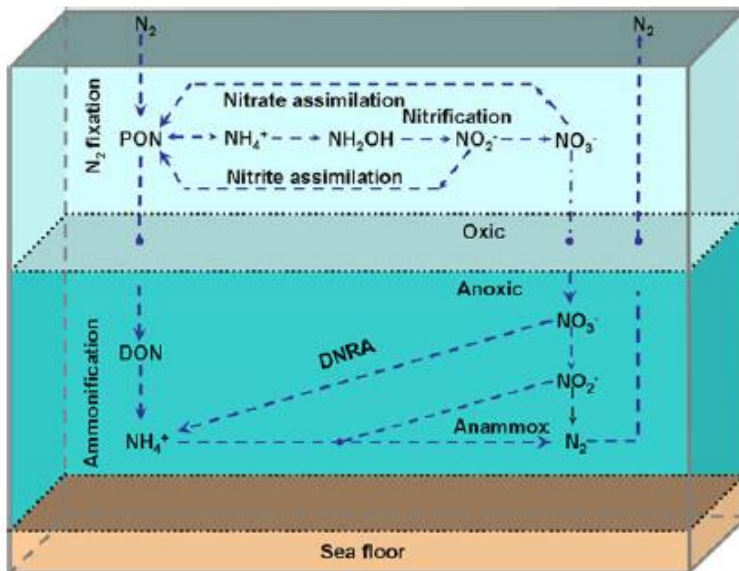


Abbildung 4: Der Stickstoffkreislauf in marinen Systemen (verändert nach Arrigo, 2005).

4.2 Die Limitierung des aeroben Ammoniumabbaus

Für den aeroben Ammoniumabbau wird Sauerstoff als Reaktionspartner gebraucht. Der Bereich im Grundwasserleiter innerhalb einer ammoniumhaltigen Schadstofffahne ist daran jedoch verarmt, der Abbau kann also nur am äußersten Rand der Fahne vonstattengehen, wo sich im Wasser gelöstes O_2 einmischt. An der Grenze zwischen Fahne und unbelastetem Grundwasser bildet sich demnach eine Reaktionsfront aus (Abbildung 5). Deren Entwicklung, beziehungsweise ihr weiteres Fortschreiten in das Fahneninnere, hängt damit maßgeblich von der Sauerstoffnachlieferung ab^[14].

Der Sauerstofftransport in den Boden hinein geschieht durch **Diffusion**, als Ausgleichsbewegung infolge des Konzentrationsgradienten. Unmittelbar unterhalb der Bodenoberfläche, über die der Sauerstoff hinein diffundiert, ist der biologische Verbrauch (und damit die CO₂-Produktion) am höchsten. Dies entscheidet mit darüber, wie viel weiter der Sauerstoff in die Tiefe transportiert wird. Der diffusive Austausch von CO₂ und O₂ findet über die Grobporen im Boden statt und ist daher in schluffigen und tonigen Böden, bei denen das Feinporenvolumen überwiegt, begrenzter als in sandigen.

Im Wasser ist die Sauerstoffdiffusion gegenüber derjenigen in der Gasphase um den Faktor 10.000 verringert^[1]. Am schnellsten ist der Abbau daher an der Grenze zwischen gesättigter und ungesättigter Zone möglich. Hier ist durch die schnellere Diffusion in der Gasphase mehr Sauerstoff vorhanden und wird dem Konzentrationsgradienten entsprechend schneller ins Wasser eingemischt^[14].

Für den Transport des Sauerstoffs im Grundwasser selbst, und damit in die Tiefe des Grundwasserleiters, ist die **hydrodynamische Dispersion** ausschlaggebend. Sie fasst die (wie oben beschrieben sehr geringfügige) Diffusion und die Dispersionsprozesse zusammen, die die Vermischung des Wassers durch unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten und -wege in den Poren des Grundwasserleiters beschreiben.

Insgesamt sind die Transport- und Einmischungsprozesse des Sauerstoffs sehr langsam, sodass im Vergleich zu ihnen die biologischen Abbauprozesse der Nitrifizierung schnell ablaufen. Es lässt sich also festhalten, dass der aerobe Ammoniumabbau im Grundwasser in erster Linie begrenzt wird durch die Einmischung und den Transport des Sauerstoffs in die Tiefe. In die Formeln und Modelle, die den Abbau der Ammoniumfahne bzw. deren Länge im stationären Zustand prognostizieren, gehen deshalb der Sauerstofftransport durch Dispersion und die Ausdehnung der Fahne in die Tiefe als Hauptparameter ein^[14]:

$$pl_{\max} \approx 0,51 \frac{M^2}{\alpha_T} \left(\frac{C_{\text{NH}_4^+} * \beta}{C_{\text{O}_2}} \right)^{0,3}$$

pl_{\max} :	maximale	Fahnenlänge	[m]
M :	Mächtigkeit	Fahne (vertikale Ausbreitung)	[m]
α_T :	Querdispersivität		[cm]
$C_{\text{NH}_4^+}$:	Ammoniumkonzentration		
C_{O_2} :	Sauerstoffkonzentration		
β :	Stöchiometriekoeffizient	der	
	Ammoniumoxidation	(3,56)	

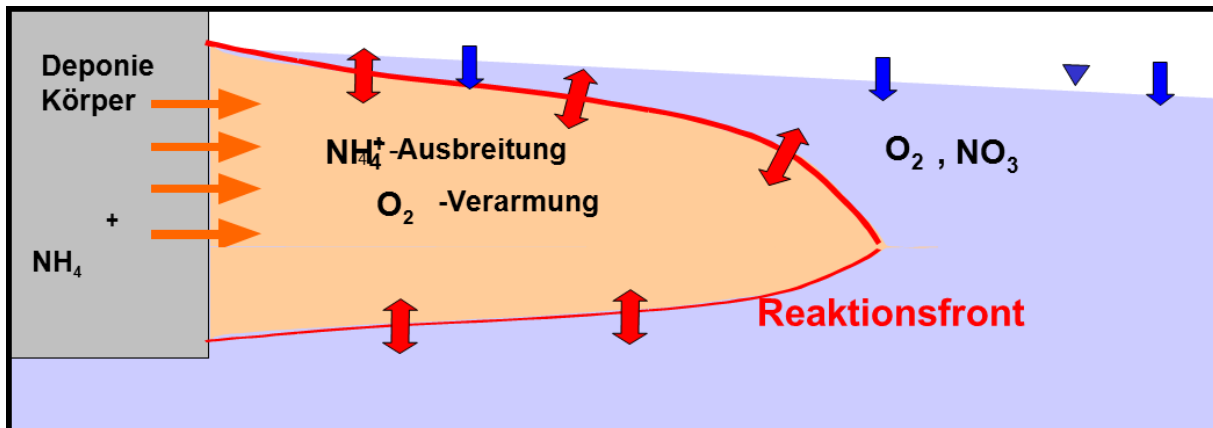


Abbildung 5: Ausbreitung einer Ammonium-Schadstofffahne im Grundwasser bei Einmischung von sauerstoffhaltigem Grundwasser von allen Seiten. Rot markiert ist die Reaktionsfront, die sich an der Grenzfläche der Fahne ausgebildet hat. Hier kann das Ammonium von Nitrifikanten zu Nitrat umgesetzt werden.

5 Die anaerobe Ammonium-Oxidation (Anammox)

5.1 Grundsätzliche Reaktion und Geschichtliches

Lange Zeit wurde angenommen, dass der Ammoniumabbau nur durch die aerobe Umwandlung zu Nitrat und anschließenden Nitratabbau zu N_2 bewerkstelligt werden kann. Vor ungefähr zwei Jahrzehnten wurde erstmals ein anderer Prozess entdeckt, bei dem Ammonium unter anaeroben Bedingungen zu N_2 abgebaut wird^[13]. Die Bakterien, die diese Art von Stoffwechsel betreiben, werden als „Anammox“ (Akronym für **anaerobe Ammonium-Oxidation**)- Bakterien bezeichnet und erklären in der Vergangenheit unstimmg gebliebene Stickstoffbilanzen.

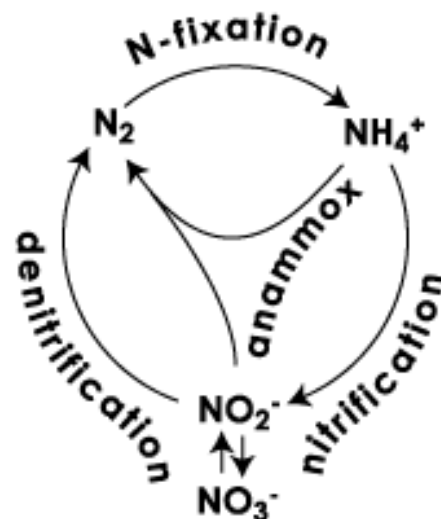


Abbildung 6: Die anaerobe Ammonium-Oxidation (Anammox) im globalen N-Kreislauf: Ammonium und Nitrit werden anaerob zu N_2 umgesetzt.

Schon seit den 1940er Jahren wurde die Existenz einer anaeroben Ammoniumoxidation in der Natur vorgeschlagen, um die Defizite zu erklären, die bei der Berechnung des globalen Stickstoffkreislaufs in der Bilanz zurückblieben^[15]. 1965 bewies Richards anhand der „Redfield-Ratio“ in marinen Gewässern, dass ein derartiger Prozess vorhanden sein müsste. Schließlich berechnete Broda 1977, dass die Anammoxreaktion mit Nitrit oder Nitrat thermodynamisch möglich ist ^[16]. Bis die ersten Anammox-betreibenden Organismen tatsächlich nachgewiesen werden konnte, dauerte es bis Mitte der neunziger Jahre: 1995 stellte man in den Niederlanden in einem zum Nitratabbau eingesetzten Fließbandreaktor fest, dass mit dem Nitrat auch das einfließende Ammonium verschwand. Das Phänomen erklärte sich, als man hier die ersten Anammoxbakterien identifizieren konnte. Die gefundene Spezies erhielt den Namen *Brocadia anammoxidans* ^[17].

Zunächst wurde angenommen, dass Nitrat den Sauerstoff als finalen Elektronenakzeptor ersetzt. Diese Vorstellung wurde korrigiert und Nitrit zum Elektronenakzeptor erklärt. Strous schlug 1998 folgende, allgemein anerkannte, stöchiometrische Gleichung vor^[13]:

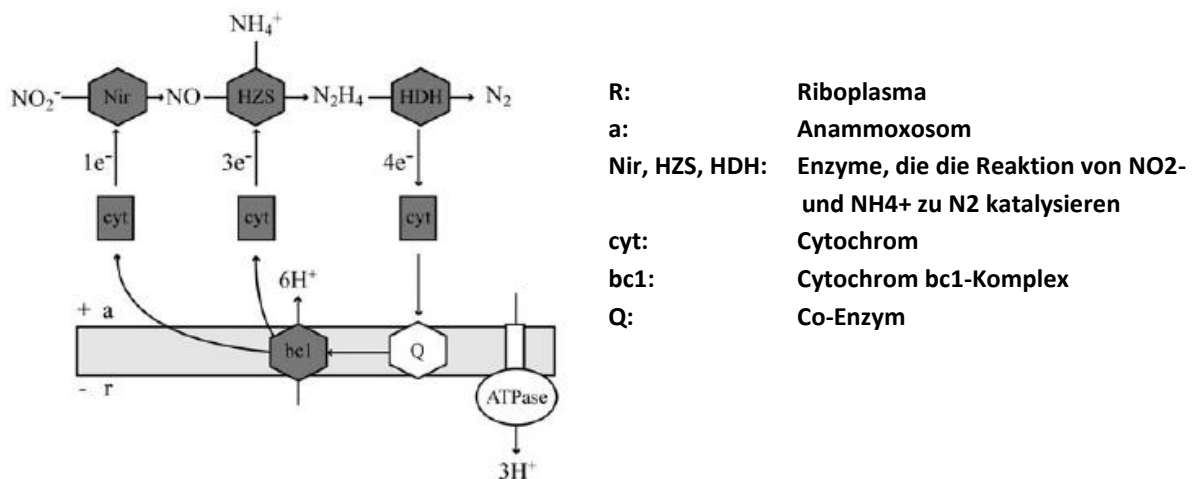
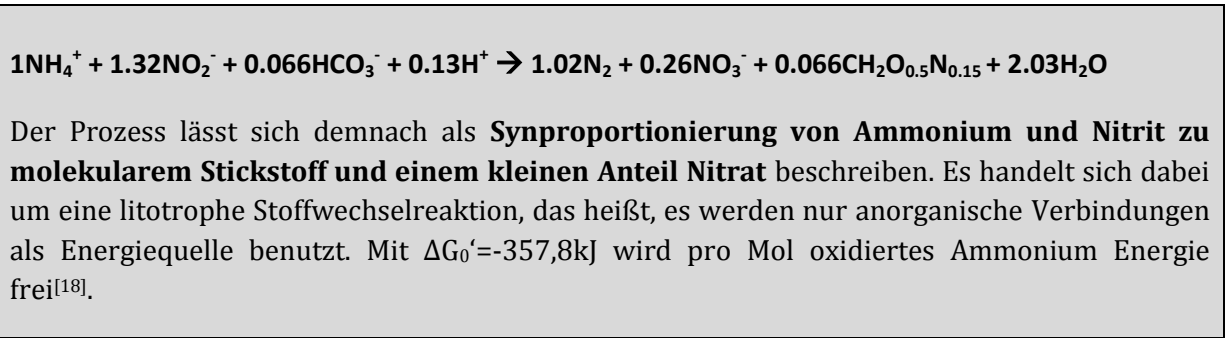


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Stoffwechselreaktion in der Zelle eines Anammoxbakteriums.

Allerdings herrscht über den genauen Vorgang der Reaktion Uneinigkeit. Neben der oben beschriebenen, am meisten zitierten Gleichung von Strous finden sich in manchen Publikationen auch Gleichungen, die die Reaktion über Nitrat statt Nitrit beschreiben:



Diese Betrachtungsweise von Rügner et al. der Universität Tübingen beschreibt, im Rahmen eines konkreten Altablagerungsfall (siehe Kapitel 6), die Anammoxreaktion als Synproportionierung von Ammonium und Nitrat. Hier wird angenommen, dass zunächst der vorhandene Sauerstoff zur Umsetzung von Ammonium zu Nitrat verwendet wird, da dieser Prozess der Nitrifizierung am schnellsten abläuft. Die anschließende und vergleichsweise sehr langsame Anammoxreaktion findet dagegen nur unvollständig statt und verwendet das gebildete Nitrat zur Reaktion mit dem noch vorhandenen Ammonium^[14].

Auch über die Zwischenprodukte, die auf dem Weg von Ammonium zu N_2 entstehen, gab es verschiedene Theorien. Nachdem man zuerst davon ausgegangen war, dass die Reaktion über das Zwischenprodukt Hydroxylamin^[16] stattfindet, fanden Forscher der Max-Planck-Gesellschaft 2011 heraus, dass das Ammonium in der Bakterienzelle über NO (Stickstoffmonoxid) zu N_2H_4 (Hydrazin) und dann zu N_2 umgewandelt wird^[19] (Abbildung 7).

