

DEZ. 1990-EAWAG, CH- 8600 DÜBENDORF, SWITZERLAND

STICKSTOFF IN WASSER UND LUFT

IMPLIKATIONEN FÜR DEN GEWÄSSERSCHUTZ



EINLEITUNG, ZUSAMMENFASSUNG UND FAZIT

- *Stickstoff-Problematik: Vom Dorfbach bis zur Stratosphäre, Ueli Bundi*

1. GRUNDLAGEN DER STICKSTOFFPROBLEMATIK

- *Arten und Verhalten von Stickstoffverbindungen in der Umwelt, Bernhard Wehrli*
- *Stickstoffhaushalt einer Mittellandregion: Darstellung der Quellen, Prozesse, Flüsse und Senken, Peter Baccini*
- *Zeitliche Entwicklung des Stickstoffs in den schweizerischen Gewässern, Jürg Zobrist, Heinrich Bühner, Joan Davis*

2. DYNAMIK VON STICKSTOFF IN LUFT UND WASSER

- *Stickstoffverfassung und Prozesse in der wässrigen Phase der Atmosphäre, Werner Stumm*
- *The Chemistry of Gaseous Nitrogen Compounds in the Troposphere, Alistair Kerr*
- *On-line Feldmessungen von NH_4 , NH_3 und NO_2 in Fliessgewässern, Michael Berg*
- *Modellierung des Stickstoffhaushaltes in Fliessgewässern, Peter Reichert und Oskar Wanner*

3. ERFORDERNISSE DES GEWÄSSERSCHUTZES

- *Stickstoff-Toxizität für Fische und herzuleitende Grenzwerte, Rudolf Müller*
- *Internationale Vorgaben für die Stickstoffbegrenzung in den Fliessgewässern, Hans U. Schweizer und Ulrich Sieber (BUWAL)*
- *Anforderungen an die Abwasserreinigung zur Einhaltung der Stickstoff-Grenzwerte, Willi Gujer*

Die Referenten (von links unten nach rechts oben, in alph. Folge): Peter Baccini, Michael Berg, Ueli Bundi, Willi Gujer, Alistair Kerr, Rudolf Müller, Peter Reichert, Hans Ulrich Schweizer, Werner Stumm, Bernhard Wehrli und Jürg Zobrist

STICKSTOFF-PROBLEMATIK: VOM DORFBACH BIS ZUR STRATOSPHERE

Ueli BUNDI

EINLEITUNG

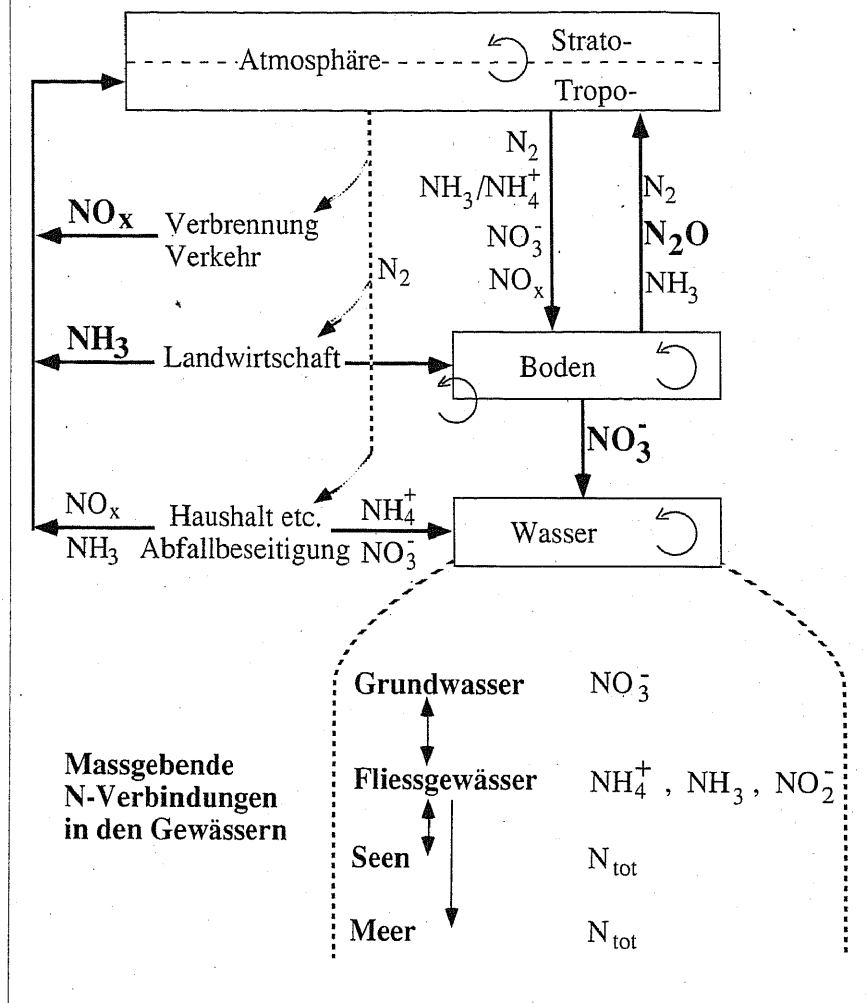
Stickstoff spielt im Umweltgeschehen eine wichtige Rolle. Er tritt in verschiedenartigen Verbindungen in Luft, Boden und Wasser auf und unterliegt hier komplizierten umweltchemischen und mikrobiologischen Prozessen. Durch die menschlichen Aktivitäten, insbesondere in den Bereichen Verkehr, Verbrennung und Landwirtschaft, werden die natürlichen Umsätze von Stickoxiden, Ammonium/Ammoniak, Nitrat und Lachgas stark erhöht, teilweise gar vervielfacht. Dadurch entstehen vielgestaltige Umweltprobleme, die sich sowohl im lokalen (Beispiel Fischvergiftung im Dorfbach durch Nitrit und Ammoniak) als auch bis im globalen Rahmen (Beispiel Ozonabbau in der Stratosphäre durch Lachgas) manifestieren.

Die nachfolgenden Beiträge in diesem Heft sind die schriftlichen Fassungen der Vorträge, die an der Informationsveranstaltung der EAWAG vom 25. September 1990 gehalten wurden. Mit dieser Veranstaltung und diesem Heft wurde und wird bezweckt, dem interessierten Fachpublikum den Stand des Wissens und des Könnens der EAWAG in bezug auf Stickstoff zu vermitteln. Dabei geht es um

- die Erfassung spezifischer Stickstoff-Verbindungen in Wasser und Luft,
- Prozesse, an denen Stickstoff-Verbindungen in Luft, Wasser und Boden beteiligt sind,
- die Stickstoff-Emissionen und die Flüsse zwischen den Umweltreservoirs
- die ökologischen Auswirkungen der anthropogenen Stickstoff-Emissionen und um
- Abhilfemassnahmen, speziell im Bereich des Gewässerschutzes.

Zur letzteren Thematik findet sich auch ein Beitrag von H.U. Schweizer und U. Sieber vom BUWAL. In diesem Beitrag, den wir bestens verdanken, werden die internationalen Vorgaben für die Stickstoffbegrenzung in Fließgewässern dargelegt.

Wichtigste Stickstoff-Flüsse



In den vergangenen Jahren wurde immer wieder herausgestrichen, dass der Mensch die Stoff-Flüsse zwischen Luft, Wasser und Boden massgeblich verändert und dadurch immer weiterreichende Umweltprobleme verursacht. Das lässt sich am Beispiel des Stickstoffes ausgezeichnet veranschaulichen. An diesem Beispiel treten auch ganz klar und deutlich die Grenzen eines kurativ-technischen Umweltschutzes zu tage; die Reduktion der anthropogen bedingten Stickstoff-Flüsse und damit die umweltverträgliche Ausgestaltung menschlicher Aktivitäten erweist sich als unabdingbar. Stickstoff steht somit auch als Exempel für die heute notwendige Betrachtungs- und Handlungsweise im Umweltschutz.

ABRISS DER STICKSTOFF - MENSCH - UMWELT-BEZIEHUNGEN

Vorkommen und Wirkungen von Stickstoff

Stickstoff kommt in den verschiedenen Umweltbereichen in teilweise unterschiedlichen Formen vor (vergleiche dazu den Beitrag von Wehrli). Je nach Erscheinungsform und Medium ergeben sich verschiedenartige, negative oder positive Auswirkungen, zum Beispiel:

- **Stickoxide (NO_x)** sind an der Ozonbildung in der Troposphäre (=erdnahe Luftschichten) beteiligt und können Pflanzen schädigen

- **Lachgas** (N_2O) trägt bei zum Treibhauseffekt und zum stratosphärischen Ozonabbau (vergleiche den Beitrag von Kerr)
- **Nitrit** (NO_2^-) und **Ammoniak** (NH_3) sind giftig für Fische und dabei vor allem in kleineren Fließgewässern problematisch
- **Ammoniak** (NH_3) aus der Luft trägt bei zur Überdüngung der Wälder und zur Versauerung der Böden (es ermöglicht die Bildung von Salpetersäure im Boden, vergleiche dazu den Beitrag von Stumm)
- **Ammonium** (NH_4^+) und **Nitrat** (NO_3^-) wirken im Boden als Dünger und fördern das Pflanzenwachstum

Die Umweltauswirkungen hängen von zwei Faktoren ab: Einerseits von der Art der auftretenden Stickstoffverbindungen und andererseits von ihrer Konzentration bzw. von der Grösse der massgebenden Stickstoff-Flüsse. Je nach Stickstoffform können gleich grosse Flüsse unterschiedliche Umweltauswirkungen haben.

Anthropogene Emissionen steigern die Stickstoff-Flüsse zwischen Luft, Boden und Wasser

Zwischen Luft, Boden und Wasser findet ein intensiver Austausch verschiedenartiger Stickstoff-Verbindungen statt, wie aus der Grafik "Wichtigste Stickstoffflüsse" ersichtlich ist (vergleiche dazu auch den Beitrag von Baccini).

Beispiel: In Verbrennungsprozessen entstehen aus molekularem Luftstickstoff (N_2) Stickoxide (NO_x), die in der Atmosphäre verschiedenen chemischen Prozessen unterliegen. Als Stickoxide oder in umgewandelter Form, z.B. Salpetersäure, gelangen sie sodann teilweise auf und in den Boden. Nach weiteren Umwandlungen kann nun der ursprünglich in Form von NO_x emittierte Stickstoff entweder als N_2 oder N_2O wieder in die Atmosphäre oder aber als NO_3^- ins Grundwasser gelangen.

Die wichtigsten Emissionen von Stickstoffverbindungen ergeben sich gemäss Schätzungen von Stadelmann [1] wie folgt:

- 61 000 Tonnen N/Jahr **Stickoxid** (NO_x)-Emissionen in die Luft (zu ca. 95% aus Verbrennung/Verkehr)
- 52 000 Tonnen N/Jahr **Ammoniak**

(NH_3)-Emissionen in die Luft (zu ca. 90% aus der Landwirtschaft)

30 000 Tonnen N /Jahr **Lachgas** (N_2O)- Emissionen in die Luft (zu ca. 70% aus Boden/ Landwirtschaft)

27 000 Tonnen/Jahr **Nitrat** (NO_3^-)-Emissionen ins Wasser (zu ca. 60% aus Boden/Landwirtschaft)

Die grössten Emissionen an Stickstoffverbindungen entstehen somit durch die Verbrennungs- und Verkehrsaktivitäten (NO_x) sowie im System „Landwirtschaft/Boden“ (NH_3 , N_2O , NO_3^-). Im letzteren ist es die Art und Weise des Umganges mit Kunstdüngern, Futtermitteln und Hofdüngern und die Art und Weise der Bodennutzung, welche massgeblich für das Ausmass der Emissionen verantwortlich sind.