Die ersten Nachweise von Anammoxbakterien beschränkten sich auf vom Menschen geschaffene Ökosysteme. Das erste natürliche Ökosystem, in dem man Anammoxbakterien identifizierte, war das Schwarze Meer: Die dort gefundene Spezies wird als *Scalindua sorokinii* bezeichnet. Später wurden auch an der chilenischen und peruanischen Küste in Wasserbereichen mit sehr geringem Sauerstoffgehalt Anammoxaktivität nachgewiesen^[20].

Mittlerweile geht man je nach Quelle davon aus, dass 30 – 70 % der N_2 -Produktion in den Ozeanen auf Anammoxprozesse zurückgehen^[21]. Während die Prozentangaben variieren, so herrscht doch Einigkeit darüber, dass die anaerobe Ammonium-Oxidation zu einem großen Teil die Ursache für den Verlust an Stickstoff aus den Ozeanen darstellt und damit die bisherige Betrachtungsweise des globalen Stickstoffkreislaufs erheblich verändert^[15].

5.2 Anammoxbakterien

5.2.1 Phylogenetik

Es handelt sich bei den Anammoxbakterien um Bakterien der Klasse der **Planctomyceten**. Zu ihr gehört die Ordnung der Brocadiales, innerhalb derer die Familie der Brocadiaceae ausschließlich aus Anammoxbakterien besteht. Diese Familie beinhaltet alle fünf bisher bekannten Gattungen: ***Brocadia*, *Scalindua*, *Kuenenia*, *Jettenia* und *Anammoxoglobus***. Den Gattungen zugehörig sind zwölf Spezies, die zum jetzigen Zeitpunkt eindeutig bestimmt wurden^[15]. 2006 gelang es, das Genom der Spezies *Kuenenia stuttgartiensis* vollständig zu entschlüsseln^[22].

Klassifikation der Anammoxbakterien:

- Klasse: Planctomycetes
 - Ordnung: Brocadiales
 - Familie Brocadiaceae

Die Abbildungen 8 und 9 zeigen eine Übersicht der bisher bestimmten Anammox-Spezies und ihre Unterteilung:

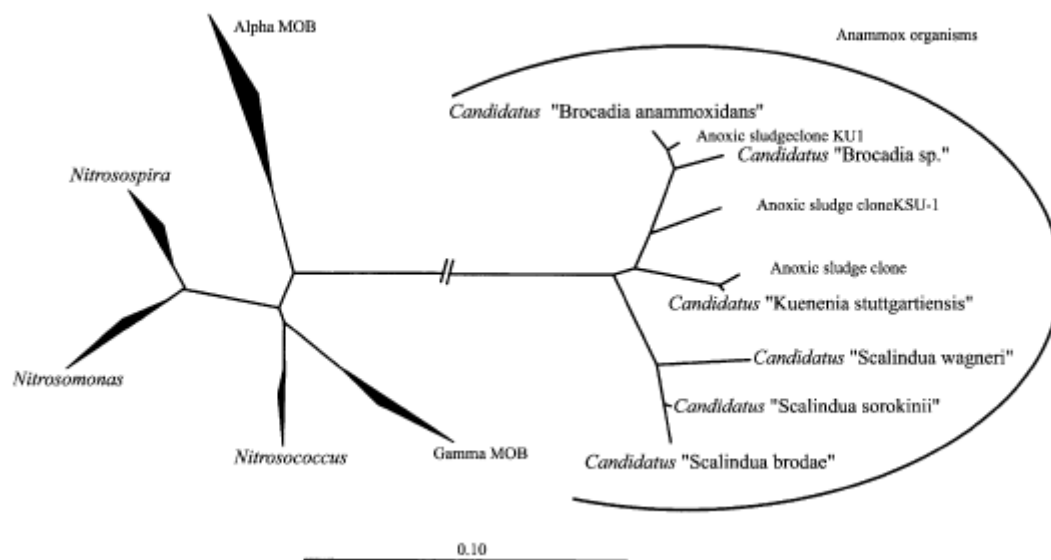


Abbildung 8: Einordnung der bisher identifizierten Anammoxbakterien in den phylogenetischen Stammbaum

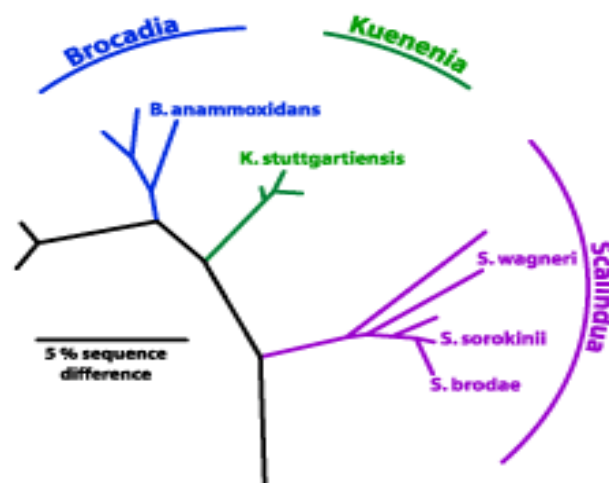


Abbildung 9: Phylogenetischer Stammbaum der drei wichtigsten Anammox-Spezies nach dem 16S-rRNA-Gen

5.2.2 Zellulärer Aufbau und Stoffwechsel

Die Zellen aller Planctomyceten werden durch Doppelmembrane in mehrere Kompartimente unterteilt. Bei den Anammoxbakterien sind diese Membranen an spezifischen Lipiden angereichert und teilen die Zelle in drei Kompartimente auf: Das innen gelegene Kompartiment stellt das sogenannte „**Anammoxosom**“ dar und unterscheidet die Anammoxbakterien grundlegend von den übrigen Planctomyceten. In ihm findet der Energiestoffwechsel statt^[15].

Auch die Lipide in den Membranen der Anammoxbakterien sind einzigartig und wurden bisher in keinem anderen Organismus gefunden. Sie bestehen aus Cyclobutanringen, die leiterförmig angeordnet sind und daher auch „**Ladderanes**“ genannt werden. Die Struktur der Ladderanes verringert die Durchlässigkeit der Membranen und erschwert so die passive Diffusion von Protonen. Dies wiederum ist jedoch nötig zum Aufbau von energiereichen Verbindungen (ATP) die das Energiereservoir für den Stoffwechsel darstellen. Damit wird auch eine Erklärung der sehr langsamen Wachstumsrate der Anammoxbakterien geliefert. Die Membran soll andererseits den Energieverlust durch Diffusion der Zwischenprodukte verhindern, die bei der Stoffwechselreaktion entstehen: Hydrazin, welches hauptsächlich bekannt ist durch seine Verwendung als Raketentreibstoff, und Stickoxide^[15].

Das äußerste Kompartiment, das Paryphoplasma, hat eine bisher ungeklärte Funktion. Es enthält vermutlich RNA. Das mittlere Kompartiment ist das Riboplasma, in dem sich die DNA und ein Großteil der RNA befinden. Das Anammoxosom nimmt als innerstes Kompartiment den größten Teil des Zellvolumens ein. Es verfügt über eine kurvige Membran, über welche der Protonengradient für die ATP-Synthese aufgebaut wird und enthält Eisenpartikel^[15].

Aufbau und Funktionsweise des Anammoxosoms sind noch nicht genau geklärt, jedoch entspricht es in seiner Funktion den Mitochondrien bei Eukaryoten. Es ist damit das einzig bekannte Zellkompartiment bei Prokaryoten, das Energie speichert^[15].

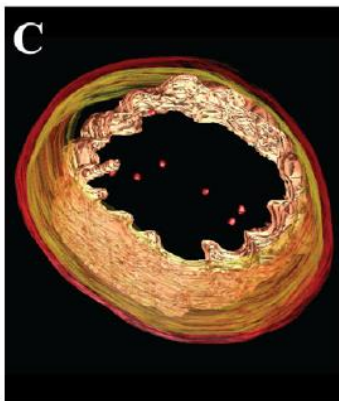


Abbildung 11: *Kuenenia stuttgartiensis* im Elektronentomograph. Kurvig: Anammoxosom mit Eisenpartikeln (rot) darin.

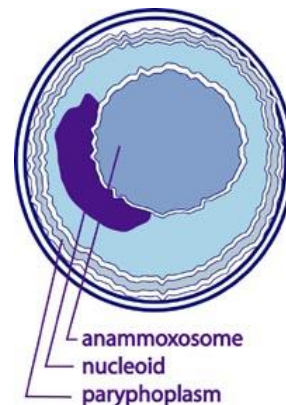


Abbildung 10: Grundsätzliches Schema der Zelle eines Anammox-Bakteriums.

Den benötigten Kohlenstoff gewinnen die Anammoxbakterien durch Fixierung von CO₂. Ihr Stoffwechsel ist also von keiner fremden organischen Quelle abhängig, dies bezeichnet man als „Autotrophie“. Die genauen Transportmechanismen des Kohlenstoffs innerhalb der Zelle ist weiterhin unklar^[15].

Die Fortpflanzung erfolgt durch Schizotomie (binary fission), d.h. durch die Zweiteilung der Mutterzelle in zwei identische Tochterzellen. Dies stellt die einfachste Form der vegetativen Fortpflanzung dar^[15]. Bei den Anammoxbakterien findet die Teilung allerdings nur ca. alle zwei Wochen statt, was ihre Kultivierung erschwert^[16]. Zu dieser sehr langsamen Wachstumsrate

kommt die Schwierigkeit, dass die Bakterien ihre volle Stoffwechselaktivität erst aufnehmen, wenn ihre Dichte im Wasser auf 10^{10} - 10^{11} Zellen pro Milliliter angewachsen ist^[21].

Andererseits zeigte die Entschlüsselung des Genoms der *K. stuttgartiensis*, dass diese Spezies rund 200 Gene für Stoffwechsel und Atmung besitzt, was darauf hindeutet, dass sie sehr anpassungsfähig und vielseitig ist^[22]. Zum Beispiel lassen ihre Gene darauf schließen, dass *K. stuttgartiensis* auch in der Lage zu anaerober Eisen- und Mangan-Atmung ist^[23]. Außerdem legten Kartal et al. 2007 nahe, dass Anammoxbakterien fähig sind, Nitrit und Nitrat zu Ammonium zu reduzieren (DNRA) und so das Substrat für ihren Stoffwechsel selbst zu gewinnen^[21].

Da Anammoxbakterien strikt anaerobe Organismen sind, werden sie schon bei sehr geringen Konzentrationen von Sauerstoff gehemmt. Auch zu hohe Nitrit-Konzentrationen können stark hemmend auf Anammoxreaktion wirken obwohl sie für ihre Energiegewinnung Nitrit als Substrat benötigen. Die Schwellenwerte, ab welchen Nitrit-Gehalten ein negativer Effekt auf die Anammoxreaktion auftritt, variieren von Studie zu Studie deutlich^[24].

5.2.3 Nachweismethoden

Zum Nachweis von Anammoxaktivität sowie zur Identifikation von Anammox-Spezies in einer Probe oder an einem Standort gibt es verschiedene isotopenbasierte und molekular-genetische Methoden, die noch weiterhin ausgereift werden (eine Kurzzusammenfassung befindet sich in der Tabelle am Ende des Teilkapitels):

IPT

Für die Quantifizierung von Anammoxaktivität bietet sich die „Isotope Pairing Technique (IPT)“ nach Risgaard-Petersen et al. (2003) und Ward et al. (2009) an: In der Atmosphäre kommt neben dem „normalen“ ^{14}N -Stickstoff das ^{15}N -Isotop zu einem sehr geringen Anteil (weniger als 0,4%) vor. Es werden bei dieser Methode daher parallel Proben mit verschiedenen anorganischen Verbindungen, die das ^{15}N -Isotop enthalten, mit Anammoxbakterien behandelt: eine Probe mit $^{15}\text{NH}_4^+$, eine mit einer Mischung aus $^{15}\text{NH}_4^+$ und $^{14}\text{NO}_2^-$, sowie eine weitere mit ausschließlich $^{15}\text{NO}_2^-$.

Nach einer kurzen Inkubationszeit wird die N_2 -Produktion von jeder Probe erfasst und die Anteile der $^{28}\text{N}_2$, $^{29}\text{N}_2$ und $^{30}\text{N}_2$ -Moleküle anhand eines Massenspektrometers gemessen. Die Messung der ^{30}N -Konzentration an der Probe, die ausschließlich $^{15}\text{NH}_4^+$ enthält, dient als Kontrolle. Es soll herausgefunden werden, ob und in welchem Ausmaß ohne die Zugabe von Nitrit Oxidation stattfindet. Die Messung an der Mischungs-Probe von $^{15}\text{NH}_4^+$ und $^{14}\text{NO}_2^-$ wird verwendet, um die Anammoxaktivität zu messen. Hierbei dient das $^{29}\text{N}_2$ -Molekül als Nachweis einer stattgefundenen Anammoxreaktion (Synproportionierung des $^{15}\text{NH}_4^+$ und $^{14}\text{NO}_2^-$). Anhand der ergänzenden Messung an der reinen $^{15}\text{NO}_2^-$ -Probe können die relativen Beiträge von Anammox und Denitrifizierung an der N_2 -Produktion abgeschätzt werden (das an dieser Probe gebildete $^{30}\text{N}_2$ gibt die Rate der Denitrifizierung des NO_2^- an)^[21].

Es wird hierbei jedoch nicht berücksichtigt, dass Anammoxbakterien vermutlich selbst in der Lage sind, Nitrit zu Ammonium zu reduzieren. Dies bedeutet, dass der durch die oben beschriebene Methode ermittelte Anteil der Anammoxreaktion unterschätzt werden könnte, da

Teile der als reguläre Denitrifizierung eingestuften Prozesse in Wirklichkeit auf Anammox zurückgehen^[21].

SIP

Eine isotopenbasierte Methode, die Anammoxaktivität In-Situ (das heißt vor Ort, an der Probe) nachweisen und quantifizieren soll, ist die „Stable Isotope Probing (SIP)“- Technik , wie sie von Murrel and Whiteley (2011) beschrieben wurde. Auch hierfür wird Substrat benötigt, das an schwereren stabilen Isotopen ($^{13}\text{CO}_2$ und anorganischen ^{15}N -Verbindungen) angereichert ist. Aktive Populationen von Anammoxbakterien in dem Substrat können mittels selektiver Gewinnung und Analyse von zellulären Biomolekülen wie DNA, RNA, Proteinen oder Phospholipid-Fettsäuren, die an den schweren Isotopen angereichert sind, identifiziert werden. SIP wird in Verbindung mit weiteren molekularen Techniken als zukunftsweisende Methode für den Nachweis von Anammoxbakterien betrachtet^[21].

FISH-Test

Eine molekulare In-Situ-Nachweis-Methode ist die sogenannte FISH (Fluorescence In Situ Hybridization)-Technik: Mittels farbgebender Enzyme wird das Vorhandensein spezifischer DNA-Sequenzen nachgewiesen. Damit kann der FISH-Test für die Identifizierung und Quantifizierung von phylogenetisch exakt bestimmten Mikroben-Populationen in der Umwelt verwendet werden^[25]. Wie andere molekulargenetische Methoden zielt der FISH-Test zum Nachweis von Anammoxbakterien meist auf das entsprechende 16S-rRNA-Gen ab. Das betreffende Gen wird als „Biomarker“ bezeichnet. Proben für andere Gene werden und wurden aber bereits etabliert ^[21]. Daraus könnten weitere Erkenntnisse über die exakte metabolische Aktivität bei der Anammoxreaktion gewonnen werden.

Schwierigkeiten beim FISH-Test entstehen dadurch, dass sich die Genetik der einzelnen Anammox-Bakteriengattungen stark unterscheidet^[21] (eine Problematik, die sich bei sämtlichen molekulargenetischen Methoden stellt) und dass zum Nachweis mindestens 1000 Zellen pro Milliliter vorhanden sein müssen^[16].

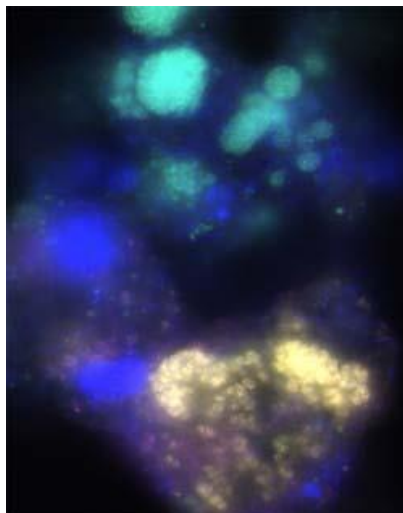


Abbildung 12: Nachweis von *Scalindua brodae* und *Scalindua wagneri* mit der FISH-Methode

PCR – Techniken

Wie mit dem FISH-Test wird bei der Polymerase Kettenreaktion (PCR – Polymerase Chain Reaction) ebenfalls meist das 16S-rRNA-Gen der Anammoxbakterien zum Nachweis verwendet^[21]. Bei der PCR-Methode werden sogenannte Primer verwendet. Darunter versteht man einen kurzen, einzelsträngigen DNA-Abschnitt, mit dem die Synthese eines komplementären DNA-Strangs möglich ist. Im Laufe des PCR-Verfahrens werden die Primer sich an die Einzelstränge der vorher denaturierten DNA der Probe anlagern und millionenfach kopiert werden, was eine anschließende Untersuchung der Erbinformation ermöglicht ^[26]. Allerdings gestaltet sich der Nachweis von Anammoxbakterien mithilfe von Primern, die auf das 16S-rRNA-Gen als Biomarker abzielen, häufig schwierig. Das liegt daran, dass die 16S-rRNA-Gensequenzen zwischen den einzelnen Anammox-Gattungen stark divergieren und daher auch kein universaler Primer für sämtliche Anammox-Spezies existiert. Besonders an Standorten, an denen der Anteil an Anammoxbakterien an der gesamten Bakterien-Population weniger als ein Prozent beträgt, wird der Nachweis so sehr schwierig. Selektive Primer, die Anammoxbakterien in ihrer natürlichen Umgebung identifizieren sollen, sind wenig spezifisch und machen oft andere Gattungen (z.B. *Vibrio*) sichtbar^[21].

Aus den bisher gewonnenen Daten lässt sich jedoch ablesen, dass es zahlreiche mögliche spezifische PCR-Primer gibt, die das 16S-rRNA-Gen einzelner Anammox-Gattungen eindeutig nachweisen können. Mit Hilfe einer großen Zahl solcher spezifischen Primer kann nicht nur das Vorhandensein von Anammoxbakterien nachgewiesen werden, sondern auch deren phylogenetische Diversität, Vergesellschaftung und quantitative Verteilung in verschiedenen Umgebungen ^[21]. Mit einer qPCR (quantitative PCR oder real-time PCR) und funktionellen Genen von Anammoxbakterien als Biomarker können Existenz und Aktivität von Anammoxbakterien nachgewiesen werden. Durch das Abzielen eines Primers auf ein bestimmtes funktionelles Gen können die betreffenden Bakterien deutlich häufiger auch in Proben nachgewiesen werden, in denen ihr Anteil weniger als ein Prozent ausmacht. Infrage kommende funktionellen Gene sind die Nitrit- und Nitrat-Reduktase, die Hydrazin-Hydrolase und die Hydrazin-Deshydrogenase. Sie katalysieren die entscheidenden Reaktionen beim Stoffwechsel der Anammoxbakterien. Unter ihnen hat sich insbesondere Hydrazin-Dehydrogenase als vielversprechender Kandidat herausgestellt^[21]. Aber auch die Hydrazin-Oxydasen bieten sich für den Nachweis von Anammoxbakterien besonders an, da sie gut sichtbar gemacht werden können und in allen Anammoxbakterien vorkommen^[17].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass IPT bisher noch die einfachste Option darstellt, um den Anteil der Anammoxreaktionen am Stickstoffabbau zu ermitteln. Die übrigen Methoden, am besten in Kombination, erlauben Aussagen über Vorkommen, Anzahl, Aktivität, phylogenetische Diversität und Verteilung der Anammoxbakterien.

Tabelle 1: Zusammenfassung der Nachweismethoden

Methode	Ziel	Vorteil	Nachteil
IPT (Isotope Pairing Technique)	Die Aktivität der Anammoxbakterien und ihr Anteil an der Gesamt-N ₂ -Produktion soll bestimmt werden	Einfach umzusetzendes Konzept, um Anammoxaktivität nachzuweisen und auch zu quantifizieren.	Unterschätzt vermutlich den Anteil der Anammoxreaktion an der gesamten N ₂ -Produktion
SIP (Stable Isotope Probing)	Nachweis aktiver Anammox-Populationen	Ist direkt an der Probe (In-Situ) möglich; vielversprechend	Voraussetzung ist an schweren Isotopen angereichertes Material
FISH (Fluorescence In Situ Hybridization)	Identifizierung, Quantifizierung und Bestimmung der Verteilung von Anammox-Populationen in der Umwelt	Theoretisch sehr exakte Bestimmung möglich; In-Situ-Nachweis	Hohe genetische Diversität der Anammoxbakterien erschwert molekulare Methoden; mindestens 1000 Zellen/ml zum Nachweis nötig
PCR/qPCR (Polymerase Chain Reaction)	Identifizierung und Quantifizierung von Anammoxbakterien sowie deren Verteilung bestimmen	Mit qPCR und spezifischen Primern können auch weniger dichte Populationen identifiziert werden	Hohe genetische Diversität der Anammoxbakterien erschwert den Nachweis

5.2.4 Einsatz zur Wasseraufbereitung

Das Hauptinteresse bei der Erforschung der Anammoxreaktion galt bislang ihrem Nutzen für die Wasseraufbereitung. Bisherige Reaktoren in Kläranlagen, die mit anaerober Nitrifizierung und mit Denitrifizierung arbeiten, benötigen eine enorme Zufuhr an Sauerstoff und organischen Verbindungen. Vor allem die permanente Einmischung von Sauerstoff verbraucht viel Energie und verursacht Kosten. Forscher gehen davon aus, dass mit Hilfe der Anammoxreaktion bis zu 90% dieser Kosten eingespart werden könnten^[28]. Wie bereits in Kapitel 5.1 beschrieben, werden bei der Anammoxreaktion pro Mol umgesetztes Ammonium 357,8 kJ frei. Ist das Einmischen von Sauerstoff nur noch geringfügig und der Zusatz organischer Substanz nicht mehr nötig, so könnte aus dem Abbau des Ammoniuns sogar Energie gewonnen werden^[27].

Lackner et al. schätzen die möglichen Einsparungen mit Anammox gegenüber der herkömmlichen Methode der Nitrifizierung/Denitrifizierung folgendermaßen ein:

- Um 100% verringerten Bedarf an organischem Kohlenstoff (nicht mehr nötig)
- Um 60% verringerter Sauerstoffbedarf (ein ähnlicher Wert lässt sich auch aus den Daten von Terada et al. (2011) errechnen^[13])
- Um 99% verringerte Schlammproduktion

Sie berufen sich dabei auf Studien von Mulder (2003), Siegrist et al. (2008) und Van Loosdrecht und Salem (2008). Außerdem werden aktuell mit der Anammoxreaktion arbeitende Kläranlagen in Deutschland, den Niederlanden und Schweden überwacht^[24].

Überdies könnten mit Hilfe von Anammoxbakterien die Treibhausgas-Emission beim Abbau von Stickstoffverbindungen in Kläranlagen um 60 – 90 % reduziert werden^[27].

All diesen Vorteilen zum Trotz bleibt der Einsatz der Anammoxreaktion zur Wasseraufbereitung bisher noch die Ausnahme. Eine große Schwierigkeit ist und bleibt die Tatsache, dass die Wachstumsrate äußerst niedrig ist und es bisher nicht gelang, eine Reinkultur zu züchten. Mit der sogenannten Percoll-Methode erzielte man mit einer Reinheit von 99,8% das bislang beste Ergebnis^[21]. Eine weitere Herausforderung, um die Anammoxreaktionen am Laufen zu halten, ist die Stabilisierung der Nitrit-Reaktion. Sobald zu viel Sauerstoff ins Spiel kommt wird das Nitrit zu Nitrat oxidiert und steht für die Anammox-Reaktion nicht mehr zur Verfügung^[13].

5.2.5 Natürliche Habitate und Vergesellschaftung

Anammoxbakterien benötigen ein Minimum an bestimmten ökologischen Gegebenheiten. Dazu zählen

- Grenzflächen zwischen oxischen und anoxischen Bereichen
- Vorhandensein von Stickstoff-Verbindungen
- Wasser ^[23]

Da Ammonium und Nitrit in natürlichen Ökosystemen limitiert sind, hängen Anammoxbakterien mit ihrem Stoffwechsel von der Koexistenz mit Bakterien ab, die ihnen Substrat liefern^[21]. Im sauerstoffreichen Milieu produzieren die Nitrifikanten (wie Nitrobacter) Nitrit, welches von Anammoxbakterien (wie zum Beispiel *Brocadia*) zur Umsetzung mit Ammonium verwendet wird. Die Gegebenheiten, die eine solche „Zusammenarbeit“ ermöglichen, sind überall dort vorhanden, wo Sauerstoff sehr heterogen verteilt ist.

Die unterschiedlichen Sauerstoffkonzentrationen in Mikroaggregaten und an Biofilmen in Böden lassen diesen als mögliche Stätte für Anammoxbakterien erscheinen^[1].

In einer Studie von Hu et al. (2010) wurden Anammoxbakterien der Gattungen *Brocadia*, *Kuenenia*, *Scalindua* und *Jettenia* in **Marschen**, an **Seeufern**, in einem kontaminierten, porösen **Aquifer**, in **Permafrostboden**, in **landwirtschaftlich genutztem Boden** und in Proben mit nitrophilen oder N-fixierenden Pflanzen gefunden. Aus diesen Funden kann auf eine Diversität der Anammoxbakterien in terrestrischen Ökosystemen geschlossen werden, die sogar höher ist als diejenige in marinen. Als Grund dafür wird angenommen, dass in Böden allgemein eine größere Vielfalt an Nischen geboten wird, die gute Lebensbedingungen für Anammoxbakterien bieten.

Da Anammoxbakterien nicht überall, sondern nur in bestimmten Bodentypen und auch bestimmten Tiefen vorkamen, geht man davon aus, dass sie ganz spezielle ökologische Bedingungen zum Leben benötigen^[27]. Es ist jedoch schwierig, genauere Aussagen zu treffen,

über die Bedingungen unter denen bestimmte Gattungen von Anammoxbakterien in der Umwelt vorkommen. Humbert et al. (2010) vermuten, dass eher die globalen Umweltbedingungen wie Boden, Wasserregime und Stickstoff-Gehalt darüber entscheiden, ob Anammoxbakterien sich ansiedeln oder nicht, als kleinräumige Umweltbedingungen. Die Bakterienvorkommen korrelieren eher mit erstgenannten Kriterien und kommen nicht verlässlich an bestimmten Mikrostandorten (wie z.B. Rhizosphären) vor^[23].

In einer Studie nach Zhao et al. (2013) wurden bei der Untersuchung von **stickstoffbelasteten Flusssedimenten** Anammoxbakterien in großer Zahl nachgewiesen, wobei als Faktor neben der Nitrat-Konzentration die Wassertemperatur ausgemacht wurde. Diese scheint für die Anammoxaktivität optimal bei 14 – 16 °C zu sein^[28].

Auch in der Studie nach Hu et al. wurde vermutet, dass Grenzflächen zwischen oxischen und anoxischen Bereichen geeignete Habitate darstellen, da hier eine Vergesellschaftung von Nitrifikanten und Anammoxbakterien möglich ist. In den Böden scheint dementsprechend (neben den kleinräumigen anoxischen Bereichen in den Bodenporen) die **Rhizosphäre** am geeignetsten zu sein: In oxischen Böden wird hier der Sauerstoffgehalt durch die Wurzelatmung reduziert, in semiterrestrischen (grundwasserbeeinflussten) Böden, in denen eigentlich anaerobe Bedingungen herrschen, transportieren Marsch-Pflanzen Sauerstoff über ein spezielles Wurzelsystem (Aerenchyme) in den Boden^[27].

Das vermutlich wichtigste Habitat von Anammox-Bakterien sind aber die **Ozeane**. Man geht davon aus, dass sie in anoxischen marinen Systemen weit verbreitet sind^[21]. Auch wird spekuliert, dass die ursprünglichen Anammox-Habitate anoxische Zonen in den Ozeanen waren, in denen stellenweise kleinräumig Sauerstoff auftrat (mikroaerophile Milieus)^[16]. Die Gattung, die hier dominiert ist *Scalindua*. Von ihr nimmt man an, dass sie ubiquitär in natürlichen marinen Ökosystemen ist^[27]. Neben den Ozeanen treten die *Scalindua*-Spezies aber auch gelegentlich in **Ästuar-Systemen, Seen und Flüssen** auf^{[15],[16]}.

Frischwasserseen weisen, ähnlich wie marine Umgebungen, eine geringe Diversität der Anammox-Gattungen auf, jedoch dominieren hier *Brocadia* und *Kuenenia* an Stelle von *Scalindua*. In Ästuaren von Flüssen wurde (wie in den Böden) eine größere Diversität angetroffen, was auf die höhere Anzahl von ökologischen Nischen zurückgeführt werden kann.

In der Umwelt von Meeren und Ästuaren ist die Aktivität der Anammoxbakterien typischerweise niedriger, als die der Denitrifikanten. Allerdings schaffen Zonen mit sehr geringem Sauerstoffgehalt Bedingungen, bei denen Anammoxbakterien dominieren. Dies konnte man unter anderem an der namibischen Küste beobachten^[22].