Manifestationen im Wasser

Die heutigen Flüsse von Stickoxiden (NO_x), Ammoniak (NH_3), Nitrat (NO_3^-) und Lachgas (N_2O) sind gegenüber den natürlichen Flüssen stark erhöht, teilweise vervielfacht. Die im Verlaufe von Jahrzehnten angewachsenen Stickstoff-Flüsse müssen sich in den davon betroffenen Umweltmedien bemerkbar machen. Wie die Auswertungen zeigen (siehe den Beitrag von Zobrist, Davis und Bühler), ist dies, was das Wasser betrifft, tatsächlich der Fall: Im Niederschlag, in Seen, Flüssen und im Grundwasser traten im Verlauf der vergangenen Jahrzehnte signifikante, teilweise markante Zunahmen der massgebenden Stickstoffverbindungen auf. Demnach stellen die Gewässer, geeignete Indikatoren für gestörte Stickstoffkreisläufe dar.

Anliegen des Umweltschutzes

Die wichtigsten Fakten der Stickstoff-Problematik sind also bekannt: Durch seine Aktivitäten in Verkehr, Industrie, Haushalt, Landwirtschaft usw. bewirkt der Mensch grosse Emissionen verschiedenartiger Stickstoffverbindungen in Luft, Boden und Wasser. Dadurch kommt es zu massiven Konzentrationserhöhungen in der Umwelt, und die schon natürlicherweise auftretenden Stickstoff-Flüsse zwischen den verschiedenen Umweltbereichen werden angekurbelt. Schliesslich führt die Anreicherung der Stickstoffverbindungen direkt oder indirekt (via verschiedene

Reaktionen in Wasser, Boden und Luft) zu Schädigungen von Menschen sowie Tieren und Pflanzen und ihren Lebensgemeinschaften.

In dieser Situation gilt es, die menschlich verursachten Stickstoff-Emissionen auf das „umweltverträgliche Mass“ zu senken. Wo genau dieses Mass liegt, darüber bestehen allerdings nur beschränkt Vorstellungen. Einzig für Stickoxide wurden im Rahmen der Luftreinhaltepolitik Ziele für die Emissions-Reduktion postuliert. Es ist deshalb wichtig, dass auch die Ziele für die Emissionsreduktion von Ammoniak, Lachgas und Nitrat, usw. erarbeitet werden. Dabei sind lokale, regionale, internationale und globale Umwelterfordernisse in Rechnung zu stellen. Die Marschrichtung ist allerdings schon heute klar: Es geht darum, die gesamt-haften Emissionen wieder den ursprünglichen, natürlichen Emissionen anzugleichen. Das bedeutet, speziell für NH_3 und NO_3^- eine massive Reduktion der anthropogen verursachten Flüsse.

Es ist hier nun nicht der Ort, die möglichen technischen und anderweitigen Reduktionsmassnahmen zu diskutieren. Allerdings muss vorausgesetzt werden, dass nur Massnahmen in Frage kommen können, die nicht andersartige Umweltschäden bewirken und die keinen hohen Energieaufwand erfordern (weitere Überlegungen hiezu siehe Abschnitt "Einsichten und Absichten").

IMPLIKATIONEN FÜR DEN GEWÄSSERSCHUTZ

Differenzierte Problemstellung

Die Gewässer erhalten rund 80% ihrer Stickstoffbelastung aus den Böden bzw. via die Böden (die übrigen 20% aus dem Abwasser). Die Ursachen dafür liegen nicht allein in der Düngung und der Art und Weise der Bodennutzung (inkl. Bodenmelioration), sondern auch in den atmosphärischen Depositionen (vgl. die Graphik auf Seite 2 und verschiedene der Beiträge). Die Depositionen machen einen wesentlichen Teil des gesamten Stickstoff-Eintrages in die Böden aus. Und weil die zugeführten Stickstoffverbindungen im Boden kaum gebunden werden, können auch atmosphärische Depositionen relativ rasch in die Gewässer ausgewaschen werden. Es ergeben sich drei gewässerspezifische

sche Problemkreise (vgl. Graphik Seite 2):

1. Im Grundwasser kommt es zur Anreicherung von Nitrat (NO_3^-), primär aus den Böden.
2. Für die Seen und das Meer ist die Summe aller Stickstoffverbindungen massgebend. Ihre Anreicherung in den Seen hat unbekannte Auswirkungen auf die Entwicklung der Algenpopulationen („Grossexperiment mit unbekanntem ökologischen Auswirkungen“). Auch im Meer ist mit Auswirkungen auf die Algen zu rechnen; es kann auch zu Eutrophierungserscheinungen kommen.
3. Für die Fließgewässer sind Ammonium (NH_4^+), Ammoniak (NH_3) und Nitrit (NO_2^-) kritisch. Die beiden letzteren sind eng verflochten mit dem Vorkommen von Ammonium (vergleiche dazu insbesondere die Beiträge von Wehrli, Berg, Reichert und Wanner sowie Gujer) und sind giftig für Fische, speziell Salmoniden. Die massgebende Belastung stammt aus dem Abwasser.

Differenzierte Massnahmen

Die drei Problemkreise erfordern unterschiedliche Massnahmen.

In bezug auf das Grundwasser, die Seen und das Meer (Problemkreise 1 und 2) sind dies in erster Linie:

- a) Optimierung des Umganges mit Stickstoff in der Landwirtschaft mit Blick auf die Minimierung der Emissionen in Luft, Boden und Wasser (vgl. [1])
- b) Massnahmen zur Reduktion der Bodenmineralisierung (Humusabbau), die zur Freisetzung des bodeneigenen Stickstoffes führt (speziell Nitratauswaschung ins Grundwasser), das heisst Massnahmen im Bereich der Bodenbearbeitung und -melioration.
- c) Massnahmen zur Reduktion der Stickoxidemissionen in die Luft, also speziell Massnahmen im Bereich Verbrennung und Verkehr.

Da nur rund 20% des gesamten Stickstoffeintrages aus dem Abwasser stammt, sind abwassertechnische Massnahmen erst in zweiter Linie in Betracht zu ziehen. Die generelle Einrichtung von Denitrifikationsstufen im Blick auf die Meeresbelastung würde

in der Schweiz Investitionen von mehreren hundert Millionen Franken erfordern (vergleiche dazu die Beiträge von Schweizer und Sieber, Müller sowie Gujer) und hohe Anforderungen an den Kläranlagebetrieb stellen.

Für die generelle Einführung der Denitrifikation könnten nach dem heutigen Stand des Wissens vor allem politische Gründe (internationale Beziehungen) massgebend sein. **Sie würden die Schweiz nicht davon entbinden, eigene Vorstellungen für die Steuerung der Stickstoff-Flüsse zu entwickeln und zu realisieren.**

Die Situation bei den Fließgewässern ist verschieden. Hier können abwassertechnische Massnahmen zur Reduktion der Ammonium- und Nitriteinträge unerlässlich sein (siehe nachfolgenden Abschnitt).

Spezifische Fließgewässer-Aspekte

Dank neuartiger on line-Messungen konnte gezeigt werden, dass in stark abwasserbelasteten Fließgewässern unerwartet hohe Nitrit (NO_2^-)-Konzentrationen auftreten (vergleiche dazu den Beitrag von Berg). Im Falle der untersuchten Glatt im Kanton Zürich sind dies rund

150 $\mu\text{g NO}_2^-$ -N/l im Winter und

300 $\mu\text{g NO}_2^-$ -N/l im Sommer.

Mit den in Entwicklung befindlichen Modellierungsansätzen ist es möglich, diese Werte zu begründen und nachzuvollziehen (vergleiche dazu den Beitrag von Reichert und Wanner). Die vorgestellte Modellierung erlaubt es aber noch nicht, die Dynamik von Stickstoffverbindungen (speziell NH_3 , NH_4^+ , NO_2^-) in beliebigen Gewässern zu simulieren; dazu werden weitere Entwicklungsarbeiten ausgeführt.

Es stellt sich die Frage, bei welchen Konzentrationen Nitrit (NO_2^-) und Ammoniak (NH_3) kritisch sind für Salmoniden und andere Organismen. In der Literatur finden sich Indizien dafür, dass sich beide Verbindungen in wesentlich tieferen Konzentrationen als bisher angenommen negativ auswirken könnten (vergleiche dazu den Beitrag von Müller). Um die daraus hergeleiteten Grenzwerte einhalten zu können, müssten die meisten Kläranlagen an Fließgewässern eine grosszügig di-

mensionierte Nitrifikation aufweisen (vergleiche dazu den Beitrag von Gujer). Dafür wären Investitionen von wiederum mehreren hundert Millionen Franken nötig.

In Anbetracht dieses Aufwandes für technische Massnahmen scheint es unerlässlich, die Wissensbasis für die Grenzwerte kritisch zu überprüfen und mittels ergänzender Forschungsarbeiten zu verbessern. Erst dann sollten die notwendigen abwassertechnischen Massnahmen auf breiter Front ergriffen werden. Bis es so weit ist, werden mehrere Jahre vergehen. Unter den gegebenen Umständen der Unsicherheit, der hohen Investitionen (die ihrerseits mit Umweltbelastungen verbunden sind) und des Energiebedarfes der Nitrifikation scheint dies aber durchaus vertretbar. Das entbindet einen nicht davon, bei laufenden Erneuerungen die Erfordernisse der Nitrifikation eingehend zu überprüfen.

EINSICHTEN UND ABSICHTEN

Insgesamt geht es darum, die Emissionen von Stickoxiden (NO_x), Ammoniak (NH_3), Lachgas (N_2O) und Nitrat (NO_3^-) bzw. ihre Flüsse zwischen Luft, Boden und Wasser zu reduzieren. Partikulär orientierte Massnahmen können sich allerdings gesamthaft oder teilweise kontraproduktiv auswirken. Bei allen Massnahmen sind die komplexen Stoffumwandlungen in den verschiedenen Umweltbereichen und die Beziehungen zwischen diesen in Rechnung zu stellen.

Das ist heute noch nicht der Fall. Es werden auch erst systematische Massnahmen ergriffen zur Reduktion von Stickoxiden (NO_x). Den übrigen Stickstoff-Emissionen (NH_3 , N_2O , NO_3^-) wurde bis heute - teilweise wegen mangelndem Wissen - zu wenig bis keine Beachtung geschenkt. Und von einer gesamtheitlichen Stickstoff-Strategie ist man noch weit entfernt. Die Stossrichtung einer solchen Strategie ist klar: Massive Reduktion der anthropogenen Stickstoff-Emissionen durch Reduktion der Dünger- und Futtermittelverwendung, durch Optimierung der Bodennutzung und des Umganges mit Hofdüngern, durch Reduktion der Verbrennungsaktivitäten (Verkehr, Heizungen) und durch

Optimierung der Verbrennungsprozesse. Für das Ausmass der erforderlichen Emissionsreduktionen hat man sich an den natürlicherweise entstehenden Emissionen zu orientieren.

Schritte in die richtige Richtung können und sollen grundsätzlich sofort eingeleitet werden. Trotzdem ist nicht zu übersehen, dass von einer Stickstoff-Strategie nicht einfach nur ein chemisches Element betroffen ist, sondern es sind komplexe Naturphänomene, Produktionsweisen, wirtschaftliche Probleme, menschliche Verhaltensweisen

usw. Das Beispiel Stickstoff zeigt, dass wir gefordert sind, technische, natur-, sozial- und geisteswissenschaftliche Einsichten und Kenntnisse zu gewinnen und gegenseitig zu verknüpfen, um daraus die nötigen und möglichen Handlungsoptionen herzuleiten (z.B. im Blick auf eine Landwirtschaft mit umweltverträglichen Stoff- und Energieflüssen).

Ohne die dargelegte Ausweitung der Betrachtungs- und Handlungsweise wird im Umweltschutz kein nachhaltiger Erfolg resultieren. Diesem Faktum wird

die EAWAG in Zukunft Rechnung tragen und versuchen, vermehrt auch sozial- und geisteswissenschaftliche Belange in ihre Arbeit einzubeziehen.

[1] Stadelmann, F.X., "N in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen", FAC-Oktobertagung 27. Oktober 1988.

1. GRUNDLAGEN DER N-PROBLEMATIK

ARTEN UND VERHALTEN VON STICKSTOFFVERBINDUNGEN IN DER UMWELT

BERNHARD WEHRLI

EIN LEHRSTÜCK

Stickstoff in Wasser und Luft hat viele Gesichter. Sieben wichtige Oxidationsstufen des Elements kommen in der Natur vor (Tabelle 1). Im folgenden "Lehrstück" sollen diese sieben Hauptdarsteller mit ihren physikalisch-chemischen Eigenheiten vorgestellt werden. Auch die komplizierte Dramaturgie der mikrobiologischen, umweltchemischen und industriellen Prozesse wird vereinfacht skizziert. Als Kulisse dient der Stickstoffhaushalt der Schweizer Landwirtschaft, da hier die typischen Umwandlungsreaktionen und die Eingriffe der Zivilisation im Überblick sichtbar werden.