Verschiedene Studien bestätigen, dass in Sedimenten von Süß- und Salzwasserumgebungen ideale Voraussetzungen für die Koexistenz von nitrifizierenden Archaeen und Bakterien mit Anammoxbakterien gegeben sind. Ebenso bieten sich Nassreiskulturböden an, da in ihnen die Nitrifizierung die Denitrifizierung überwiegt. Kommt es so zu einer unvollständigen Denitrifizierung, bleibt Nitrit zurück, dass von Anammoxbakterien verwendet werden kann.

Auch im Schwarzen Meer wird die teilweise Nitrifizierung als Grundlage der Anammoxaktivität angenommen^[22]. Hier ist keine Koexistenz von Nitrifikanten nötig.

Zusammengefasst dominiert *Scalindua* in marinen, *Kuenenia* und *Brocadia* in terrestrischen Ökosystemen^[27]. Es ist allerdings noch unklar, ob die Anammoxbakterien im Boden den gleichen Stoffwechsel betreiben, wie solche in marinen Systemen^[23].

Anammoxbakterien profitieren nicht nur vom Zusammenleben mit anderen Arten von Mikroorganismen. Neben den oben beschriebenen Faktoren spielt auch die Konkurrenz um Lebensraum und Substrat zwischen den Anammoxbakterien und ihren Habitatmitbewohnern eine entscheidende Rolle.

Ob Anammoxbakterien die Überhand an einem bestimmten Standort behalten, hängt von der Art des Substrats, dem gelöstem Sauerstoff und dem Vorhandensein von organischer Substanz ab. In den Sauerstoff-Minimum-Zonen (OMZ=Oxygen Minimum Zone) an den Küsten von Chile und Peru konnte man die Synergie und die Konkurrenz der aeroben Nitrifikanten und der Anammoxbakterien gut beobachten: Unmittelbar unterhalb der Oberfläche, wo der Sauerstoffgehalt hoch genug ist, dominieren die Aerobier. Sie oxidieren das vorhandene Ammonium zum allergrößten Teil zu Nitrat. Je weiter man in Tiefe geht, desto mehr fällt ihre Aktivität hinter die der Anammoxbakterien zurück, die das Nitrit aus dem Stoffwechsel der Aerobier nutzen. In einer Tiefe von 50 Metern ist die Dichte der Anammoxbakterien am höchsten. Sie sind noch mit dem Substrat der Nitrifizierer versorgt, gleichzeitig machen diese ihnen wegen dem vernachlässigbar geringen Sauerstoffgehalt keine Konkurrenz mehr um das Substrat Ammonium. In noch größeren Tiefen bleibt von dem an der Oberfläche produzierten Nitrat/Nitrit nichts mehr übrig, sodass die Zahl der aktiven Anammoxbakterien stetig abnimmt. In 300 Metern Tiefe ist spätestens keine Anammoxaktivität mehr zu verzeichnen^[20].

Im sauerstoffarmen Bereich konkurrieren Anammoxbakterien allerdings häufig mit Denitrifikanten um die Ressource Nitrit/Nitrat. Dabei entscheidet das Vorhandensein von organischer Substanz im Wasser, welche Sorte die Überhand behält. Ist viel organische Substanz vorhanden, auf welcher der Stoffwechsel die heterotrophen Denitrifikanten basiert, so wird der Prozess der Denitrifizierung dominieren. Dies liegt an der deutlich höheren Wachstumsrate der denitrifizierenden Bakterien gegenüber den Anammoxbakterien. Sie bauen das Nitrit schneller ab, wodurch den Anammoxbakterien kein Substrat mehr übrig bleibt. Ist ausreichend Nitrit, aber kaum organische Substanz vorhanden, so ist der Stoffwechsel der Anammoxbakterien überlegen, die als chemoautotrophe Organismen nicht darauf angewiesen sind^[20].

Neben den in diesem Kapitel beschriebenen Habitaten konnten (wie oben bereits erwähnt) im Rahmen einiger Studien auch in **kontaminierten Grundwasserleitern** Anammoxbakterien nachgewiesen werden^{[22], [23], [27]}. Dieses Milieu ist vom Standpunkt Anammox her bisher jedoch weitestgehend unerforscht^[22]. Für Untersuchungen zu Natural-Attenuation und für den Schutz des Grundwassers interessieren aber besonders die Anammox-Prozesse, die in Grundwasserleitern stattfinden. Daher soll im folgenden Teilkapitel speziell auf den Stand der Forschung diesbezüglich eingegangen werden.

5.2.6 Anammox im Grundwasser

In den letzten Jahren stattgefundenen Isotopenuntersuchungen lassen vermuten, dass Anammoxbakterien auch in ammoniumbelastetem Grundwasser vorkommen. Jedoch konnte ihr Vorhandensein mit Biomarkern lange kaum bestätigt werden. Theoretisch müssen Grundwasserleiter als wahrscheinliche Habitate für Anammoxbakterien betrachtet werden:

- In der ungesättigten Zone des Grundwasserleiters können nitrifizierende, aerobe Bakterien Ammonium teilweise zu Nitrit und Nitrat oxidieren
- Das Grundwasser, das sich durch die Sediment-Matrix bewegt, könnte die Produkte dieser partiellen Nitrifizierung (NH_4^+ , NO_2^- , NO_3^-) in seinen Fluss aufnehmen, das heißt in anoxisches Milieu überführen, wo Anammox stattfindet.
- Begünstigt wird dieses System durch die langsame Fließgeschwindigkeit des Grundwassers, durch die die Verbindungen über längere Dauer den mikrobiellen Prozessen ausgesetzt sind. [22]

Bereits 2001 legten Hu et al. anhand von Untersuchungen der Anammoxbakterien, die sie in Torfböden entdeckt hatten, nahe, dass die Gattungen *Brocadia* und *Kuenenia* auch in Grundwasserleitern eine wichtige Rolle spielen. 2008 gelang es Clark et al. mit einer Isotopenuntersuchung in einem verschmutzten Grundwasserleiter in Elmira, Ontario in Kanada, Anammoxaktivität als sehr wahrscheinliche Ursache für einen Verlust an Stickstoffverbindungen ausfindig zu machen. Daraufhin deutete, dass die Konzentrationen von Ammonium und Nitrat im Vergleich zu denen von Kalium und Chlorid im abströmenden Wasser stark zurückgingen und die Konzentration von N_2 in der Luft des Grundwasserleiters auf einen Wert anstieg, der oberhalb desjenigen der Atmosphäre lag. Der Vergleich mit den Konzentrationen an Kalium und Chlorid ermöglichte es, die Verdünnung als alleinigen konzentrationsreduzierenden Faktor auszuschließen. Im verbleibenden Ammonium und Nitrat konnte überdies eine fortschreitende Anreicherung von ^{15}N -Isotopen festgestellt werden. Eine solche Isotopenfraktionierung ist ein deutlicher Hinweis auf stattfindenden mikrobiellen Abbau, da Mikroorganismen für ihren Stoffwechsel in der Regel die leichteren Isotope bevorzugen. An dem betroffenen Standort war zudem die Anreicherung an $^{15}\text{N-NH}_4^+$ geringer als die an $^{15}\text{N-NO}_3^-$. Das bedeutet, dass mehr Nitrat für den mikrobiellen Stoffwechsel verbraucht wurde, als Ammonium. Der Verlust an Ammonium kann daher nicht allein eine Folge von Nitrifizierung und Denitrifizierung sein. Die einzige Erklärung, die bleibt, sind zusätzlich stattfindende Anammox-Prozesse [22].

Ähnlich wie im oben beschriebenen Fall wurden bei Ammoniumschadensfällen an Grundwasserleitern in Baden-Württemberg schon Verdachte auf stattfindende Anammoxaktivität dokumentiert, aber nicht eindeutig nachgewiesen. Sie werden in den Kapiteln 6 und 7 näher beschrieben.

Die tatsächliche Anwesenheit von Anammoxbakterien in einem Grundwasser wurde erstmals 2009 von Smits et al. und 2010 von Humbert et al. nachgewiesen. Der Beweis ihrer Aktivität konnte in diesen Fällen jedoch noch nicht erbracht werden [22].

Da kaum Forschungsliteratur zu diesem Thema vorhanden ist, bezieht sich dieses Teilkapitel so gut wie ausschließlich auf die Masterarbeit von Moore (2011), die an der Universität Waterloo, Kanada erstellt wurde: Hier wurden drei kontaminierte Grundwasserleiter in Kanada auf die Anwesenheit von Anammoxbakterien sowie deren Aktivität untersucht, wobei sowohl molekulare als auch isotopenbasierte Methoden zum Einsatz kamen. Neben den bereits in Kapitel 5.2.3 beschriebenen Nachweismethoden wurde zusätzlich eine andere Methode verwendet: „Denaturing Gradient Gel Electrophoresis (DGGE)“. Die Verwendung dieser Methode, um Anammox-Gesellschaften zu bewerten, wurde in der Studie von Moore neu entwickelt. Dies geschah aus dem Grund, dass vorhergegangene Untersuchungen auf Probleme bei der herkömmlichen Bestimmung mit Primern stießen, die sich meist als nicht spezifisch genug erwiesen. In Verbindung mit PCR konnten erfolgreich Anammoxbakterien aus dem DGGE-Gel gewonnen werden.

In allen drei verunreinigten Grundwasserleitern wurden bei der Untersuchung Anammox-Organismen entdeckt, in jedem Fall war die dominierende Gattung *Brocadia*. Daneben wurden an allen Standorten auch *Scalindua* und *Kuenenia* gefunden, an einem Standort auch *Jettenia*. Da in den letzten paar Jahren mehr Gensequenzen von Anammoxbakterien identifiziert und in die Datensätze öffentlich zugänglich gemacht worden sind, ist es nun einfacher, die Isotopenmethoden genauer anzupassen und mit molekularen Methoden zu kombinieren, die es erlauben Gattungen zu identifizieren und quantifizieren.

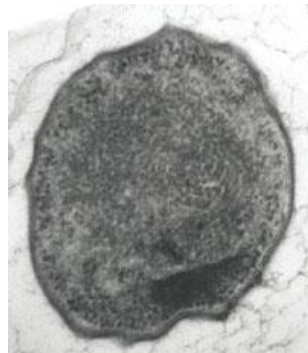


Abbildung 13: *Brocadia anammoxidans* – die Bakterien der Gattung *Brocadia* gehören vermutlich zu den häufigsten Anammoxbakterien im Grundwasser

Die Isotopenanalyse ergab, dass denitrifizierende und Anammoxbakterien stets gemeinsam in den Grundwasserleitern auftraten, wobei die Denitrifizierung der dominierende Prozess war. Jedoch waren Anammoxbakterien stellenweise für beträchtliche Anteile der N_2 -Produktion verantwortlich: Es wurden Maxima von 18 – 36 % an den einzelnen Standorten ermittelt.

Die Ergebnisse der Studie von Moore lassen vermuten, dass die Populationsgröße der Anammoxbakterien im Grundwasser zeitlich stabil ist und unter Umständen gegenüber anderen Populationen die Oberhand behalten kann.

An einem der untersuchten Standorte wurde eine besonders hohe Diversität von Anammoxbakterien vorgefunden. Dies könnte in der Tatsache begründet liegen, dass Ammonium und Nitrat an diesem Standort von zwei verschiedenen Quellen stammen und sich unterschiedlich in das Grundwasser einmischen. So entstehen sehr heterogene Bedingungen mit

unterschiedlichen Zusammensetzungen und Konzentrationen an Substrat für die Anammoxbakterien.

Mit dieser Studie wurden zum ersten Mal anhand einer Kombination molekularer und isotopischer Untersuchungen Anammoxbakterien-Gesellschaften in mit Ammonium kontaminiertem Grundwasser nachgewiesen. Die Autorin vermutet jedoch, dass der Anteil an Anammoxbakterien in der Gesamtpopulation noch immer unterschätzt wird, da einige Arten auch durch die neuen Primer nicht identifiziert werden.

Da in dieser Studie an sämtlichen untersuchten Standorten Anammoxbakterien angetroffen wurden, kann davon ausgegangen werden, dass sie auch in vielen weiteren Umgebungen vorkommen, die ähnlich den untersuchten sind. Moore vermutet, dass sie am natürlichen Abbau von Ammonium vielerorts bereits beteiligt sind. Das natürliche Vorkommen von Anammoxbakterien in verschmutztem Grundwasser könnte dazu genutzt werden, daraus reaktive Barrieren zu konstruieren, um anthropogene Verschmutzung des Grundwassers mit Stickstoffverbindungen abzumildern^[22].

Die Universität Waterloo stellt weitere Forschungen an einem der untersuchten Grundwasserleiter an. Es wird dabei versucht, Anammoxbakterien in einem Untergrund-Reaktor anzureichern, der mit Grundwasser gespeist wird. Der Reaktor soll verschiedenen Umweltbedingungen ausgesetzt werden. Das Wachstum der Anammoxbakterien in diesem Grundwasserleiter wird weiterhin überwacht, um auf diese Weise Erkenntnisse darüber zu gewinnen, wie sich die Reaktion fördern und schließlich für (Enhanced) Natural Attenuation von Ammoniumbelastungen nutzen lässt^[22].

6 Natural Attenuation bei Ammoniumschadensfällen – Bewertung anhand von Fallbeispielen

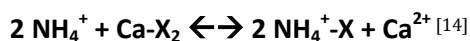
6.1 NA - und Retardationspotenzial von Ammonium

Ammonium besitzt – wie auch andere Schadstoffe – in Verbindung mit den geologischen, hydrologischen und bodenkundlichen Gegebenheiten ein bestimmtes Potenzial dafür, auf natürliche Weise abgebaut zu werden. Dies wird als NA-Potenzial bezeichnet.

Das NA-Potenzial für Ammonium hängt ab von

- der Bioverfügbarkeit: Da der Abbau in wässriger Phase stattfindet, muss es sich von der Matrix des Grundwasserleiters lösen.
- den Stoffeigenschaften (hängt mit der Bioverfügbarkeit zusammen), v.a. die Wasserlöslichkeit. Da Ammonium gut wasserlöslich ist, ist es generell leicht abzubauen.
- den Standortfaktoren: Förderlich für den biologischen Abbau sind möglichst stationäre Verhältnisse für die Ausbildung einer reaktiven Zone, d.h. ein stabiler Grundwasserspiegel sowie eine stabile Fließrichtung und –geschwindigkeit des Grundwassers. Schwankungen führen zur Reduzierung der Abbaurate bis hin zum völligen Zusammenbruch der NA-Prozesse. Problematisch sind in dieser Hinsicht zum Beispiel Kluftgrundwasserleiter. [8]

Standortfaktoren beeinflussen neben dem biologischen Abbau auch die Retardation des Ammoniums: Besonders in feinkörnigem Sediment wird das Ammonium zurückgehalten. Es wird eingetauscht gegen Kalium- und (im Grundwasser hauptsächlich) Calcium-Ionen und auf diese Weise fixiert:



Dieser Austausch bestimmt hauptsächlich das Maß der Retardation, da die Konzentration des Ammoniums so gut wie keine Rolle spielt (sie ist ohnehin viel niedriger als die der Ca^{2+} -Ionen). In Kiesaquiferen ist der Austausch der Kationen eher gering. Retardation kann die Ausbildung einer Stationarität stark verzögern^[14].

Im Vergleich zu beispielsweise CKW-Fahnen sind die Konzentrationsschwankungen der Ammoniumfahnen recht gering. Dies erleichtert die Abschätzung der Schadstofffahne^[14].

Konzepte zu der Frage, wie im Einzelnen bei einer Ammoniumschadstofffahne vorgegangen werden soll, sind in den vergangenen Jahren erarbeitet worden. An konkreten Fallbeispielen in Baden-Württemberg soll im Folgenden aufgezeigt werden, wie die Bewertung der Ammoniumschadensfälle – besonders im Hinblick auf MNA – erfolgen kann und welche Fragen sich dabei stellen:

6.2 Fall 1: Osterhofen – Modellbeispiel für den aeroben Abbau

Der Fall „Osterhofen“, eine Altablagerung im Landkreis Ravensburg, kann als exemplarisch betrachtet werden. An ihm wurde eine Methodik zum Umgang mit Ammoniumschadensfällen entwickelt und für andere Standorte verallgemeinert.

Es handelt sich um eine Kiesgrube in Osterhofen, in der in den Jahren 1969-1975 Haus-, Sperr- und Gewerbemüll sowie Bauschutt abgelagert wurde. Sie befindet sich auf den Schottern und Sanden einer Jungmoräne in der äußeren Zone eines Wasserschutzgebietes, vier Kilometer von der nächsten Trinkwasserentnahme entfernt. In dem Gebiet ist der Grundwasserleiter gut durchlässig (die Werte der hydraulischen Leitfähigkeit liegen zwischen 0,002 und 0,005 m/s) und wird durch eine Schicht von Geschiebemergeln in zwei Stockwerke unterteilt, die jedoch in einem Abstand von der Deponie wieder in Kontakt treten^[29]. Von der Altablagerung aus strömt das Grundwasser Richtung West-Nordwest ab^[30].

Nach Beendigung der Nutzung deckte man die Deponie mit einer ca. einen Meter mächtigen Auflage ab. Das endgültige Volumen der Altablagerungen beläuft sich auf 250.000-300.000 m³. Seit 1993 wird ungefähr ein Drittel des aus der Deponie stammenden Sickerwassers einem Klärwerk zugeführt. Im Jahr 2000 begann man, die Altablagerung Osterhofen auf die Möglichkeit MNA hin zu überprüfen. Eine Vielzahl an Gutachten, die bereits in den Jahren zuvor erstellt worden waren, zeigt auf, dass die Prüfwerte für Ammonium im Gebiet der ehemaligen Deponie deutlich überschritten werden. Die Gefährdungsabschätzung nach den landesspezifischen Regelungen ergab einen grundsätzlichen Sanierungsbedarf^[29]. Das bedeutet, dass sowohl die Konzentration (es liegen bis zu 60 mg/l vor) als auch die tägliche Fracht den kritischen Wert um ein vielfaches übersteigen. Der Hauptgrund dafür ist, dass unter den stark reduzierenden Bedingungen im Umfeld der Deponie Nitrat reduziert wird, das mit ca. 50mg/l einströmt. Allerdings konnte man bei den Messungen in 450 Metern Entfernung in Strömungsrichtung des Grundwassers feststellen, dass 70 – 85 % des aus dem Nitrat entstandenen Ammoniums bereits abgebaut waren (vgl. Tabelle 2). Da diese Abschätzung anhand von 15 Immissionspumpversuchen erfolgte, kann von einer großen Sicherheit der Aussage ausgegangen werden. Zudem wurde eigens für den Fall ein numerisches Strömungsmodell für das Grundwasser entwickelt, das die Lage der Messstellen in direkter Abstromrichtung von der Deponie sicherstellt^[14]. Die gesamte Fahnenlänge wurde auf ca. 600 m geschätzt, bei einer maximalen Breite von 150 m^[29].

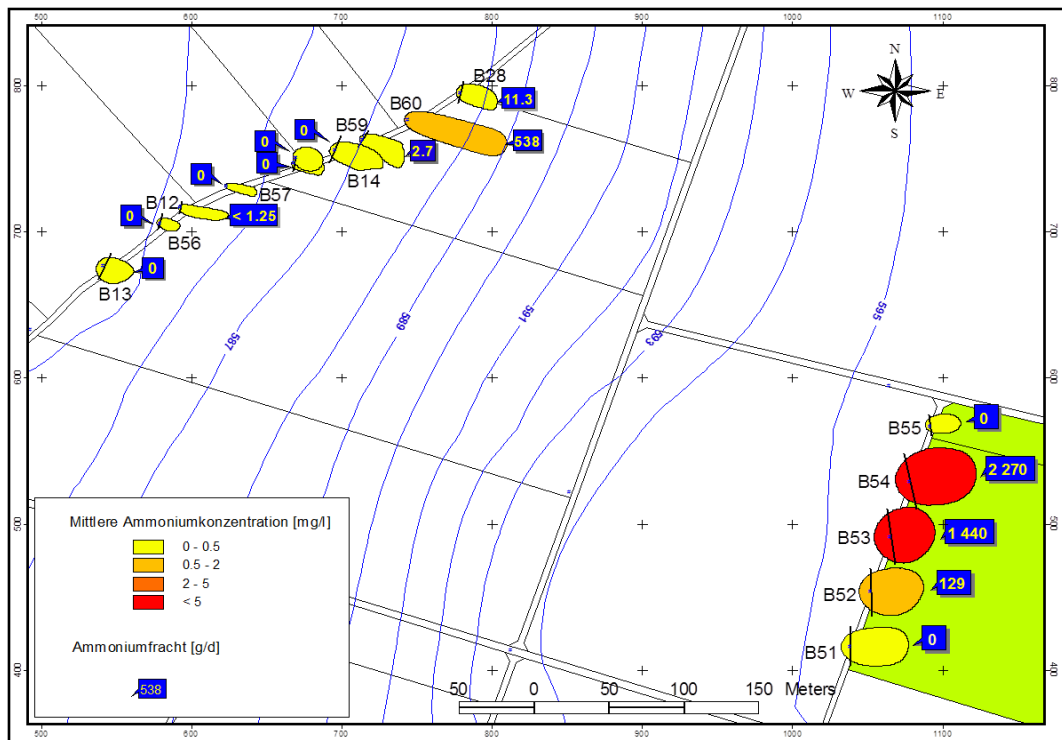


Abbildung 14: Die Lage der Messstellen an der Altablagerung Osterhofen am Rand der ehemaligen Deponie (Kontrollebene 1) und in einiger Entfernung in Abstromrichtung (Kontrollebene 2). Es werden die mittleren Ammoniumkonzentrationen und die tägliche Fracht angegeben.

Tabelle 2: Die Frachten und Konzentrationen an der ersten und zweiten Kontrollebene (KE). Das Verhältnis der Werte der zweiten zur ersten KE verdeutlicht die Abbaurrate.

Kontrollebene:	1. KE	2. KE (ges.)	2. KE / 1. KE	2. KE (ob. Aquifer)	2. KE (unt. Aquifer)
Anzahl IPV	5	10		7	3
Erfasste Breite [m]	151	143.5		90	53.5
Erfasster Vol.-Strom [m ³ /d]	533	680		188	492
NH ₄ ⁺ Fracht: [g/day]	3781	553	0.15	4.0	549
C _{AV} : [mg/L]	7.1	0.8	0.11	0.021	1.1
NO ₃ ⁻ Fracht: [g/day]	6716	21584	3.2	6183	15401
C _{AV} : [mg/L]	13.0	32.0	2.5	33.0	31.0
N (Σ): Fracht: [g/day]	4452	5336		1399	3937
C _{AV} : [mg/L]	8.4	7.8	0.94	7.4	8.0

Am Beispiel der Altablagerung Osterhofen wurde Formel zur Berechnung der stationären Fahnenlänge erarbeitet, wie sie in Kapitel 4 beschrieben wird.

Die weiteren Untersuchungen des Gebietes ergaben, dass retardierende Prozesse, wie Absorption und Fällung, im Fall Osterhofen keine wesentliche Rolle spielen können. Die

Frachtreduktion muss daher auf abbauende Prozesse zurückgeführt werden. Es stellt sich nun die Frage, welche Arten von biologischem Abbau hier zum Tragen kommen:

Das Auftreten von Nitrat und Nitrit als Abbau- bzw. Zwischenprodukte im Abstrom und die Stickstoffbilanz, die keine Lücken aufweist, deuten darauf hin, dass aerober Abbau stattfindet. Auch die an diesem Fall kalibrierte Formel (siehe Kapitel 4.2), die die Sauerstoffdispersion als limitierenden Faktor einbezieht, konnte eine Fahnenlänge im Bereich derer errechnen, die tatsächlich gemessen wurde. Damit bekräftigt sie die Annahme eines rein aeroben Abbaus.

Die Nitratkonzentration erhöht sich im Abstrom der Deponie in Folge der Nitrifizierung. Tatsächlich liegt im Fall Osterhofen die Konzentrationserhöhung jedoch nur zum Teil an der Verschmutzung durch die Altablagerung selbst, denn das Nitrat stammt zu einem beträchtlichen Anteil von in die Deponie einströmendem Nitrat, welches dort unter reduzierenden Bedingungen in Ammonium umgewandelt und anschließend im Abstrom wieder zurück oxidiert wurde.

Die Abbildungen 15 und 16 beschreiben die beiden möglichen Szenarien, die einen Anstieg der Nitratkonzentration im Abstrom erklären. Im Fall Osterhofen handelt es sich um eine Mischung aus beiden Vorgängen. Das zweite Szenario in der Abbildung 15 verdeutlicht, dass ganz allgemein eine Ammoniumschadstofffahne nicht unbedingt der Grund für eine Erhöhung der Nitratbelastung des Grundwassers ist, sondern vielmehr auch Folge einer hohen Nitratkonzentration sein kann.

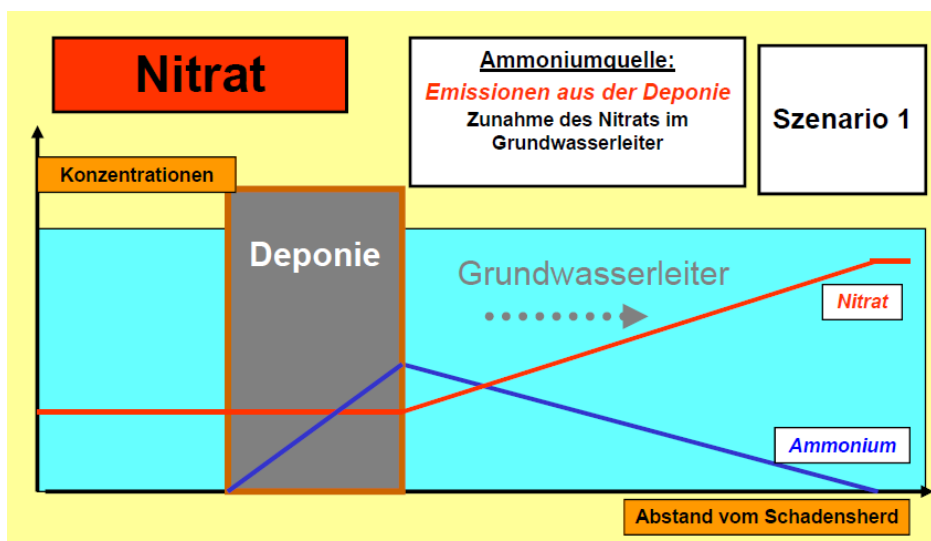


Abbildung 15: Szenario 1 beschreibt den Fall, dass die Erhöhung der Nitratkonzentration auf Ammonium zurückgeht, das direkt aus der Deponie ausgewaschen und im Abstrom nitrifiziert wird.

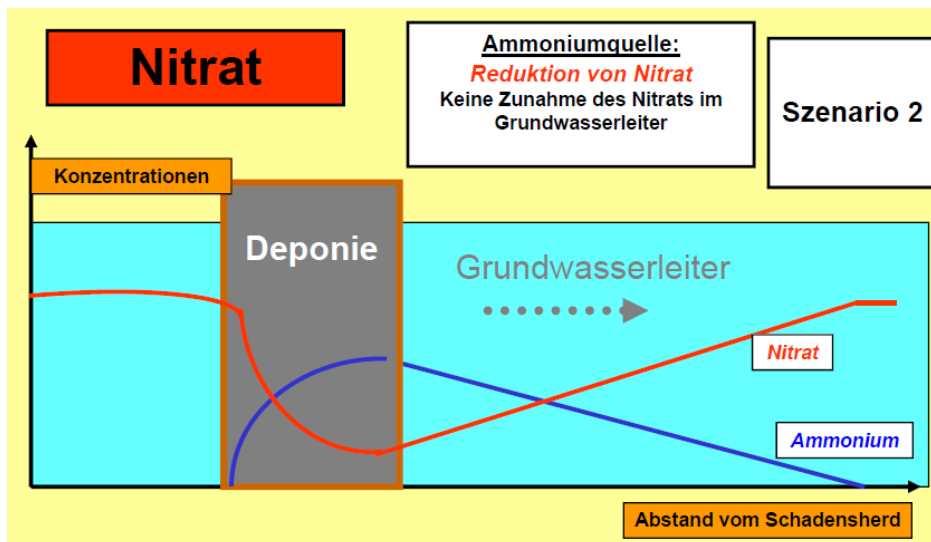


Abbildung 16: Szenario 2 stellt den Fall dar, dass die Erhöhung der Nitratkonzentration im Abstrom darauf zurückgeht, dass in die Deponie einströmendes Nitrat dort zu Ammonium reduziert wird und im Abstrom wieder in zurück gewandelt wird. Die Nitratkonzentration bleibt insgesamt also gleich.

Geht man nun also von rein aerobem Abbau aus so muss sich im Grundwasser an der Altablagerung Osterhofen eine Reaktionsfront an der Grenze der Fahne, wo Ammonium auf das im Wasser gelöste O₂ trifft, ausgebildet haben, wie sie in Abbildung 5 dargestellt wird. Da die Mischprozesse im Grundwasserleiter sehr langsam vonstattengehen, hat sich die verhältnismäßig lange Fahne von ca. 600 m eingestellt^[30].

Beim Fall Osterhofen wird von einer quasi-stationären Fahne in der Hinsicht gesprochen, dass die Messwerte zwar geringen Schwankungen unterliegen, die aber insgesamt keinen Trend aufweisen. Das Monitoring, das im Rahmen des MNA-Konzeptes 2008 eingesetzt wurde, wird dauerhaft fortgesetzt^[29].

6.3 Fall 2

Das zweite Fallbeispiel ist eine Altablagerung in der Nähe von Mannheim, bei der ab 1955 auf eine Fläche von ungefähr sechs Hektar über eine Dauer von ca. zwölf Jahren Industrieabfälle entsorgt wurden.