DIE KULISSE: STICKSTOFFUMSATZ IN DER LANDWIRTSCHAFT

Leider zirkuliert der Stickstoffdünger in der Landwirtschaft nicht in geschlossenen Kreisläufen. Ein Flussdiagramm für Stickstoff bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche der Schweiz ist in Fig. 1 dargestellt. Die entsprechende Bilanz basiert auf Berechnungen von Stadelmann [1]. Dieser Datensatz wurde nur leicht modifiziert. Die atmosphärische Deposition wurde an die Messungen von Zobrist [2] angepasst und die internen Stickstoffkreisläufe wurden zugunsten der Übersichtlichkeit ver-

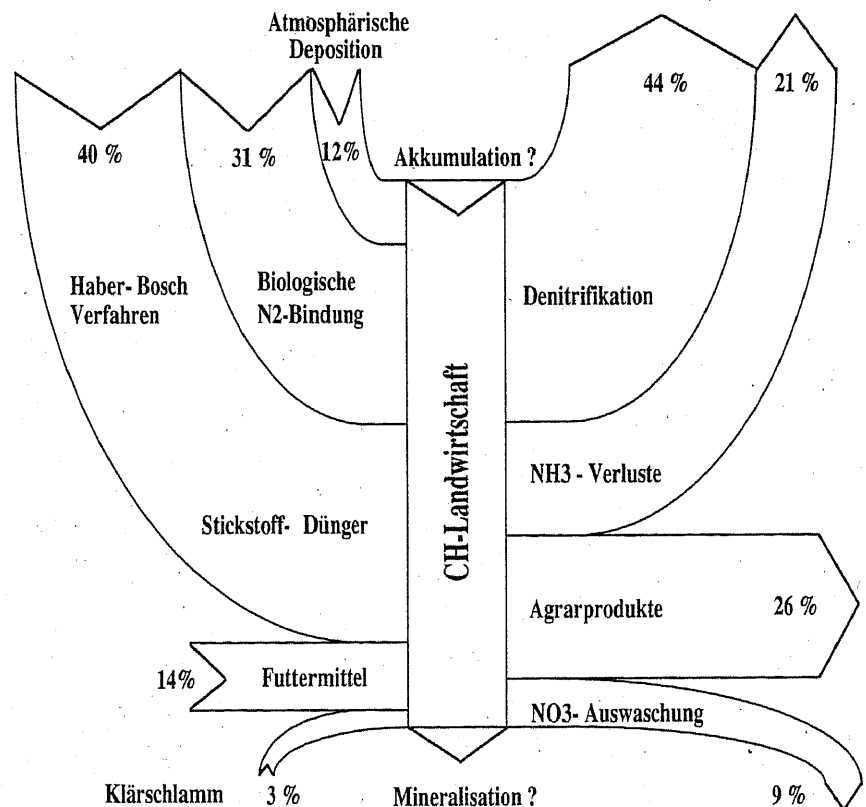
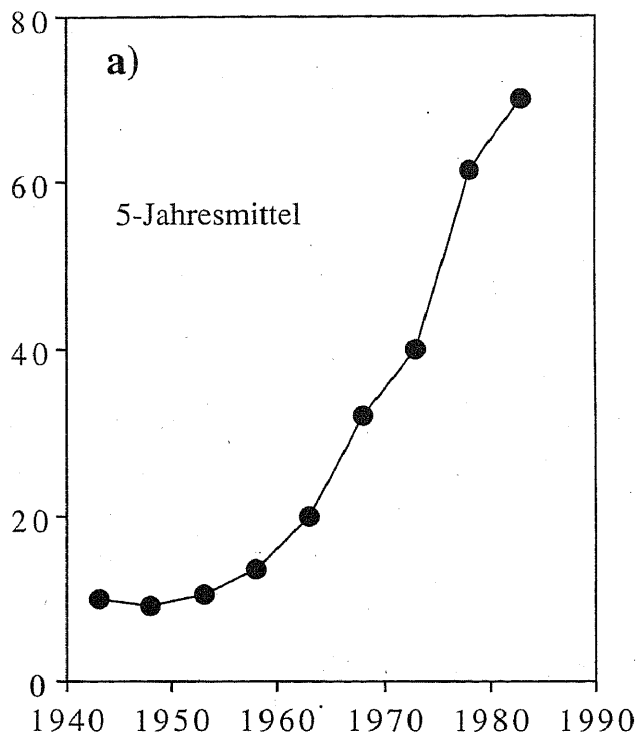


Fig. 1

Der Stickstoffhaushalt der Schweizer Landwirtschaft im Überblick.

Die Bilanz beruht auf der Annahme eines stationären Zustandes. Regional verändern sich die Stickstoffreservoirs durch Akkumulation und Mineralisierung. Die Daten beruhen zum grossen Teil auf der Arbeit von Stadelmann [1]. Interne Kreisläufe (z.B. Hofdünger) wurden weggelassen. Der Gesamtumsatz bezogen auf die landwirtschaftliche Nutzfläche der Schweiz beträgt 180 kg N pro ha und Jahr.

**Verbrauch an Stickstoffdünger
in der Schweiz**
kt N / Jahr



**Emission von N-Schadstoffen
in der Schweiz**
kt N / Jahr

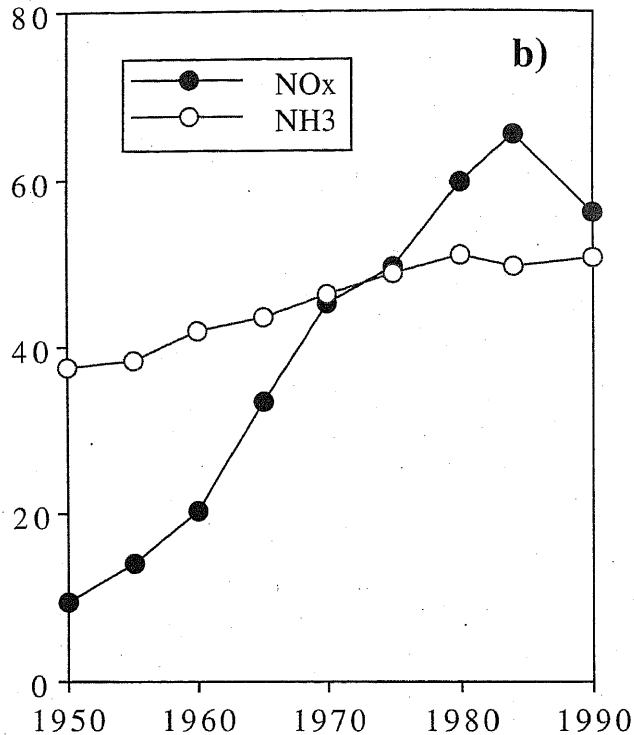


Fig. 2

Exponentielle Zunahme der Stickstoffeinträge in die Umwelt in der Schweiz.

a) Stickstoffdünger-Verbrauch nach Furrer und Stauffer, 1986 [3].

b) Stickoxid- und Ammoniak-Emission gemäss BUS, 1987, [4].

Für die NO_x -Emission ist zu etwa 70% der Verkehr verantwortlich. Der überwiegende Teil der Ammoniak-Emissionen stammt aus der Landwirtschaft (Lagern und Ausbringen des Hofdüngers).

nachlässigt. Der jährliche Stickstoffumsatz von 180 kg reinem Stickstoff pro ha landwirtschaftlicher Nutzfläche ist beträchtlich. Er macht etwa 30 kg N pro Kopf und Jahr aus. Die prozentuale Aufteilung in Fig. 1 beruht z.T. auf groben Schätzungen, dennoch fallen einige Merkmale des landwirtschaftlichen Stickstoff-Umsatzes sofort auf:

- Die Landwirtschaft steht in intensivem Austausch mit dem Stickstoffreservoir der Atmosphäre. Über 80% der Importe stammen aus der Luft. Nicht nur der Handelsdünger wird aus Luftstickstoff gewonnen, auch die Aktivität von Stickstoff fixierenden Bakterien in Wurzelknollen und die Deposition von Regen und Staub tragen zur Düngung bei.
- Beträchtliche Verluste vermindern den wirtschaftlichen Nutzen aus dem Stickstoffeintrag. Vor allem die Verflüchtigung von Ammoniak aus Hofdünger und die Denitrifikation - ein mikrobiologischer Prozess - tragen dazu bei, dass sich ein Teil des Stick-

stoffdüngers buchstäblich in Luft auflöst.

- Die Ausbeute an stickstoffhaltigen Agrarprodukten ist entsprechend gering. Bezogen auf den gesamten Eintrag verlässt nur etwa 1/4 des Stickstoffs die Landwirtschaft in Form von Fleisch, Milch, Gemüse und Getreide usw.

Eine detailliertere regionale Bilanzierung der Stickstoff-Fluxe ist in Baccinis Beitrag zu finden. Im folgenden wird versucht, ein wenig Licht auf die black -box in Figur 1 zu werfen.

DIE HAUPTDARSTELLER: STICKSTOFFVERBINDUNGEN IN WASSER UND LUFT

In Tabelle 1 sind die wichtigsten anorganischen Stickstoff-Verbindungen nach Oxidationszahl geordnet.

Drei Oxidationsstufen sind unter Umweltbedingungen sehr stabil: Die vollständig oxidierte Salpetersäure HNO_3 , das Stickstoffmolekül mit seiner extrem stabilen Dreifachbindung ($N \equiv N$)

und die reduzierte Verbindung Ammoniak, NH_3 . In Gewässern und im Boden spielen die entsprechenden Ionen Nitrat, NO_3^- , und Ammonium, NH_4^+ , eine dominante Rolle. Neben diesen bekannten Oxidations-Stufen (V für HNO_3 , 0 für N_2 und -III für NH_3) treten bei Umwandlungsreaktionen verschiedene Zwischenprodukte auf, die leicht verwechselt werden: Die beiden reaktiven Stickoxid-Gase NO und NO_2 werden häufig gemeinsam als NO_x bezeichnet. Sie entstehen vor allem bei Verbrennungsprozessen durch Oxidation von Luftstickstoff mit Sauerstoff. Das Lachgas N_2O dagegen wird als Nebenprodukt bei mikrobiologischen Vorgängen freigesetzt. Dieses unreaktive Gas wird in der unteren Atmosphäre nicht abgebaut, erst in der Stratosphäre katalysiert es die Zerstörung der Ozonschicht. Im Gegensatz zu diesen atmosphärischen Problemstoffen (NO , NO_2 und N_2O) führt das Fischgift Nitrit (das Ion NO_2^-) in Gewässern zu oekologischen Problemen. Auch das Nitrit ist

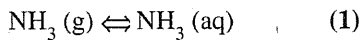
ein Zwischenprodukt von mikrobiologischen Transformationen, v.a. bei der Nitrifikation.

EIGENHEITEN DER STICKSTOFFVERBINDUNGEN

Chemische Gleichgewichte wie die Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase, Säure-Base Reaktionen oder die Adsorption an Partikel bestimmen das Umweltverhalten von Stoffen.

Die "persönlichen Merkmale" unserer Hauptdarsteller lassen sich deshalb am besten mit thermodynamischen Gleichgewichtskonstanten darstellen.

Die *Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase* von Ammoniak z.B. gehorcht der einfachen chemischen Gleichung



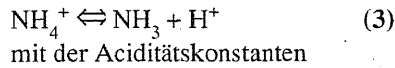
mit dem sogenannten Henry-Gleichgewicht

$$K_{\text{H}} = \frac{[\text{NH}_3(\text{aq})]}{p\text{NH}_3} = 58 \text{ M atm}^{-1} \quad (2)$$

wobei (g) für gasförmigen Ammoniak und (aq) für NH_3 in wässriger Lösung steht, [] bezeichnet die gelöste molare Konzentration und p steht für den Partialdruck in atm von Ammoniakgas. Die Henry-Konstante, K_{H} , für NH_3 ist sehr gross: Eine Gasmischung mit 1% Ammoniak im Gleichgewicht mit Wasser führt zu einer recht konzentrierten Lösung von 0.58 M Ammoniak. Im Vergleich mit anderen Stickstoffverbindungen in Tabelle 1. weisen Salpetersäure und Ammoniak mit Abstand die grössten Henry-Konstanten

auf. Es ist also nicht erstaunlich, dass diese zwei Verbindungen in der Wasserphase die Hauptrollen spielen.

Das Verhalten von Stoffen in der aquatischen Umwelt wird u.a. von *Säure-Base Gleichgewichten* bestimmt. Die einfachste Säure-Base Reaktion für Ammonium und Ammoniak in wässriger Lösung lautet:

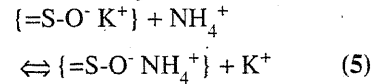


$$K = \frac{[\text{NH}_4^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}^+]} = 10^{-9.3} \quad (4)$$

Gemäss Gleichung (4) gibt der pK-Wert (= -log K) an, bei welchem pH-Wert (= -log $[\text{H}^+]$) gleiche Konzentrationen von Ammonium und Ammoniak gelöst sind: Bei pH = 9.3 wird $[\text{NH}_4^+] = [\text{NH}_3]$. Da für Fische nur gelöstes NH_3 toxisch wirkt, treten kritische Situationen vor allem bei hohen pH-Werten auf. Die freie Protonenkonzentration, $[\text{H}^+]$, wird damit zur wichtigen Einflussgrösse für die Ammoniak-Toxizität: Bei pH = 7.3 z.B. liegt nur 1% des totalen Ammoniums als NH_3 vor. In analoger Weise spielt die salpetrige Säure, HNO_2 , nur unter sauren Bedingungen eine wesentliche Rolle (pK = 3.3). Oberhalb von pH 5.3 macht das Nitrit (NO_2^-) mehr als 99% aus. Die starke Salpetersäure (pK ~ -1) dissoziiert in natürlichen Gewässern vollständig zu Nitrat und H^+ .

Die Mobilität von gelösten Stoffen in Böden wird durch *Adsorptionsreaktionen* entscheidend beeinflusst. Die Tonmineralien weisen in ihrer Schicht-

struktur negative Oberflächenladungen auf, die normalerweise durch Ionen wie Na^+ , K^+ , Mg^{2+} usw. neutralisiert werden. Das NH_4^+ steht mit solchen adsorbierten Kationen in einem Ionenaustausch-Gleichgewicht, z.B.



Hier bezeichnet S-O^- eine negativ geladene Oberflächengruppe und die Klammern { } deuten einen von elektrostatischen Kräften bestimmten Oberflächenkomplex an. Weil das Nitrat-Ion negativ geladen ist, adsorbiert es, nicht an Tonmineralien im Boden und wird im Gegensatz zum Ammonium-Ion sehr leicht ausgewaschen.

DIE CHOREOGRAPHIE DER TRANSFORMATIONSPROZESSE

Der Stickstoffkreislauf mit den verschiedenen Oxidationszuständen wird in der Natur von Mikroorganismen in Bewegung gehalten. Bakterien katalysieren mit ihren Enzymsystemen die chronisch langsamen Redoxreaktionen von Stickstoff und nutzen die dabei freiwerdende Energie. Die Zivilisation hat in den letzten 40 Jahren massiv in diese ausbalancierte Choreographie eingegriffen. Die Figuren 2 a und b zeigen, dass sowohl der N-Düngerverbrauch wie auch die NO_x -Emissionen in der Schweiz um ca. einen Faktor 7 zugenommen haben. Die etwa 70'000 Tonnen Stickstoffdünger werden in der Landwirtschaft gezielt eingesetzt, um die Pflanzenerträge zu steigern. Dieselbe Menge an Stickstoffdünger wird durch

Tab. 1
Stickstoff-Verbindungen in der Umwelt

Name	Formel	OZ ¹	K_{H}^2	pK ³	P r o z e s s e ⁴			
					Mikrobiologie		Industrie	
Salpetersäure / Nitrat	$\text{HNO}_3 / \text{NO}_3^-$	V	$3 \cdot 10^6$	~-1	▼	●		▼
Stickstoffdioxid	NO_2	IV	Reaktion.					○
Salpetrige Säure / Nitrit	$\text{HNO}_2 / \text{NO}_2^-$	III		3.3	○	○		
Stickstoffmonoxid	NO	II	0.002		Min	Nit	Den	Fix
Distickstoffoxid=Lachgas	N_2O	I	0.025		○	○		HB
(molekularer) Stickstoff	N_2	0	0.0006				▼	●
Ammoniak / Ammonium	$\text{NH}_3 / \text{NH}_4^+$	-III	58	9.3	▼	●	▼	▼
Org. N, (z.B. Glycin)	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$			9.6	●			

1) OZ = Oxidationszahl; 2) K_{H} = Henry Konstante (M / atm); 3) pK-Wert = -log Aciditätskonstante

4) ● Ausgangsstoff, ▼ Endprodukt, ○ wichtiges Zwischenprodukt; Min = Mineralisation, Nit = Nitrifikation,

Den = Denitrifizierung, Fix = Stickstoff-Fixierung, HB = Haber-Bosch Verfahren, Ver = Verkehr und Verbrennung

Nitrat Sickerverluste

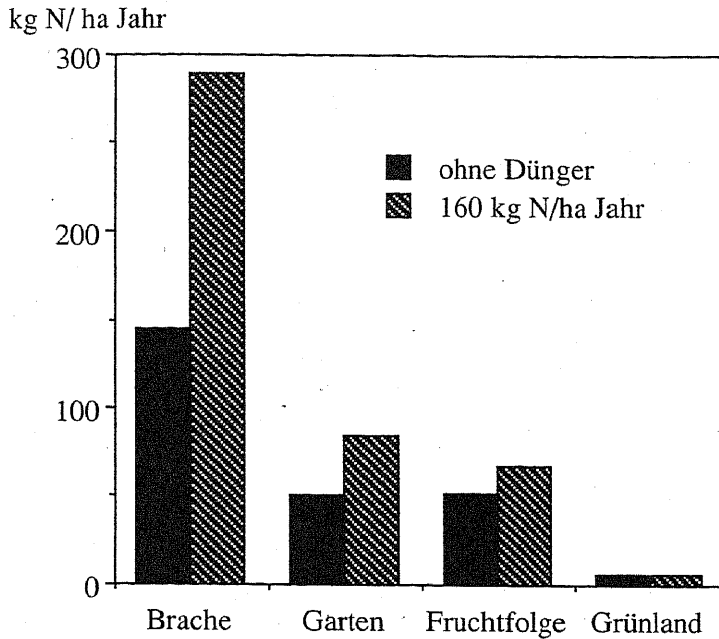
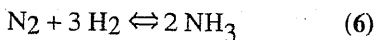


Fig. 3 Einfluss der Bodenbearbeitung und des Düngermiteinsatzes auf die Nitratauswaschung. Nach Stadelmann [1]

den Strassenverkehr unfreiwillig in Form von Stickoxiden produziert. Beide Dünger-Quellen haben den Stickstoffeintrag in die Umwelt drastisch ansteigen lassen.

Die Handelsdünger wird durchwegs nach dem **Haber-Bosch Verfahren** produziert. Die entsprechende Reduktion des Stickstoffmoleküls mit Wasserstoff



gehört zu den am besten studierten chemischen Prozessen überhaupt. Der Wasserstoff wird heute meist aus Erdgas und Wasserdampf gewonnen, während N₂ aus flüssiger Luft destilliert wird [5]. Die verantwortlichen Chemie-Ingenieure stehen vor einem Dilemma: Luftstickstoff reagiert nur bei hohen Temperaturen genügend schnell mit Wasserstoff. Mit zunehmender Temperatur sinkt aber die Ausbeute an Ammoniak. Um den Prozess trotzdem wirtschaftlich durchzuführen, wird bei hohen Drücken von 100 - 1000 atm und Temperaturen von ca. 500 °C gearbeitet. Dies bedingt einen hohen Energieverbrauch, der etwa 2 l Heizöl pro kg umgesetzten Stickstoff entspricht. In der Produktionsrangliste der anorganischen Rohstoffe steht Ammoniak heute in den USA mit 17 Mio. t pro Jahr auf Platz 5. Weltweit sind die Produktionskapazität

für Ammoniak zwischen 1970 und 1984 von 60 auf 120 Mio. t verdoppelt worden [5].

Stickstoff fixierende Bakterien in Böden kommen ohne Hochdrucköfen aus. Sie führen die Reduktion von Luftstickstoff bei 15° C und Normaldruck durch. Wie Fig. 1 zeigt, leisten diese Bakterien einen wichtigen Beitrag zum Stickstoffhaushalt des Bodens. Die Abschätzung ihrer Rolle im globalen N-Kreislauf ist schwierig. Vieles deutet jedoch darauf hin [6,7], dass die Mikroorganismen von der Düngemittel-Industrie aus ihrer Primaballerina-Rolle im Stickstoff-Ballet verdrängt worden sind. Weltweit wird heute ebensoviel Stickstoff nach dem Haber-Bosch Verfahren und durch NO_x-Emission in Verbrennungsprozessen fixiert wie durch Bodenbakterien (Tab. 2):

Tabelle 2 Abschätzung der globale Stickstoff-Fixierung [Daten aus 5-7]

Verfahren	Mio t
mikrobielle N-Fixierung	100-200
Haber-Bosch Verfahren (1984)	120
NO _x aus Verbrennungsprozessen	25

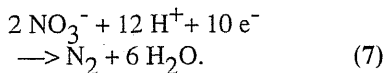
Wie ein Blick in Fig. 1 zeigt, liegt auch in der Schweiz der Kunstdünger-

Eintrag in die Landwirtschaft in derselben Grössenordnung wie die Aktivität der Stickstoff fixierenden Bakterien.

Dieser massive Eingriff in den Stickstoffkreislauf hat heute messbare Konsequenzen: Erhöhte Stickstoff-Frachten in den Gewässern, hohe Ammonium- und Salpetersäurekonzentrationen in Regen und Nebel und Hinweise auf eine Zunahme der Lachgaskonzentration in der Atmosphäre (vergl. die Beiträge von Zobrist, Stumm und Kerr).

Zusätzlich zum Eintrag an Kunstdünger werden Kulturpflanzen auch indirekt durch die **atmosphärische Deposition** von Stickstoff-Verbindungen aus der Luft gedüngt. Wie die Figur 2b zeigt, werden in der Schweiz rund 50'000 t N pro Jahr in Form von Ammoniak und etwa 70 000 t in Form von NO_x emittiert. Der Strassenverkehr mit seinen Stickoxid-Emissionen wirkt zusätzlich zum Haber-Bosch Prozess wie eine diffuse Düngemittelfabrik. Die Stickoxide werden in der Atmosphäre zu Salpetersäure oxidiert, welche direkt zum sauren Regen und Nebel führt. Salpetersäure trägt zwar zur Bodenversauerung bei, Pflanzen geben jedoch über ihre Wurzeln ein Basen-Equivalent (z.B. HCO₃⁻) ab, wenn sie ein NO₃⁻-Ion aufnehmen. Die Ammoniak-Emissionen werden zum grössten Teil in der Landwirtschaft beim Lagerin und Ausbringen des Hofdüngers verursacht. Bei der Beurteilung der NH₃-Emissionen stand früher vor allem der ökonomische Aspekt der Düngerverluste im Vordergrund. Heute hat man auch ihre umweltchemische Tragweite erkannt: Der Ammoniak spielt in der wässrigen Atmosphärenchemie eine Schlüsselrolle, indem er die Wasserlöslichkeit von Schwefeldioxid erhöht und somit die Oxidation von SO₂ zu Schwefelsäure beschleunigt. Die Deposition von Ammonium führt ferner über zwei Wege zu zusätzlicher Bodenversauerung: Bei der Aufnahme von NH₄⁺ geben die Pflanzen ein Proton (H⁺) ab und bei der Oxidation zu Nitrat werden gar zwei Protonen freigesetzt. Die diffuse Düngung von Waldökosystemen durch Salpetersäure und Ammonium hat in Mitteleuropa und Skandinavien vielleicht eine kritische Grenze bereits überschritten: Die Arbeiten von Likens et al. [8] haben gezeigt, dass ein Waldökosystem eine Stickstoffzufuhr

von 5 - 10 kg N pro ha und Jahr erträgt. Heute werden N-Depositionsraten von über 50 kg N pro ha und Jahr gemessen [9]. Wir wissen nicht, ob solche Stickstoff-Einträge für unsere Wälder schädlich sind, weil es schwierig ist, die gasförmigen N-Emissionen von Ökosystemen zu quantifizieren. Wie Fig. 1 zeigt, kann die **Denitrifikation** als "Selbstreinigungsprozess" zu substantiellen Stickstoff-Verlusten an die Atmosphäre führen. Diese Reaktion lässt sich formulieren als



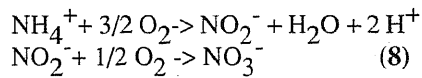
Mikroorganismen sind unter Sauerstoff-armen Bedingungen in der Lage, das Nitrat als Oxidationsmittel zu nutzen. Mit Hilfe von Reduktionsmitteln (Elektronenspendern) wie z.B. toter Biomasse wird dabei Nitrat zu molekularem Stickstoff reduziert.