Geologisch betrachtet liegt das Gelände auf einer Randscholle des Rheingraben, die in einigen hundert Metern östlicher- wie westlicherseits jeweils durch eine Verwerfung abgegrenzt wird. Im unmittelbaren Untergrund befinden sich Auen- und Hochflutlehme über den Kiesen und Sanden des Rheingraben. Darunter liegt wiederum eine ältere Schicht aus dem Tertiär. Der Grundwasserleiter teilt sich in diesem Fall in mehrere „Stockwerke“. Der oberste, unmittelbar betroffene Teil gehört zum oberen Grundwasserleiter des Oberrheingraben. Darunter befindet sich ein räumlich unterschiedlich stark ausgeprägter, feinklastischer Zwischenhorizont, der den oberen vom mittleren und unteren Grundwasserleiter abgrenzt. Die Messungen der Grundwasserpegel ergaben schwer interpretierbare Ergebnisse. Da im Bereich der Deponie der Untergrund (im Gegensatz zum Umfeld) unversiegelt blieb, geht man davon aus, dass sich aus

der größeren Menge Sickerwasser zunächst eine Art „Grundwasserberg“ bildet, der anschließend in alle Richtungen abströmt.

Nach seiner Nutzung als Deponie wurde das Areal zum Teil aufgeschüttet und neubebaut bzw. als Freizeitfläche genutzt. Ab 1973 fanden Untersuchungen zu Schadstoffen in Grundwasser und Boden, sowie in der Raumluft der sich auf dem Gelände befindlichen Gebäude statt. Im Rahmen der ab 2003 laufenden Detailuntersuchungen wurden Konzentrationen und Isotopensignaturen des Deponiesickerwassers ermittelt und an verschiedenen Stellen Grundwasserproben entnommen und auf Schadstoffe geprüft.

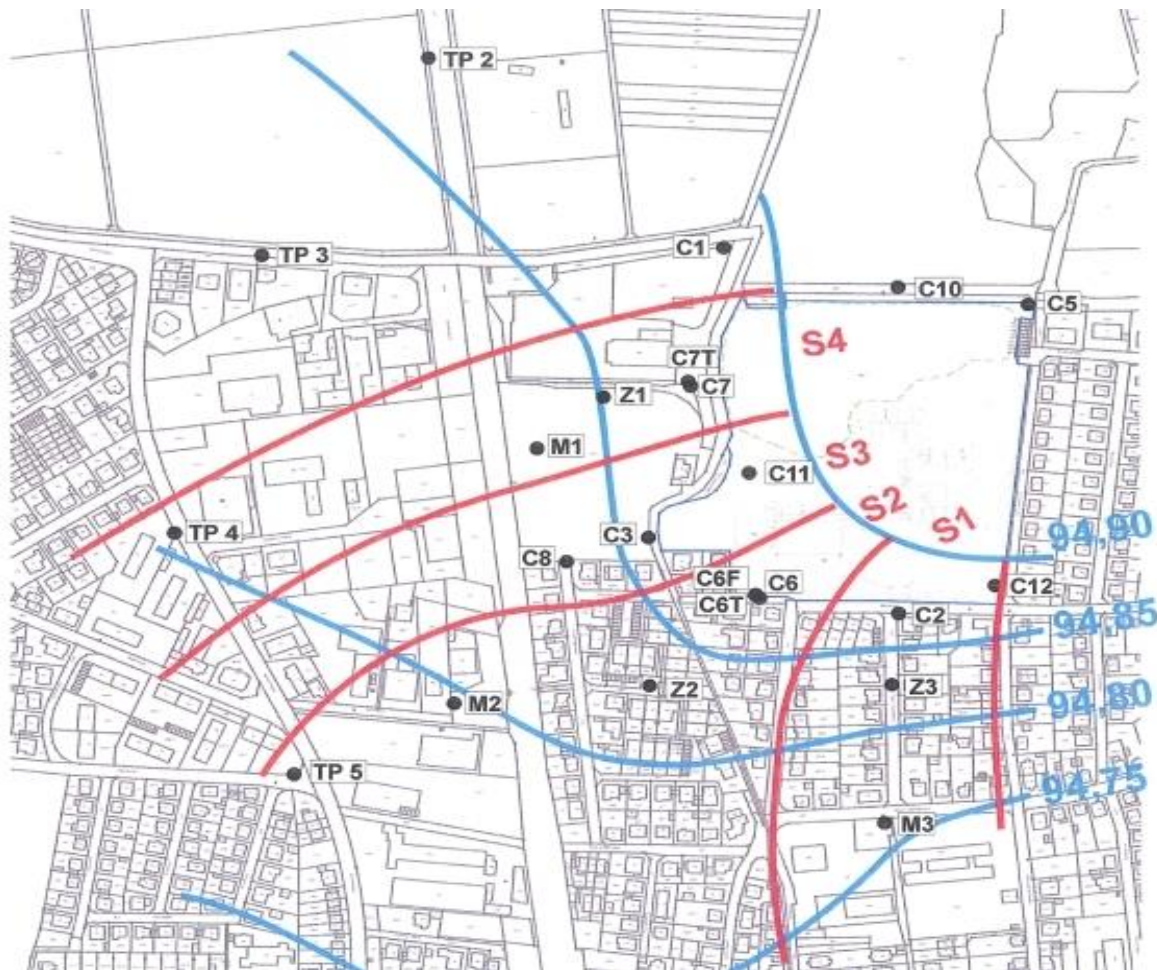


Abbildung 17: Geschätzte Grundwasserisolinien (blau) und daraus abgeleitete Strömungsrichtung (rot) an der südwestlichen Flanke der Altdeponie. Die Messstellen sind schwarz in der Karte gekennzeichnet.

Für die räumliche Verteilung von Ammonium ergab sich folgendes Bild:

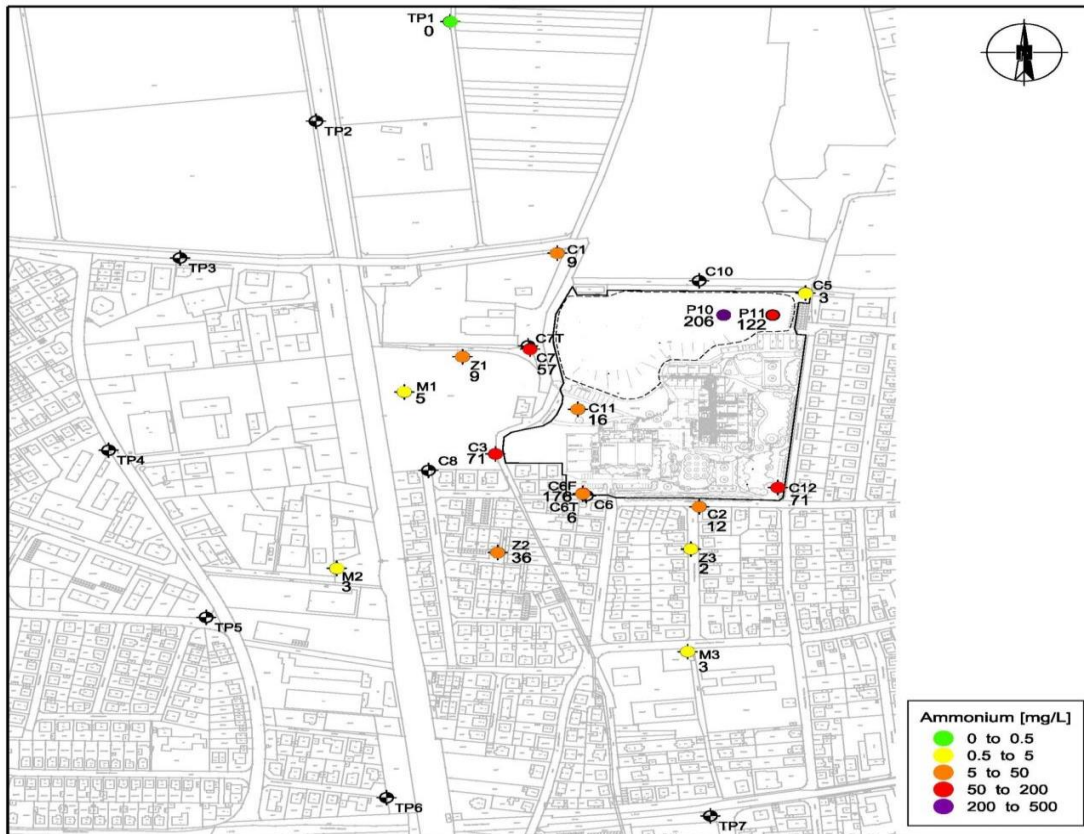


Abbildung 18: Ammoniumkonzentrationen innerhalb und im Umfeld des Schadensherdes

Neben den auf der Abbildung 18 erkennbaren Überschreitungen des Prüfwerts für die Ammoniumkonzentration wird im Jahresmittel auch die zulässige tägliche Ammoniumfracht (E_{max}) überschritten. Dem hingegen sinken die Konzentrationen schon innerhalb einer kurzen Strecke (150-200m) deutlich ab, am äußersten Ring der Messstellen liegen sie unterhalb des Orientierungswertes. Die gemessenen Nitrit-Konzentrationen sind tendenziell am Rand der Ablagerung am höchsten, im Abstrom ist es schon so gut wie nicht mehr vorhanden (siehe Abbildung 19). Die Untersuchungen ergaben, dass das Grundwasser im Abstrom der Deponie über die gesamte Strecke, innerhalb derer die Ammoniumkonzentration auf ein Minimum absinkt, sauerstoffarm und an organischem Material angereichert ist. Das Redoxpotenzial nimmt mit der Tiefe weiter ab bzw. bleibt über einen großen Teil der Strecke gleichermaßen negativ. Das deutet darauf hin, dass die oben in den Grundwasserleiter eingetragene, gelöste organische Substanz in die Tiefe eingemischt und transportiert wird, wobei sie gleichzeitig biologischem Abbau unterliegt.

Das Ammonium wird im Grundwasser also eindeutig abgebaut, gleichzeitig sprechen die Gegebenheiten im Grundwasserleiter deutlich gegen einen aeroben Abbau. In diesem Fall wurden daher die Möglichkeiten des anaeroben Abbaus geprüft.

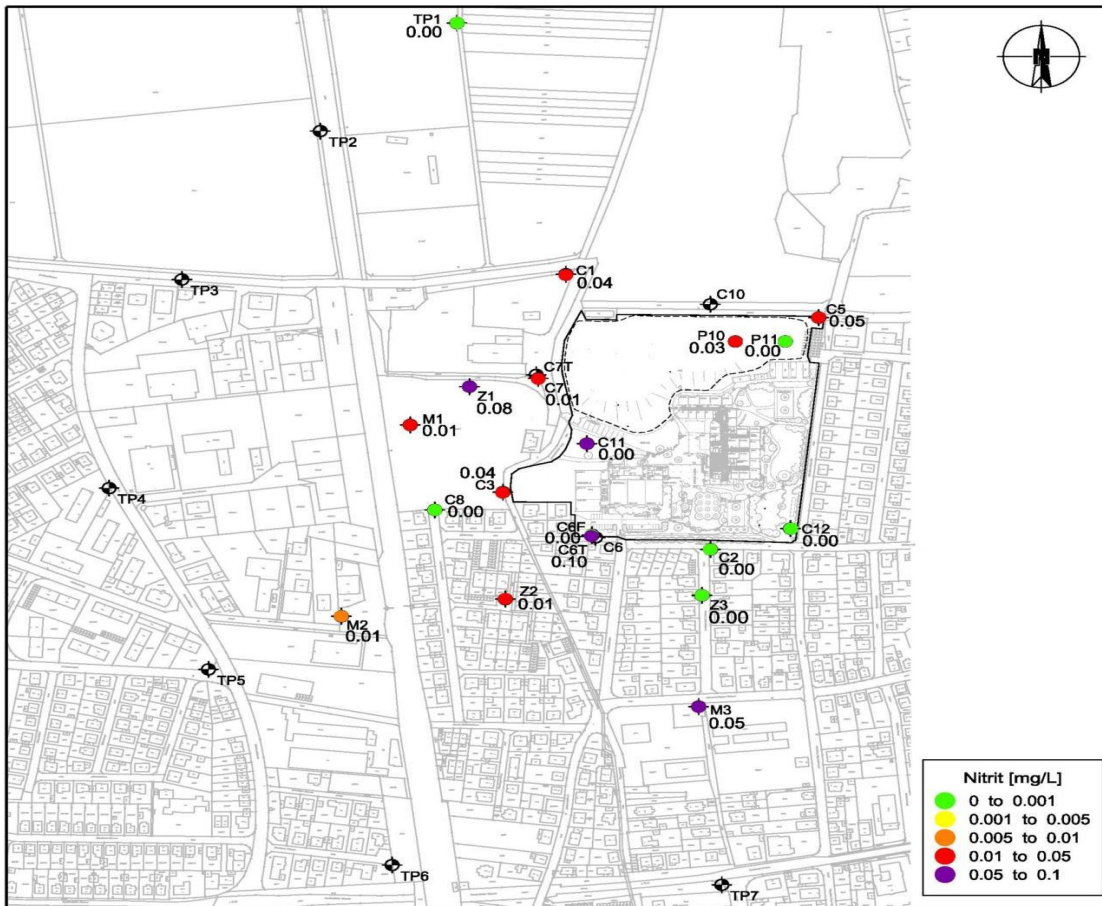


Abbildung 19: Verteilung der Nitritkonzentrationen innerhalb und im Umfeld des Schadensherdes

Hinsichtlich der Möglichkeit von Anammox ist in dem, an organischem Material angereicherten, Grundwasserleiter besonders problematisch, dass theoretisch weder Nitrit noch Nitrat ausreichend zur Verfügung stehen dürften. Sie würden sofort zum Abbau der organischen Substanz als Elektronenakzeptoren verwendet. Dennoch könnte es auf eine der folgenden Weisen zu einer Anammoxreaktion kommen:

- In mikroaerophilen Bereichen wird Ammonium durch Nitrifikanten zunächst zu Nitrit oxidiert, um dann in einem anaeroben Biofilm von Anammoxbakterien abgefangen und zusammen mit dem Ammonium zu molekularem Stickstoff umgesetzt zu werden.
- Bei der Denitrifizierung im anaeroben Wasser wird als Zwischenprodukt Nitrit frei, welches von Anammoxbakterien genutzt werden kann.

Für die zweite Option würde die Verteilung des Nitrats sprechen: An den Sickerwassermessstellen wird es in hohen Konzentrationen, am Rand der Altablagerung jedoch zum Teil gar nicht mehr nachgewiesen. Mit dem Ammonium wird Nitrat also in zum Teil hohen Konzentrationen aus den Altablagerungen ausgewaschen und im anaeroben Bereich denitrifiziert, wobei zeitweise Nitrit als Zwischenprodukt akkumuliert wird und für Anammoxreaktionen zur Verfügung stehen kann.