Höhener [10] hat den Stickstoffhaushalt des Sempachersees im Detail untersucht. Die mittlere Nitratkonzentration in den Zuflüssen von 5.1 mg N l⁻¹ kontrastiert mit dem Jahresmittel im Abfluss von 0.67 mg N l⁻¹. Mit seiner Arbeit konnte Höhener zeigen, dass die Denitrifikation für den Unterschied verantwortlich ist, und dass eine lange Aufenthaltszeit des Wassers in Seen die Effizienz der Nitratreduktion begünstigt. Schwedische Studien [11] empfehlen deshalb das Anlegen von Feuchtgebieten, um die N-Fracht in die Nordsee zu vermindern. In Deutschland wird dagegen der Bau von denitrifizierenden Stufen in Kläranlagen diskutiert (vergl. den Beitrag von Schweizer).

Leider läuft die Denitrifizierung über verschiedene problematische Zwischenprodukte wie Nitrit, Stickoxide und Lachgas. Aus einer globalen Perspektive beunruhigt der hohe Anteil von Lachgas als Nebenprodukt. Focht [12] weist nach, dass Lachgas sogar zum Hauptprodukt der Denitrifikation wird, wenn der Prozess in einem sauren Boden unterhalb pH 5.5 abläuft. Stadelmann schätzt in seiner Stickstoffbilanz [1], dass durch die Denitrifikation in der Landwirtschaft etwa 20% als N₂O und ca. 80% als N₂ freigesetzt werden.

Die Stickstoffverluste der Landwirtschaft durch Auswaschung sind das Resultat von zwei Prozessen - der Nitrifizierung von Ammonium und der Mi-

neralisation von organischem Stickstoff. Das Problem unerwünschter Zwischenprodukte wird bei der **Nitrifizierung** oft akut. Diese Oxidation von Ammonium mit gelöstem Sauerstoff verläuft in zwei Schritten:



Den erste Schritt zum Nitrit führen Nitrosomas-Bakterien durch. Anschliessend wird das Nitrit von Nitrobacter vollständig oxidiert. Der Prozess ist in Böden nicht erwünscht, denn er setzt zwei Protonen frei und verwandelt an Tonmineralien adsorbierendes Ammonium in mobiles Nitrat. In Gewässern wird durch die Nitrifizierung Ammonium, das mit toxischem Ammoniak im Gleichgewicht steht, eliminiert. Geben Kläranlagen jedoch hohe Ammoniumfrachten an ein Fließgewässer ab, so kann sich auch das Fischgift Nitrit leicht zu toxischen Konzentrationen aufbauen. (Vergl. die Beiträge von Berg, Reichert, Müller und Gujer).

Die Bedeutung der **Mineralisation** für einen regionalen Stickstoffhaushalt wird sichtbar, wenn wir das Stickstoffreservoir in landwirtschaftlichen Böden von etwa 10'000 kg N ha⁻¹ mit dem jährlichen Umsatz von etwa 180 kg N/ha und Jahr vergleichen: Nur etwa 2% des im Boden fixierten Stickstoffs wird im Mittel pro Jahr umgesetzt. Figur 3 veranschaulicht den Einfluss der Bodenbearbeitung auf die Nitratverluste. Im Brachland wird mit hoher Rate organisch gebundener Stickstoff mineralisiert und nitrifiziert. Versuche in England haben gezeigt, dass sehr hohe Nitrat-Verluste im gepflügten Brachland über Jahrzehnte hinweg beobachtbar sind [13], da der Stickstoff-Pool des Bodens ja nur mit einigen Prozent pro Jahr verarmt. Ein hoher Dünger-Eintrag ins Brachland wird praktisch quantitativ ausgewaschen. Andererseits sind im Grünland Denitrifikationsprozesse und Stickstoffbarrieren aktiv, in welchen Stickstoff in einem organischen N-Pool akkumuliert wird. Dadurch wird selbst bei hohem Düngereintrag eine Nitrat-auswaschung verhindert - solange das Land nicht gepflügt wird...

FINALE

Aus der Stickstoffbilanz für die Schweizer Landwirtschaft (Fig. 1) lässt

sich leicht abschätzen, welche Stickstoff-Nebenprodukte bei der Erzeugung eines Agrarprodukts wie z.B. Schweineschnitzel wegen den grossen Verlustquellen anfallen (Tabelle 3).

Tabelle 3
Nebenprodukte pro g N in Agrarprodukt

Stoff	Verlustquelle	g N / g N in Agrarprodukten
N ₂	Denitrifikation	1,3
N ₂ O	Denitrifikation	0,35
NH ₃	Hofdünger	0,8
NO ₃ ⁻	Auswaschung	0,35
	TOTAL	2,8

(Die Zahlen sind grobe Schätzungen[1])

Pro Gramm konsumierten Stickstoff, entstehen etwa 0.35 g N als Lachgas welches die Ozonschicht in der Stratosphäre bedroht, 0.8 g N düngen als Ammoniak die Wälder und versauern durch die Nitrifikation die Böden, 0.35 g belasten als Nitrat Grundwasser und Nordsee und 1.3 g verschwinden im grossen Stickstoffreservoir der Atmosphäre. Mit enormem Energieaufwand wird danach versucht, via Haber-Bosch Prozess den verlorenen Stickstoff wieder zu ersetzen. Versuche, die riesigen N-Verluste einzudämmen, scheinen vor diesem Hintergrund nicht nur ökologisch notwendig, sondern auch wirtschaftlich erfolgsversprechend. Wenn es uns gelingt, die exponentiellen Wachstumskurven beim Düngemittelverbrauch und bei den Stickoxidemissionen in Fig 2 a und 2b "umzubiegen", dann lösen wir mehrere der umweltchemische Stickstoffprobleme auf's mal.

- [1] Stadelmann, F. X., 1988. N in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen. Bericht FAC- Oktobertagung. Liebefeld.
- [2] Zobrist, J., 1983. Die Belastung der Gewässer mit Schadstoffen aus Abwässern und Niederschlägen. Gas-Wasser-Abwasser 63, 123.
- [3] Furrer, O. J. und Stauffer, W., 1986. Stickstoff in der Landwirtschaft. Gas-Wasser-Abwasser 66, 460.
- [4] BUS, 1987. Vom Menschen verur-

sachte Schadstoff-Emissionen in der Schweiz 1950-2010. Schriftenreihe Umweltschutz No. 76. Bern. (mit Nachtrag 1988).

- [5] Büchner, W. et al. 1986. Industrielle anorganische Chemie. VCH. Weinheim. p. 31-48.
- [6] Söderlund, R., und Svensson, B.H., 1976. The global nitrogen cycle. In: Svensson, R. und Söderlund, B.H. (Eds.) Nitrogen, Phosphorus and Sulphur - Global Cycles. SCOPE Report 7. Stockholm p. 23-73.

- [7] Rosswall, T., 1981. The biogeochemical nitrogen cycle. In: Likens, G. E., (Ed.) Some Perspectives on the Major Biogeochemical Cycles. SCOPE Report 17. Wiley, New York..
- [8] Likens, G. E., et al. 1977. Biogeochemistry of a Forested Ecosystem. Springer, New York
- [9] Hertz, J. : Siehe Baccini [7]
- [10] Höhener, P. 1990. Der Stickstoffhaushalt von Seen, illustriert am Beispiel des Sempachersees.

Diss. ETH Nr. 9157.

- [11] Fleischer, S., 1990. Wetlands - a nitrogen sink. Acid/Enviro. Magazine. No. 9. 26
- [12] Focht, D. D., 1974. The effect of temperature, pH and aeration on the production of nitrous oxide and gaseous nitrogen - a zero-order kinetic model. Soil Sci. 118, 173-179.
- [13] Addiscott, T., 1988. Farmers, fertilizers and the nitrate flood. New Scientist. No. 8. 50-54.

STICKSTOFFHAUSHALT EINER MITTELLANDREGION: DARSTELLUNG DER QUELLEN, PROZESSE, FLÜSSE UND SENKEN

PETER BACCINI

1. EINLEITUNG

Schweizer Mittellandregionen zeigen folgende durchschnittliche Flächenaufteilung für die Bodennutzung: 55 % Landwirtschaft, 30% Forstwirtschaft, 12% Siedlungsfläche. Der Rest(3%) ist unproduktive Fläche, Oberflächengewässer eingeschlossen. Die Bevölkerungsdichte liegt nahe bei 400 Einwohnern pro km². Mit Hilfe heute vorhan-

dener Kenntnisse über geogene und anthropogene Stoffwechselprozesse soll für eine solche Region (Gesamtfläche 2500 km², 1 Million Einwohner) der jährliche Stickstoffhaushalt abgeschätzt werden. Die dafür verwendeten Daten stammen einerseits aus Regionalstudien [1,2], andererseits aus nationalen Bilanzen [3,4].

2. STICKSTOFF IM REGIONALEN WASSER- UND LUFTHAUSHALT

Der jährliche Wasser- und Stickstoffhaushalt der ausgewählten Mittellandregion wird für einen ersten Überblick mit fünf Prozessen (Planetare Grenzschicht der Atmosphäre, Boden, Oberflächenwasser, Anthroposphäre, Grundwasser) beschrieben (Fig.1 und 2). Für beide Stoffe gilt, dass der quantitativ gewichtigste Fluss über

Fig. 1 Regionaler Wasserhaushalt

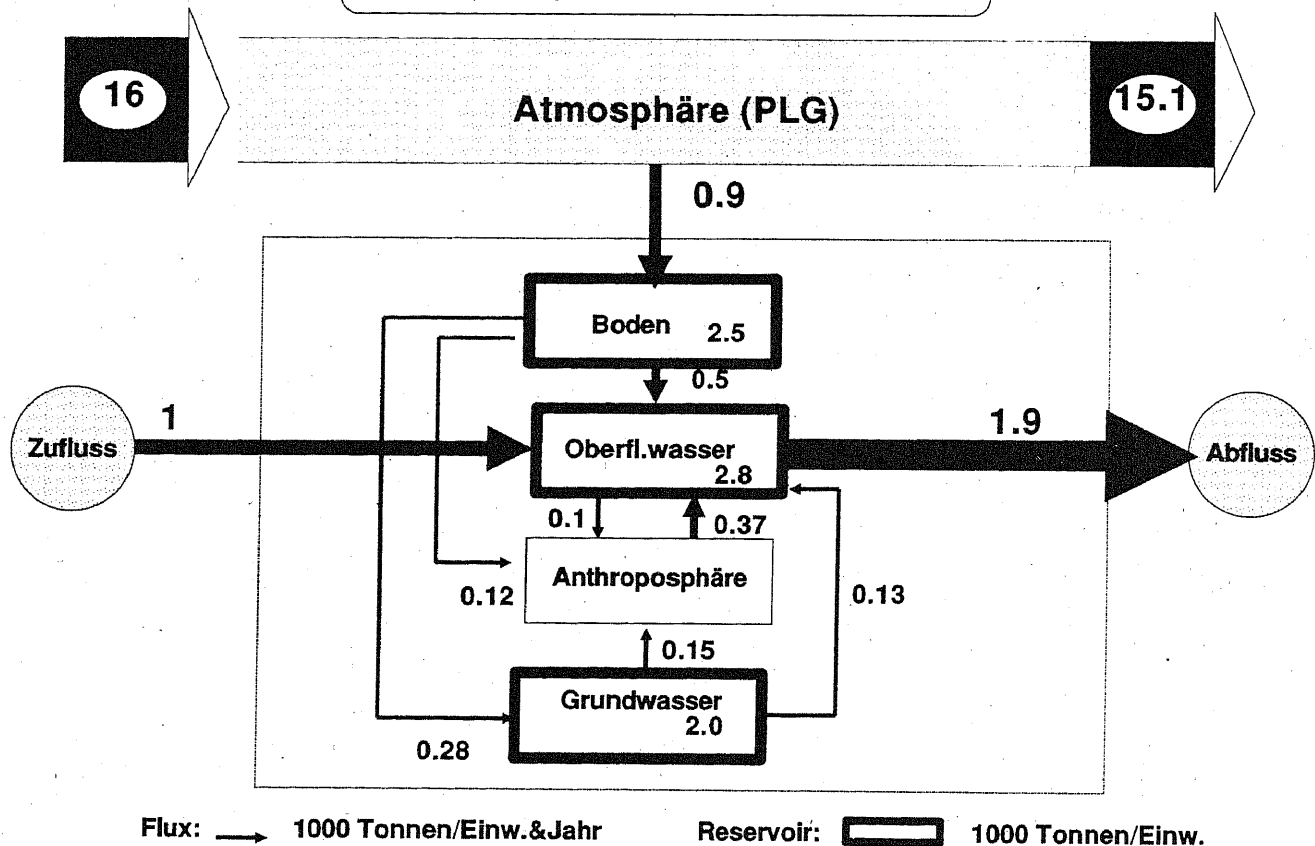
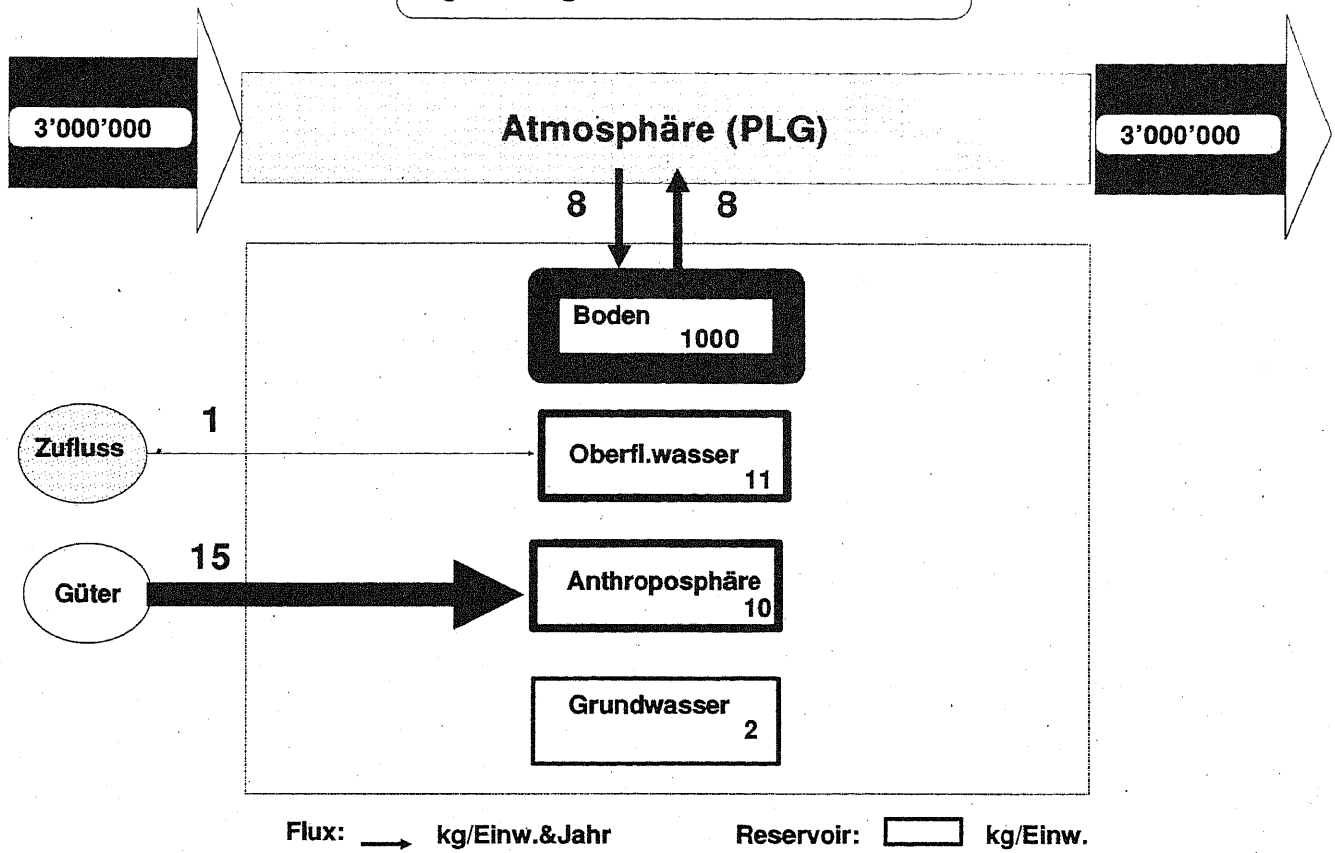


Fig.2 Regionale Stickstoffflüsse



die etwa 500m dicke planetare Grenzschicht (PLG) führt.

Ungefähr die Hälfte des jährlich eingeführten Wassers (Niederschlag minus Evaporation) stammt aus den Niederschlägen, die zweite Hälfte aus den zufließenden Oberflächengewässern (Fig.1). Der Bedarf der Anthroposphäre beläuft sich auf 0.37 Einheiten. Der Verdünnungsfaktor des abfließenden Oberflächengewässers für die anthropogenen Abwässer ist somit nur 5. Die Prozesse „Boden“, „Oberflächenwasser“ (ein See ist hier eingeschlossen) und „Grundwasser“ besitzen ähnliche Wasserreservoirs, nämlich 2 bis 3 Einheiten. Das Grundwasser besitzt eine mittlere Aufenthaltszeit von 7 Jahren. Allgemein kann gesagt werden, dass die regionsinternen geogenen Wasserflüsse grösser sind als die anthropogenen.

Im Vergleich zum Wasser zeigt Stickstoff ein anderes und auch sehr lückenhaftes Bild (Fig.2). Der durch die Vegetationsschicht direkt assimilierte molekulare Stickstoff erzeugt einen jährlichen Flux (8 Einheiten), der fünf bis sechs Größenordnungen tiefer liegt als jener der planetaren Grenzschicht (PLG). Es wird angenommen, dass die

Umsetzungsprozesse im Boden zu einem der Assimilation ähnlichen Rückfluss in die PLG, und zwar primär in Form von N_2 und N_2O , führen. Damit ist der jährliche geogene Nettoflux zwischen PLG und Boden praktisch gleich Null. Diese Annahme ist zwar experimentell noch ungenügend abgestützt [3], für die folgende Abschätzung jedoch ausreichend. Der quantitativ wichtigste Stickstoffinput (15 Einheiten) ist anthropogen, erfolgt hauptsächlich in den Gütern Dünger, Futtermittel und Nahrungsmittel (13 Einheiten), und führt zuerst in die Anthroposphäre. Der geogene Beitrag aus den eingeführten Oberflächengewässern ist um eine Zehnerpotenz kleiner, wobei angenommen wird, dass die flussaufwärts gelegene Region keinen anthropogenen Stickstoff im Fliessgewässer exportiert. Das dominante regionsinterne Stickstoffreservoir steckt im Boden, welcher nahezu zwei Zehnerpotenzen mehr Stickstoff enthält als die Gewässer und die Anthroposphäre. Zu beantworten ist somit die Frage, wie der anthropogen bedingte Input durch den Prozess Anthroposphäre wieder auf die benachbarten Prozesse verteilt wird.

3. STICKSTOFFFLÜSSE DER ANTHROPOSPHÄRE

Der quantitativ wichtigste Stickstoffflux ist bedingt durch die Aktivität „Ernähren“ [2] und läuft über drei Hauptprozesse (Fig.3). Der Bruttoinput im ersten Prozess „Landwirtschaft“ beträgt 18 Einheiten, davon sind etwa 5 Einheiten aus dem Recycling. Nur ca. 20% des anfänglich eingeführten Stickstoffs, nämlich 3.7 Einheiten, gelangen schliesslich in den Nahrungsmitteln zum Zielprozess Konsum. Somit hängt die Rückführung des Stickstoffes in die Umwelt, respektiv in die Prozesse der Aktivität „Ernähren“ primär davon ab, wie mit den Nebenprodukten „Landwirtschaftlicher Abfall“ (z.B. Hofdünger) und „Verarbeitungsabfälle“, gesamthaft also 80%, umgegangen wird.

Durch die Verbrennung von fossilen und erneuerbaren Brennstoffen wird die Anthroposphäre auch zur Quelle von oxidierten Stickstoffformen, welche in Abgasen in die Atmosphäre zurückgeführt werden [2]. In Fig.4 (links, Tabelle) werden diese Flüsse zu jenen aus der Landwirtschaft und der Kehrichtverbrennung addiert und mit mittleren De-

positionsabschätzungen in die landwirtschaftlichen und forstwirtschaftlichen Systeme verglichen. Daraus ergibt sich ein Export in die Nachbarregion via Atmosphäre von ca. 10 Einheiten, d.h. ca. die Hälfte der aus der Anthroposphäre stammenden Abgase. In erster Näherung werden somit die anthropogenen Stickstoff-Verluste aus der landwirtschaftlichen Produktion durch die Gesamtdosition an N-Formen wieder kompensiert. Daraus resultiert ein Nettoinput in den Prozess Boden von 9 Einheiten (Fig.4). Geht man von der Annahme aus, dass der Boden über mehrere Jahre hinweg in gleicher Art bewirtschaftet wird und sein mittlerer Humusgehalt sich nicht verändert, so kann dieser jährliche Nettoimport nicht gespeichert werden und wird an die Gewässer weitergegeben. Ein zusätzlicher Flux in die Gewässer stammt aus den Kläranlagen, nämlich 3 Einheiten. Somit stammen für diese Region etwa drei Viertel der gesamten anthropogenen N-Zufuhr in die Gewässer aus dem Prozess Boden.

4. EINE STICKSTOFFBILANZ FÜR DIE GEWÄSSER

Geht man von der Annahme aus, dass sich der in die Gewässer eingeführte Stickstoff (hauptsächlich als Nitrat) in erster Näherung wie ein konservativer Parameter verhält, d.h. sich gleich wie das Wasser verteilt (siehe Fig.1), so gelangen von den 13 eingeführten Einheiten 2 ins Grundwasser und 11 werden via Oberflächengewässer exportiert (Fig.4). Daraus resultiert eine mittlere N-Konzentrationserhöhung im Oberflächenwasser von 5 mg/l, nämlich von 1 mg/l im Zufluss auf 6 mg/l im Abfluss. Ein solcher Konzentrationsanstieg wird in solchen Regionen tatsächlich beobachtet [1]. In der Verordnung über Abwassereinleitungen setzt man ein Qualitätsziel von maximal 6mg/l N-NO₃ (wobei 5.65 mg/l N-NO₃ = 25 mg/l NO₂ aus Kol. I der Verordnung). Weil die Zuflüsse in den meisten Fällen bereits anthropogen belastet sind, werden die Grenzwerte deutlich überschritten. Das Grundwasser mit längerer Aufenthaltszeit wird zu einer regionalen Stickstoffsénke. Unter der Annahme einer homogenen Verteilung, was in der Realität sicher nicht der Fall

ist, würde die N-Konzentration im vorliegenden Fall jährlich um 1 mg/l steigen. Tatsächlich zeigen mehrjährige Beobachtungen in Schweizer Oberflächengewässern eine immer noch zunehmende Stickstoffkonzentration (siehe Beitrag von J. Zobrist et al. in dieser Ausgabe). Auch die jüngste Erhebung über die Entwicklung der Trinkwasserqualität in der Schweiz [5] bestätigt diesen Trend, nämlich eine Erhöhung von 3 mg/l auf 4mg/l N-NO₃ innert 25 Jahren. Mit anderen Worten: Die beobachteten N-Konzentrationsveränderungen in den Mittellandgewässern sind nicht sporadisch auftretende lokale Belastungsereignisse, sondern eine logische Folge des regionalen Stickstoffhaushaltes, welcher sich grossräumig auswirkt.