Dagegen spricht allerdings, dass das Nitrit im sauerstoffarmen Bereich mit der vorhandenen organischen Substanz sehr schnell für die vollständige Denitrifizierung verbraucht wird, sodass kein Nitrit für die Anammoxreaktion übrig bleibt.

Anammox ist im vorliegenden Fall also nur dann denkbar, wenn mikroaerophile Bereiche im Grundwasserleiter vorhanden sind, die eine (teilweise) Nitrifizierung ermöglichen. Obwohl keine signifikanten Sauerstoffkonzentrationen gemessen wurden, ist die Existenz solcher kleinräumigen Bereiche mit höherem Sauerstoffgehalt keineswegs auszuschließen. Eindeutige Klarheit kann nur der Nachweis von Anammoxbakterien liefern:

Die Isotopenuntersuchung ergab größtenteils ein relativ homogenes Bild, das keine Rückschlüsse auf Anammox ziehen lässt. Nur an einer Messstelle fand sich eine Anreicherung schwererer Isotope. Dies kann entweder mit punktuellm Vorkommen von chemisch abgebauten Ammoniakverbindungen erklärt werden, die unter Umständen solch schwere Isotopenwerte vorweisen können, oder aber mit Anammox-Abbauprozessen. Mit qPCR wurde die bakterielle Population des Grundwasserleiters analysiert. An etwa der Hälfte der Messstellen wurden Anammox-fähige Organismen gefunden (was noch keine tatsächliche Aktivität beweist), die größte Dichte lag tatsächlich an der Messstelle mit der Anreicherung an schweren Isotopen vor. Anhand dieser beiden Hinweise kamen die Gutachter zu dem Schluss, dass bei der Altablagerung Abbauprozesse durch Anammox für den Rückgang des Ammoniums im Grundwasserleiter verantwortlich sind.

Da der stattfindende Abbau der weiteren vorhandenen Schadstoffe (Chlorbenzol, Benzol, PAKs, NSO-Aromate) nachgewiesen werden konnte und zudem nur für Ammonium der Wert der zulässigen täglichen Fracht überschritten wird, wurde ein MNA-Konzept empfohlen. Wegen des uneinheitlichen Verhaltens der Grundwasserdynamik kann jedoch keine genaue Prognose erstellt werden. Die hierfür nötigen Untersuchungen der Quellstärke, des hydraulischen Verhaltens des Aquifers etc. werden von den Gutachtern in Anbetracht der geringen Konzentrationen und der räumlichen Begrenzung des Schadens als unverhältnismäßig eingestuft^[31].

6.4 Fall 3

Der dritte Fall ist eine Altablagerung auf einer etwa zwölf Hektar großen Fläche, ebenfalls im Gebiet der Neckar-Rheinebene. Sie befindet sich auf holozänen Tonen und Schluffen mit stellenweise torfhaltigen Zwischenschichten. Darunter liegen Kiese und Sande des Rheins aus dem Pleistozän und dem Tertiär. Die quartären Rheinsedimente bilden im Bereich der Deponie einen porösen, homogenen Grundwasserleiter der relativ gut durchlässig ist (die hydraulische Leitfähigkeit liegt zwischen $4,5 \cdot 10^{-4}$ und $8,7 \cdot 10^{-4}$ m/s).

Hier wurde ab 1959 vereinzelt und ab 1963 offiziell Hausmüll abgelagert. Etwas später begann man, zusätzlich Klärschlamm aus einer nahe gelegenen Kläranlage auf der Deponie zu entsorgen. Im September 1977 wurde die Nutzung schließlich beendet und die Deponie mit Erdaushub und Bauschutt abgedeckt. Bis zu diesem Zeitpunkt hatte sie eine Mächtigkeit von maximal ca. 17 m erreicht, wobei sie von Süden nach Norden etwas abflacht. 1984 wurde die Mülldeponie nach Osten ausgeweitet und dort bis zum Jahr 1996 wieder in Betrieb genommen. Nach der

endgültigen Schließung wurde das gesamte Areal rekultiviert, d.h. abgedeckt und neu bepflanzt. Es wird im Moment als Solarpark genutzt.

Die Ablagerung befindet sich im Bereich einer Grundwasserscheide, die durch die Wasserentnahme der östlich gelegenen Stadt erzeugt wird: Westlich fließt das Grundwasser dem Vorfluter zu, östlich in Richtung des künstlich abgesenkten Grundwasserspiegels. Die Lage der Wasserscheide variiert leicht über die Jahre, im Untersuchungszeitraum 2004-2011 befand sie sich jedoch stabil im östlichen Bereich der Ablagerung. Der dadurch insgesamt an der Ablagerung dominierende westliche Abstrom erfolgt mit einer relativ geringen Geschwindigkeit (ca. 6 cm pro Tag), da der hydraulische Gradient im Bereich der Wasserscheide sehr gering ist. Im September 2009 wurde ein dreijähriges Grundwassermonitoring beschlossen. Die Abbildung 20 zeigt die Messstellen im Umfeld der Ablagerung.

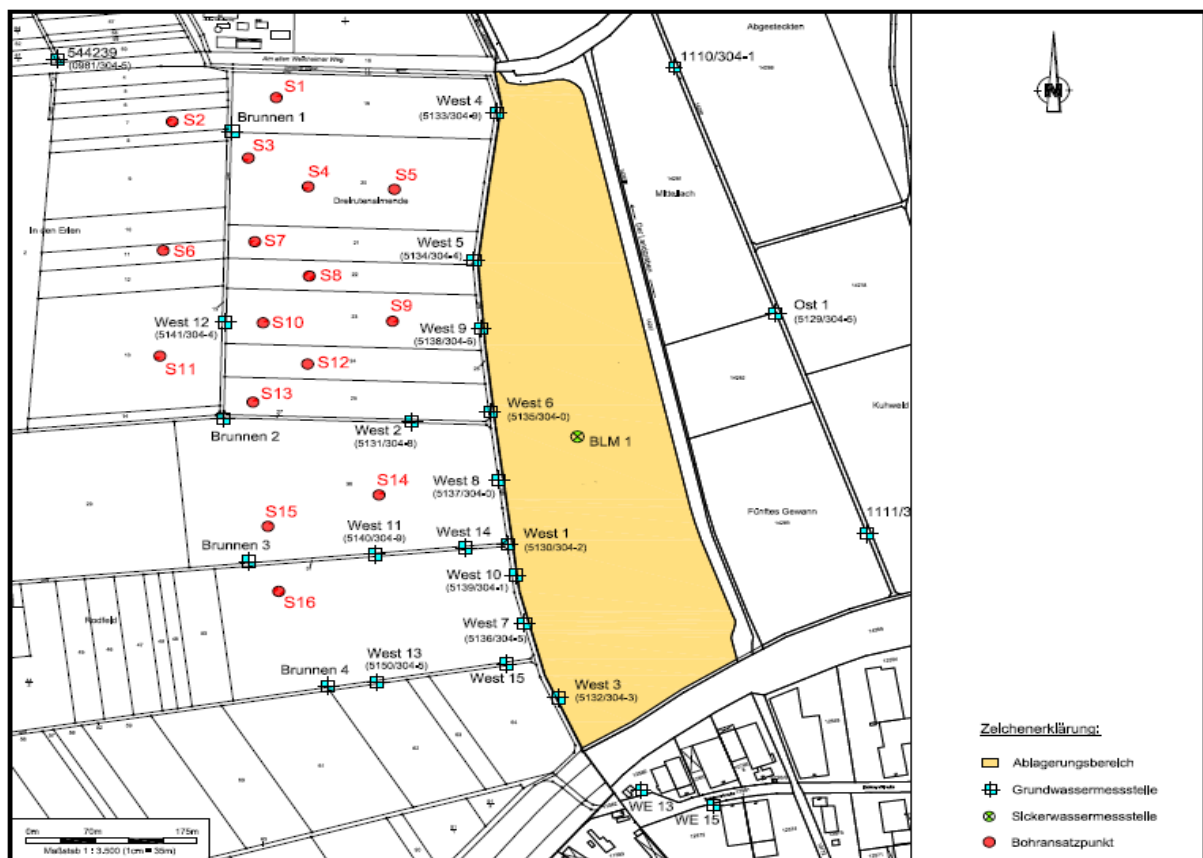


Abbildung 20: Messstellen im Umfeld der Ablagerung (gelber Bereich).

Die Untersuchung des Sickerwassers der Deponie ergab neben stark erhöhten Ammoniumkonzentrationen von 45 – 49 mg/l auch bei zahlreichen anderen Stoffen Konzentrationen oberhalb des Prüfwertes der Bundesbodenschutzverordnung bzw. Trinkwasserverordnung, darunter Arsen, Nickel, Zink, Bor, Chlorid, Chlorbenzole, BTEX, Benzol, PAK, und Naphthalin.

Die Immissionsmessungen im Umkreis der Deponie zeigten eine großflächige Überschreitung der Prüfwerte für Ammonium und Arsen im westlichen Grundwasserabstrom. Für Ammonium

wurden Werte von bis zu 340 mg/l am unmittelbaren westlichen Deponiebereich gemessen. Dies erklärt sich mit der Umwandlung anderer Stickstoffverbindungen zu Ammonium im reduzierenden Bereich der Deponie.

Bei der Emissionsbetrachtung konnte eine Überschreitung der zulässigen täglichen Ammoniumfracht von über dem zehnfachen festgestellt werden, wohingegen alle anderen Schadstoffe unter ihrer Emissionsbegrenzung verblieben.

Die Gehalte der neben dem Ammonium überprüften Schadstoffe sind im Abstrom vergleichsweise gering, nur an vereinzelt Stellen werden Prüfwerte überschritten. Die Diskrepanz zwischen den Konzentrationen im Sickerwasser und denjenigen im Grundwasserabstrom erklären sich durch das große Retentionsvermögen der ton- und torfhaltigen Schichten. Noch am gravierendsten fällt die Prüfwertüberschreitung bei Arsen aus, wobei die erhöhten Gehalte in dem Fall geogen bedingt und mit der Altablagerung nur begrenzt zu begründen sind: Der reduzierende Randsaum der ehemaligen Deponie bewirkt, dass hier mehr Arsen aus dem Sediment freigesetzt wird. Überdies treten an manchen Stellen Prüfwertüberschreitungen für Zink und PAKs auf, relevante Konzentrationen für Schwefel und Cyanide. Insgesamt wird eine teilweise erhebliche Beeinträchtigung der Grundwasserqualität durch die Altablagerung vermerkt, jedoch stellt sie den Gutachtern zufolge keine Gefährdung bei der Trinkwassergewinnung dar.

In einer ergänzenden Untersuchung stellte man allerdings eine Grundwassergefährdung nicht nur wegen Ammonium und PAKs, sondern auch Kalium, Mangan und Bor fest. Zwar existiert für letztere kein E_{max}-Wert; dennoch sind die Werte als bedenklich einzustufen, da sich in der westlichen Abstromrichtung ein Trinkwasserbrunnen befindet. Dem ergänzenden Gutachten zufolge wird auch für PAKs die zulässige tägliche Fracht E_{max} überschritten. Überdies geht von dem erhöhten Ammoniumgehalt die Gefahr der Wiederverkeimung des Trinkwassers aus^[33].

Wie der Tabelle 3 zu entnehmen ist, sinken die die hohen Konzentrationswerte des Ammoniums innerhalb einer kurzen Strecke von weniger als 200 Metern sehr stark ab und liegen nur noch knapp über dem Orientierungswert. Etwa 300 Meter in Abstromrichtung von der Deponie entfernt, sind die Gehalte nachweislich auf unter 0,5 mg/l verringert.

Tabelle 3: Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Nitrit an am Deponierand (West 1,7) und westlich in Abstromrichtung (West 11,13) befindlichen Messstellen; Isotopensignaturen für Ammonium und Nitrat.

Probe Parameter	Dim.	West 1 Labor-Nr. 229274	West 7 Labor-Nr. 229275	West 11 Labor-Nr. 229276	West 13 Labor-Nr. 229277
<i>Stickstoffverbindungen</i>					
Ammonium	mg/l	63	250	1,15	0,58
Nitrat	mg/l	< 0,5	88,9	< 0,01	1,03
Nitrit	mg/l	0,05	0,2	0,04	0,23
<i>Stickstoff-15</i>					
Ammonium ($\delta^{15}\text{N-NH}_4$)	‰	9,1	9,3	n.b.	n.b.
Nitrat ($\delta^{15}\text{N-NO}_3$)	‰	n.b.	n.b.	11,8	11,1

Bei der Beobachtung der Ammoniumfahne stellte man während des Kontrollzeitraums von 2011 bis 2013 fast keine Veränderungen fest. Sie wird als stationäre Fahne beschrieben, bei sich am westlichen Rand ein Gleichgewicht gebildet hat. An den Messstellen im Abstand von ca. 300 Metern von der Deponie werden Konzentrationen gemessen, die den Prüfwert nur noch um maximal das dreifache überschreiten. Eine derartig kurze Fahnenlänge steht in Widerspruch zu den Ergebnissen von 800 bis 1500 Metern, die mit der Formel für die Fahnenlänge bei aerobem Abbau errechnet wurde. Über den Sauerstoffgehalt kann wegen stark inhomogener Messergebnisse keine eindeutige Aussage getroffen werden. Fest steht, dass das Grundwasser am westlichen Deponierand, an dem die höchsten Ammoniumkonzentrationen ermittelt wurden, sehr sauerstoffarm ist. Aufgrund der kurzen Fahnenlänge und der teils geringen O_2 -Konzentrationen liegt die Vermutung nahe, dass anaerober Abbau stattfindet.

Dem wurde mit einer Isotopenuntersuchung nachgegangen. Die Werte für $\delta^{15}\text{N}$ -Ammonium bleiben in einem sehr engen Bereich und lassen keine Rückschlüsse auf mikrobiellen Abbau zu. Die $\delta^{15}\text{N}$ -Werte des Nitrats weisen hingegen eine leichte Anreicherung des schwereren Isotops auf und deuten damit auf abbauende Prozesse hin. Sowohl Ammonium als auch Nitrat nehmen in ihrer Konzentration im Lauf des Abstroms deutlich ab (vgl. Tabelle 3), wobei die gleichbleibenden Isotopensignaturen des Ammoniums gegen seinen biologischen Abbau sprechen. Mögliche Erklärungen für die Konzentrationsdifferenzen könnten also sein:

- Das Grundwasser strömt nicht in die ermittelte Richtung ab.
- Es strömt unbelastetes Grundwasser zu und bewirkt eine starke Verdünnung
- Das Ammonium wird absorbiert und das Nitrat abgebaut.
- Es finden Prozesse statt, bei denen sowohl Ammonium als auch Nitrat abgebaut werden (Anammox), wobei das Ammonium an einzelnen Stellen vollständig und an anderen überhaupt nicht abgebaut wird. Auf diese Weise wird die Isotopensignatur nicht verändert.