Die Stoffflussanalyse zeigt aber auch die grosse Bedeutung des Stickstoffreservoirs im Boden. Analytisch nicht feststellbare kleine Aenderungen des Reservoirs (z.B. 1% von 1000 Einheiten im Jahr) können den saisonalen oder jährlichen N-Flux ins Gewässer drastisch ändern (z.B. verdoppeln oder auch vier- bis fünfmal verkleinern). Solche

geringe Gehaltsänderungen sind möglich durch Aenderung der Vegetationsdecke (z.B. Art der Bewirtschaftung) oder durch klimatische Schwankungen (höhere Temperaturen und damit erhöhte mikrobielle Aktivität im Boden). Man kann aus dieser Abschätzung auch folgern, dass das Gewässer der beste Indikator für den regionalen Stickstoffhaushalt darstellt.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND SCHLUSS FOLGERUNGEN

In Fig. 5 werden einige Lücken des in Fig. 2 vorgestellten Stoffflussdiagrammes ausgefüllt, und zwar mit Hilfe der in Fig. 3 und 4 vorgestellten Abschätzungen. Das Bild des regionalen Stickstoffhaushaltes lässt folgende Schlussfolgerungen zu:

- 1) In dicht besiedelten Mittellandregionen liegt der anthropogene N-Flux (oxidierte und reduzierte Formen) um ein Mehrfaches höher als der geogene.
- 2) Der erhöhte anthropogene N-Flux vermindert weder die regionalen noch die globalen N-Reservoirsignifikant. Die **ökologisch bedenkliche** Entwicklung liegt in der Art der Rück-

Fig.3 Stickstoffflux in der Aktivität "ERNÄHREN"

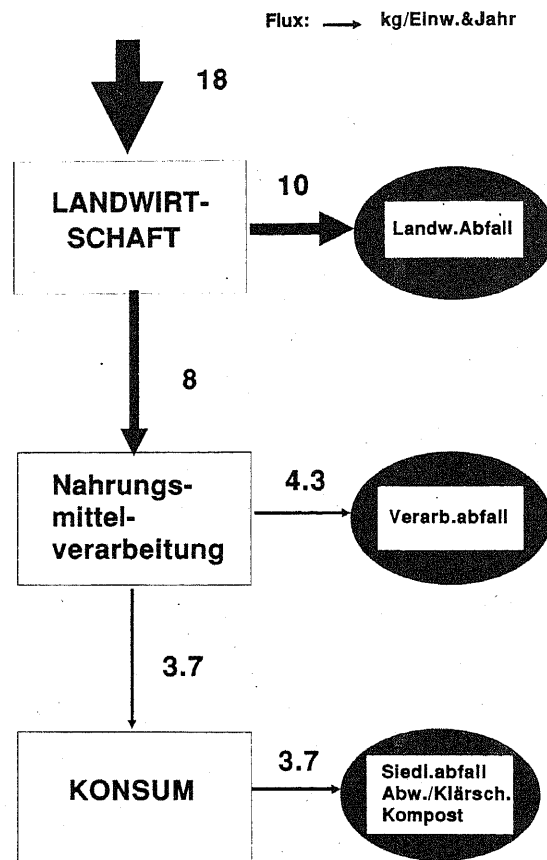


Fig.4 Anthropogener N-Austausch mit der Atmosphäre und regionaler Stickstoffhaushalt der Gewässer

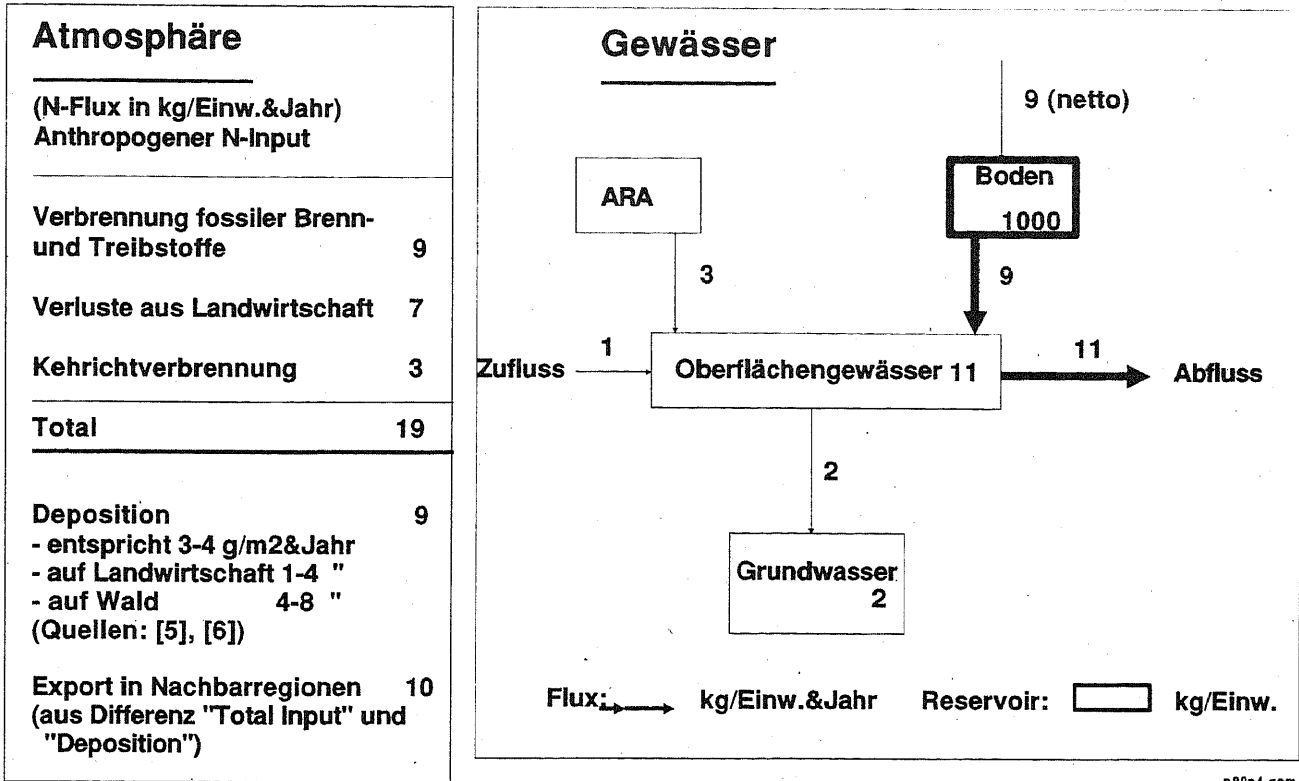
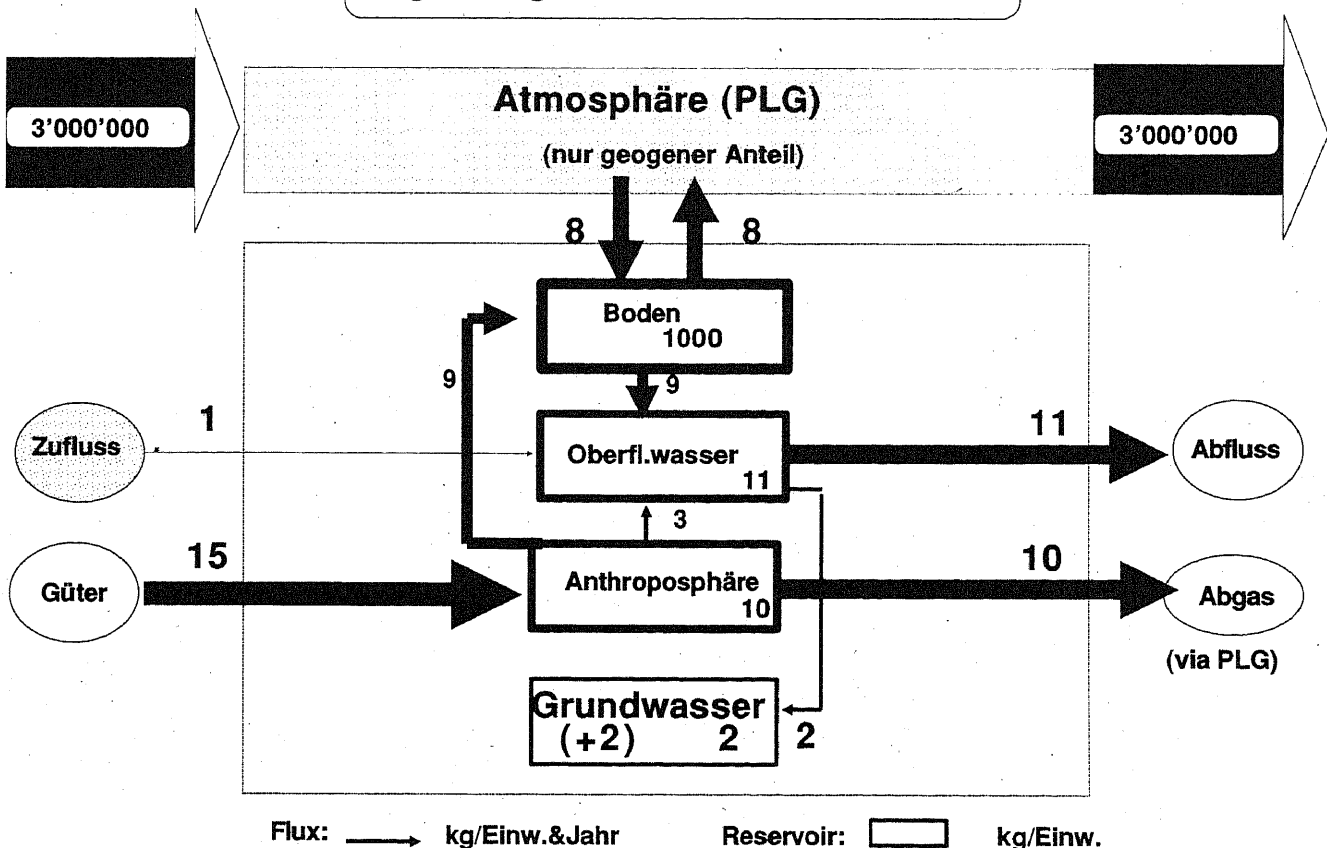


Fig.5 Regionaler Stickstoffhaushalt



führung des Stickstoffes aus der Anthroposphäre in Luft und Wasser, nämlich in **oxidierten oder reduzierten Formen**.

- 3) Der relativ höchste anthropogene N-Input ist bedingt durch die Aktivität „Ernähren“.
- 4) Die relativ grössten N-Fluxe in Luft und Wasser stammen aus dem Prozess Landwirtschaft, gefolgt von Verbrennungsprozessen.
- 5) Die Austausch-Dynamik zwischen Boden/Vegetation und Atmosphäre ist für eine zuverlässige Quantifizierung noch zu wenig bekannt. Es darf jedoch postuliert werden, dass die Atmosphäre sowohl wichtiges Exportvehikel wie auch wichtige Quelle (Deposition) ist.
- 6) Der Boden ist das relativ bedeutendste N-Reservoir (hauptsächlich reduzierte Formen). Kleine, nicht messbare Gehaltsänderungen sind gewichtige regionale Quellen- oder Senkebeiträge.
- 7) Der bis heute beste Indikator für die regionale N-Dynamik ist das Gewässer. Das Oberflächengewässer ist ein bedeutendes Exportvehikel für Stickstoff. Das Grundwasser ist eine Senke.