Anhand der Konzentrationen typischer Deponieschadstoffe an den Messstellen im Abstrom und Markierungsversuchen kann die erste Möglichkeit ausgeschlossen werden. Auch gehen die

Konzentrationen der anderen Schadstoffe zwar zurück, jedoch nicht im selben Ausmaß wie das Ammonium, dessen Konzentration um den Faktor 248 innerhalb einer kurzen Strecke verringert wird. Es ist daher auszuschließen, dass es sich hier allein um verdünnende Effekte handelt. Für den Abbau des Nitrats kommt auch biotische autotrophe Denitrifizierung in Frage: Als Elektronendonator fungieren hierbei Sulfide des Aquifergesteins. Sind genügend vorhanden, so können enorme Mengen Nitrat in kurzer Zeit reduziert werden.

Die letztendliche, exakte Klärung der Abbauverhältnisse wird dadurch erschwert, dass ein zusätzlicher Eintrag von Ammonium und Nitrat über die Landwirtschaft auf der Abstromstrecke vermutet werden muss. Während die Denitrifizierung eindeutig stattfindet, erscheint Anammox dem Gutachter als eher unwahrscheinlich, jedoch nicht auszuschließen.

Von den Hauptgutachtern wurde wegen des immensen Konzentrationsrückgangs von Ammonium im Abstrom (welches in ihrer Untersuchung als einziger Schadstoff den Emissionsgrenzwert überschreitet) eine unmittelbare Gefährdung des Trinkwassers ausgeschlossen. Da die geringe Fließgeschwindigkeit infolge des schwachen Gefälles zudem die schnelle Ausbreitung der Schadstoffe verhindert, wurde zur weiteren Vorgehensweise keine Sanierungsmaßnahme, sondern eine fortführende Beobachtung der Altablagerung vorgeschlagen^[32].

7 Ausblick

Dank der guten mikrobiellen Abbaubarkeit im Grundwasser kommt MNA als Vorgehensweise gerade bei solchen Fällen infrage, in denen Ammonium der hauptsächlich belastende Schadstoff ist. Im Hinblick auf eine Vielzahl der 30 noch zu bearbeitenden Ammoniumschadensfälle in Baden-Württemberg stellt ein MNA-Konzept demnach eine Lösung dar. Ob dies im Einzelfall zutrifft, kann nur anhand einer zuverlässigen Prognose bestimmt werden, die das Ergebnis gründlicher Beobachtung, Messung und Modellierung im Rahmen der Sanierungsuntersuchungen ist. Für eine vollständige Verhältnismäßigkeitsabwägung sollte dafür aber auch die Möglichkeit konventioneller Sanierungsmaßnahmen überprüft und deren potenzielle Kosten ermittelt werden.

Wie an den Fallbeispielen zu sehen, ist ein genaues Verständnis der im betreffenden Grundwasserleiter stattfindenden Abbauprozesse unumgänglich, um die Entscheidung gegen eine konventionelle Sanierungsmaßnahme schlüssig begründen zu können. Insbesondere zur Anammoxreaktion ist noch ein erheblicher Forschungsbedarf vorhanden. Damit die Begründung für ein MNA-Konzept über das Stattfinden von Anammoxprozessen nicht nur auf Vermutungen beruht, sollten Anammoxbakterien und ihre Aktivität genau nachgewiesen und quantifiziert werden. Vielversprechende Methoden molekularer und isotonenbasierter Art wurden bereits in zahlreichen Studien entwickelt und könnten im Rahmen zukünftiger Sanierungsuntersuchungen zum Einsatz kommen. Ein genaueres Prozessverständnis hilft in jedem Fall, das Verhältnis zwischen Aufwand und Erfolg bei der Behandlung von Altablagerungen zu verbessern.

Mittels MNA können Kosten beim Umgang mit Altlasten gering gehalten und finanzielle Mittel auf Fälle mit erheblichen Umweltauswirkungen konzentriert werden. Auch der, bei konventionellen Sanierungsmaßnahmen teils drastische, Eingriff in die ökologischen Gegebenheiten fällt bei einem MNA-Konzept weg. Da überdies deutlich weniger Energie und Ressourcen verbraucht werden, stellt MNA bei Ammoniumschadensfällen oft die umweltschonendere Methode dar.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Blume et al., Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde (16. Auflage), 2010, S.57, 108f, 155, S.253f; S.388f, 405f, 410
- [2] Assmann et al., „Biodiversität und Ökosystem“ in Erdsystem, Klima und globale Stoffkreisläufe, 2014, S.164f.
- [3] Bayerisches Landesamt für Umwelt, UmweltWissen – Schadstoffe Ammoniak und Ammonium (überarbeitet 2013)
- [4] Nicole Haack, „Ammonium-induzierte Veränderungen der Kalium- und Calciumhomöostase in Hirnschnitten der Maus“, 2014.
- [5] <http://www.dvgw.de/wasser/recht-trinkwasserverordnung/trinkwasserverordnung/ anlage-3/>, aufgerufen am 15.09.2014 um 13:27
- [6] Positionspapier der Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO), „Berücksichtigung der natürlichen Schadstoffminderung bei der Altlastenbearbeitung“, 2009; Dr. Teutsch, Dr. Rügner, Dr. Kohler, Abschlussbericht „Entwicklung von Bewertungskriterien natürlicher Schadstoffabbauprozesse in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten“, 2000.
- [7] Michels, Stuhmann, Frey, Koschitzky, „Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten“, 2008.
- [8] Dr. Wolfgang Kohler, „Monitored Natural Attenuation – Konzepte im Rahmen der systematischen Altlastenbearbeitung in Baden-Württemberg“, 2006.
- [9] LUBW, „Untersuchungsstrategie Grundwasser“, 2008.
- [10] Müller et al., „Ammonium Toxicity in Bacteria“ in Current Microbiology Vol.52:400–406, 2006.
- [11] Di Lorenzo et al., „ Ammonium threshold values for groundwater quality in the EU may not protect groundwater fauna: evidence from an alluvial aquifer in Italy“ in Hydrobiologia, 2014.
- [12] Monteiro et al., „The History of Aerobic Ammonia Oxidizers: from the First Discoveries to Today“ in Journal of Microbiology Vol. 52, No. 7, 2014, S.537–547
- [13] Terada et al., „Presence and detection of anaerobic ammonium-oxidizing (anammox) bacteria and appraisal of anammox process or high-strength nitrogenous wastewater treatment: a review“ in Clean Techn Environ Policy 13:759–781, 2011.
- [14] Rügner, Maier, Grathwohl (Zentrum für Angewandte Geowissenschaft Eberhard-Karls-Universität Tübingen), „Verallgemeinerung der am Standort „Osterhofen“ entwickelten Methodik zum Umgang mit NH₄⁺-Emissionen an Abfalldeponien“, 2009.
- [15] van Niftrik, „Cell biology of unique anammox bacteria that contain an energy conserving prokaryotic organelle“ in Antonie van Leeuwenhoek 104:489–497, 2013.
- [16] Jetten et al., „Anammox Organisms: Enrichment, Cultivation and Environmental Analysis“, 2005.

- [17] Hirsch et al., „Anammox Bacterial Diversity in Various Aquatic Ecosystems Based on the Detection of Hydrazine Oxidase Genes (hzoA/hzoB)” in *Microb Ecol* 61:264–276, 2011.
- [18] Cypionka, „Grundlagen der Mikrobiologie“, (4.Auflage), 2010, S.244.
- [19] http://www.mpg.de/4461164/anammox_molekularer_mechanismus?filter_order=L, aufgerufen 5.9.2014 11:20
- [20] Ding et al., „Ecological characteristics of anaerobic ammonia oxidizing bacteria” in *Appl Microbiol Biotechnol* 97:1841–1849, 2013.
- [21] Li, Gu, „Advances in methods for detection of anaerobic ammonium oxidizing (anammox) bacteria”, 2011.
- [22] Moore, „Detection of Anammox Bacteria in Ammonium-Contaminated Groundwater”, 2011.
- [23] Humbert et al., „Molecular detection of Anammox bacteria in terrestrial eco-systems: distribution and diversity“ in *The ISME Journal* 4:450-454, 2010.
- [24] Lackner et al., „Full-scale partial nitrification/anammox experiences - An application survey”, 2014.
- [25] Amann, Fuchs, “Single-cell identification in microbial communities by improved fluorescence in situ hybridization techniques”, 2008.
- [26] <http://www.biologie-lexikon.de/lexikon/> aufgerufen am 24.09.14, 16:28
- [27] Hu et al., “Identification and quantification of anammox bacteria in eight nitrogen removal reactors”, 2010
- [28] Bae et al., „Distribution of anammox bacteria in domestic WWTPs and their enrichments evaluated by real-time quantitative PCR”, 2009
- [29] Projekt-Steckbrief Osterhofen
- [30] PowerPoint-Präsentation Osterhofen
- [31] Standortgutachten Fallbeispiel 2*
- [32] Standortgutachten Fallbeispiel 3*

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Durchschnittlichen und maximalen Fahnenlängen verschiedener Schadstoffe	5
Abbildung 2: <i>Nitrosomonas</i> Bakterium	9
Abbildung 3: Der Stickstoffkreislaufs im Boden.	10
Abbildung 4: Der Stickstoffkreislauf in marinen Systemen	10
Abbildung 5: Ausbreitung einer Ammonium-Schadstofffahne im Grundwasser bei Einmischung von sauerstoffhaltigem Grundwasser von allen Seiten.	12
Abbildung 6: Grobes Schema des globalen N-Kreislauf mit Anammox	12
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Stoffwechselreaktion in der Zelle eines Anammox-Bakteriums.	13
Abbildung 8: Einordnung der bisher identifizierten Anammoxbakterien in den phylogenetischen Stammbaum	
Abbildung 9: Stammbaum der drei wichtigsten Anammox-Spezien nach dem 16S-rRNA-Gen	15
Abbildung 10: Grundsätzliches Schema der Zelle eines Anammox-Bakteriums.	16
Abbildung 11: <i>Kuenenia stuttgartiensis</i> im Elektronentomopgraph.	16
Abbildung 12: Nachweis von <i>Scalindua brodae</i> und <i>Scalindua wagneri</i> mit der FISH-Methode	18
Abbildung 13: <i>Brocadia anammoxidans</i>	25
Abbildung 14: Die Lage der Messstellen an der Altablagerung Osterhofen	29
Abbildung 15: Szenario 1 zur Erhöhung der Nitratkonzentrationim Abstrom	30
Abbildung 16: Szenario 2 zur Erhöhung der Nitratkonzentration im Abstrom	31
Abbildung 17: Messstellen, Grundwasserisolinien und daraus abgeleitete Strömungsrichtung an der südwestlichen Flanke der Altablagerung, Fallbeispiel 2	32
Abbildung 18: Ammoniumkonzentrationen innerhalb und im Umfeld des Schadensherdes, Fallbeispiel 2	32
Abbildung 19: Verteilung der Nitritkonzentrationen innerhalb und im Umfeld des Schadensherdes, Fallbeispiel 2	34
Abbildung 20: Messstellen im Umfeld der Altablagerung, Fallbeispiel 3	36

[Abb. 1]: Kohler, PowerPoint-Präsentation „PFC – Grundlagen, Eintragungspfade, Hilfwerte Wirkungspfad Boden-Pflanze“, 2014

[Abb. 2]: <https://microbewiki.kenyon.edu/index.php/Nitrosomonas>, aufgerufen am 16.09.14, 13:20 (Foto von Yuichi Suwa)

[Abb. 3]: Blume et al., Scheffer/Schachtschabel Lehrbuch der Bodenkunde (16. Auflage), 2010

[Abb. 4]: Ding et al., „Ecological characteristics of anaerobic ammonia oxidizing bacteria“ in Appl Microbiol Biotechnol 97:1841–1849, 2013(Abbildung verändert nach Arrigo, 2005)

[Abb. 5]: Kohler, PowerPoint-Präsentation „Arbeitshilfe Ammonium im Grundwasser – Monitored Natural Attenuation Konzepte (MNA) bei Altablagerungen mit Ammoniumemissionen, 2009

[Abb. 6]: <http://biotechind2.altervista.org/lezioni/anammox/research.html>, aufgerufen am 29.09.14

- [Abb. 7]: van Niftrik, „Cell biology of unique anammox bacteria that contain an energy conserving prokaryotic organelle” in Antonie van Leeuwenhoek 104:489–497, 2013.
- [Abb. 8]: Jetten et al., „Anammox Organisms: Enrichment, Cultivation and Environmental Analysis”, 2005.
- [Abb. 9]: <http://biotechind2.altervista.org/lezioni/anammox/research.html>, aufgerufen 29.09.14 (Abbildung von Markus Schmid)
- [Abb. 10]: <http://biotechind2.altervista.org/lezioni/anammox/research.html>, aufgerufen am 29.09.14
- [Abb. 11]: van Niftrik, „Cell biology of unique anammox bacteria that contain an energy conserving prokaryotic organelle” in Antonie van Leeuwenhoek 104:489–497, 2013.
- [Abb. 12]: <http://biotechind2.altervista.org/lezioni/anammox/research.html>, aufgerufen am 29.09.14 (Foto von M. Schmid)
- [Abb. 13]: <http://biotechind2.altervista.org/lezioni/anammox/research.html>, aufgerufen am 29.09.14 (Foto von J.Fuerst/R.Webb)
- [Abb. 14]: Rügner et al., PowerPoint-Präsentation „ Natural Attenuation Zusatzuntersuchungen am Referenzstandort ehemalige Deponie Osterhofen“, 2004.
- [Abb. 15]: Kohler, PowerPoint-Präsentation „Umgang mit Ammonium-Fällen - Ergebnis aus der Bearbeitung der Altablagerung Osterhofen“, 2004
- [Abb. 16]: Kohler, PowerPoint-Präsentation „Umgang mit Ammonium-Fällen - Ergebnis aus der Bearbeitung der Altablagerung Osterhofen“, 2004
- [Abb. 17]: Standortgutachten Fallbeispiel 2*
- [Abb. 18]: Standortgutachten Fallbeispiel 2*
- [Abb. 19]: Standortgutachten Fallbeispiel 2*
- [Abb. 20]: Standortgutachten Fallbeispiel 3*

10 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zusammenfassung der Nachweismethoden für Anammonoxbakterien	20
Tabelle 2: Frachten und Konzentrationen an der ersten und zweiten Kontrollebene (KE), Osterhofen	29
Tabelle 3: Konzentrationen von Ammonium, Nitrat und Nitrit an am Deponierand (West 1,7) und westlich in Abstromrichtung (West 11,13); Isotopensignaturen für Ammonium und Nitrat, Fallbeispiel 3	38

[Tab. 1]: siehe Quellenangaben in Kapitel 5.2.3

[Tab. 2]: Rügner et al., PowerPoint-Präsentation „ Natural Attenuation Zusatzuntersuchungen am Referenzstandort ehemalige Deponie Osterhofen“, 2004.

[Tab. 3]: Standortgutachten Fallbeispiel 3*

*Einige Quellen, die der LUBW vorliegen, wurden aus datenschutzrechtlichen Gründen nicht genau indiziert.