Zur Steuerung des regionalen Stickstoffhaushaltes lassen sich folgende Thesen postulieren:

- 1) Die zur Luftreinhaltung eingeführte Massnahme der NO_x-Reduktion in Verbrennungsprozessen (Vermeidung, bzw. Reduktion zu N₂ mit Hilfe von Katalysatoren) ist auch bezüglich Boden- und Gewässerschutz notwendig. Eine damit verbundene Zufuhr von Ammoniak als Reduktionsmittel im Überschuss ist ökologisch sinnlos, weil damit die kritischen N-Fluxe gesamthaft betrachtet nicht reduziert werden.
- 2) Die bisher verfolgte Strategie der Emissions- und Immissionsgrenzwerte für Stickstoffformen reicht nicht aus, um ein weiteres „Auffüllen“ der Oberflächen- und Grundwässer zu vermeiden. Es müssen regionale Frachtbegrenzungen eingeführt werden, die sich an einem neu zu definierenden geogenen Referenzzustand orientieren.
- 3) Die relativ grösste Korrektur braucht die landwirtschaftliche Produktion, welche betriebliche Stickstoff-Verluste zwischen 50 bis 80% zeigt [1] und den Stickstoffhaushalt des Bodens entscheidend beeinflusst.

- [1] P. H. Brunner, B. Beer, H. Daxbeck, G. Henseler, B. von Steiger und P. Baccini, RESUB: Der Regionale Stoffhaushalt im Unteren Bünztal, EAWAG-Bericht, 6.9.90, 8600-Dübendorf
- [2] P. Baccini, P. H. Brunner, The Metabolism of the Anthroposphere, Springer Verlag, Heidelberg 1990
- [3] FAC Liebefeld (Hrsg.), Stickstoff in Landwirtschaft, Luft und Umwelt, Schriftenreihe der FAC Liebefeld, Nr. 7, 1988, 3097 Liebefeld-Bern
- [4] H. Fleckseder (Hrsg.), Stickstoffbilanz für Österreich, Interdisziplin. Projekt TUSCH 89/90, Institut für Wassergüte und Landschaftswasserbau, Technische Universität Wien, 1040 Wien
- [5] BUWAL, Situation der Trinkwasserversorgung, Zwischenbericht (1990), 3003 Bern
- [6] W. Flückiger, Stickstoff und Stickstoffverbindungen in der Luft und ihre ökophysiologische Bedeutung, Chimia 42(2), 41-56 (1988)
- [7] J. Hertz, P. Bucher, G. Furrer, L. Keller, L. Thöni, Chemische Untersuchungen der atmosphärischen Deposition, Chimia 42(2), 57-67 (1988)

ZEITLICHE ENTWICKLUNG DES STICKSTOFFS

IN DEN SCHWEIZERISCHEN GEWÄSSERN

JÜRIG ZOBRI, HEINRICH BÜHRER UND JOAN S. DAVIS

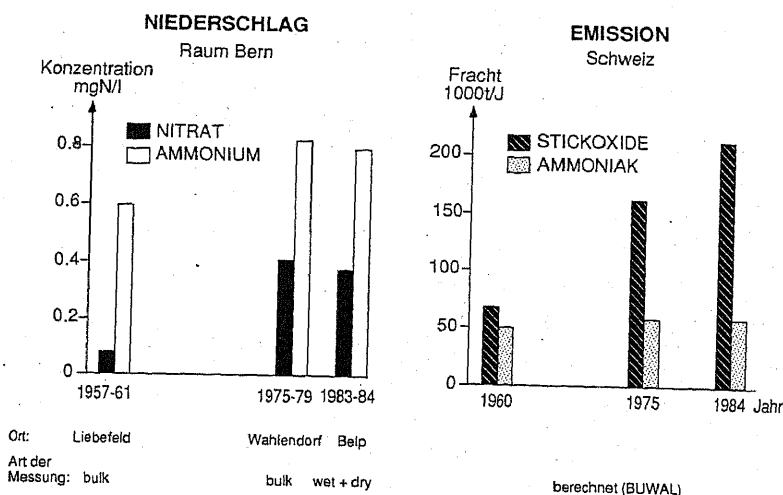


Fig. 1 Die Entwicklung der Nitrat- und Ammoniumkonzentrationen im Niederschlag geht ungefähr parallel mit der Zunahme der Stickoxide und Ammoniak Emissionen in der Schweiz.

EINLEITUNG

Im schweizerischen Gewässerschutz lag in den vergangenen Jahren die Aufmerksamkeit und das Schwergewicht der Massnahmen bezüglich Nährstoffe eindeutig auf dem Phosphor. Erst seit kurzem findet auch der Stickstoff eine breitere Aufmerksamkeit.

Dieser Uebersichtsartikel behandelt die folgenden Fragen: Welche Konzentrationen finden sich in den schweizerischen Gewässern und wie haben sie sich in den letzten Jahrzehnten verändert?

FORMEN UND ERFASSUNG

In den natürlichen Gewässern kommt Stickstoff in den folgenden Formen vor:

- als Nitrat (NO₃⁻), Nitrit (NO₂⁻) und Ammo-

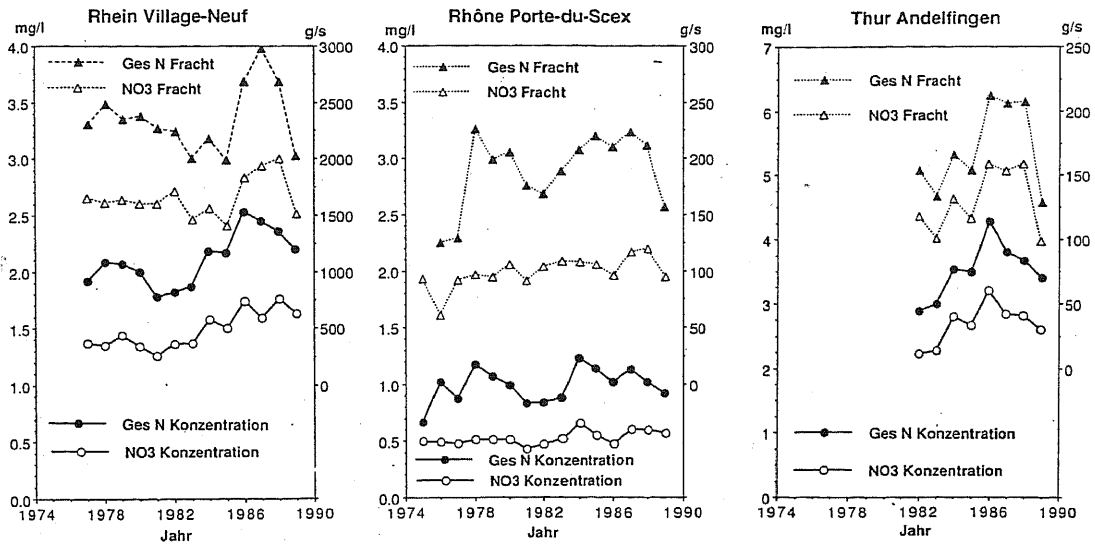


Fig. 2. Zeitlicher Verlauf der Jahresmittelwert der Konzentrationen und Frachten von Nitrat und Gesamt-Stickstoff in den grossen schweizerischen Fließgewässern. Auswahl von 3 Stationen aus dem NADUF Programm [4,5]; Messungen in abflussproportionalen Sammelproben.

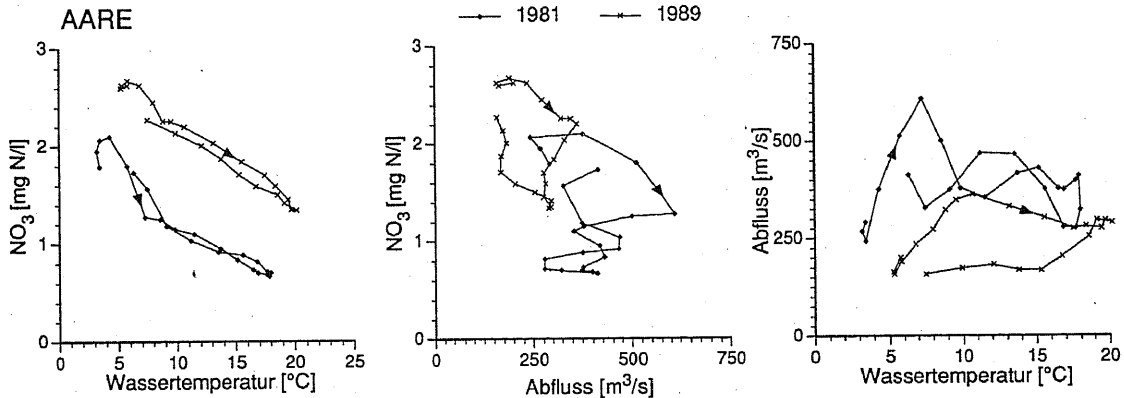


Fig. 3 Relationen zwischen der Nitratkonzentration, Wassertemperatur und Wasserführung in der Aare Brugg. Die Punkte sind gleitende Mittelwerte über drei Sammelperioden (2 Wochen), sie sind als Linie von Jahresanfang bis Ende miteinander verbunden. Die Darstellung zeigt, dass die Temperatur ein wichtiger Einflussfaktor für die Konzentration ist, der Abfluss hingegen weniger.

Umrechnungsfaktoren:
 1 mg N/l entspricht :
 4,42 mg NO₃⁻/l,
 bzw. 3,29 mg NO₂⁻/l,
 bzw. 1,29 mg NH₄⁺/l

nium (NH₄⁺), bei höheren pH-Werten auch als Ammoniak (NH₃). Diese anorganischen Species liegen fast ausschliesslich in gelöster Form vor.

- In einer Vielzahl von organischen Verbindungen. Dieser organische Stickstoff liegt sowohl in gelöster als auch in partikulärer Form vor.
- als molekularer Stickstoff (N₂) und als Stickoxide (N₂O, NO, NO₂). Diese im Wasser gelösten Gase wurden bis heute wenig beachtet und auch selten gemessen. Üblicherweise werden im Gewässerschutz der molekulare Stickstoff und die Stickoxide nicht zum anorganischen Stickstoff und zum Gesamt-Stickstoff zugerechnet.

Bei Gewässer- und Abwasseruntersuchungen werden die Konzentrationen der anorganischen Stickstoffkomponenten in der Regel einzeln bestimmt, währendem der organische Stickstoff zusammen mit dem Ammonium als Kjeldahl-Stickstoff im Filtrat und/oder in der Rohprobe erfasst wird. Seit wenigen Jahren kommen auch Methoden zur Anwendung, bei denen die Summe des anorganischen und organischen Stickstoffs zusammen, d.h. als Gesamt-Stickstoff, bestimmt werden.

Bei der Beurteilung der Stickstoffkonzentrationen gilt es zu beachten, dass in der Schweiz sowohl die Einheiten mg N/l als auch mg NO₃⁻/l, mg NO₂⁻/l

und mg NH₄⁺/l verwendet werden. Die letzteren Einheiten werden üblicherweise für das Trinkwasser und deshalb oft auch bei Grundwasseruntersuchungen gebraucht.

KONZENTRATIONEN IM NIEDERSCHLAG

Im Niederschlagswasser finden wir heute im schweizerischen Mittelland Jahresmittelwerte, die beim Ammonium zwischen 0,5 und 1 mg N/l variieren und beim Nitrat zwischen 0,3 und 0,5 mg N/l liegen. Dabei sind in der Regel die Werte für Ammonium deutlich höher als jene für Nitrat. Obwohl wir in der Schweiz nur über wenig Daten von

Niederschlagsuntersuchungen aus früheren Jahren verfügen [1,2,3] dürfen wir davon ausgehen, dass sich die Jahresmittelwerte für Ammonium in den letzten 30 Jahren geringfügig erhöht haben. Demgegenüber stiegen die Nitratwerte in dieser Zeitspanne um ein Mehrfaches an, siehe Fig. 1.

NITRAT UND GESAMT N IN FLIESSGEWÄSSERN

Die Entwicklung der Stickstoffkomponenten Nitrat und Gesamt-Stickstoff in den grossen schweizerischen Flüssen ist in Fig. 2 anhand von 3 Beispielen aufgezeigt. Die Jahresmittelwerte der Nitratkonzentrationen haben sich im letzten Jahrzehnt deutlich erhöht, obwohl in den Jahresmittelwerten noch deutliche Fluktuationen auftreten. Je nach Fluss liegt der Anstieg zwischen 20% und 30%, in der Reuss Mellingen (in Fig. 2 nicht enthalten) beträgt er sogar 100%. Die für Fig. 2 ausgewählten Stationen des NADUF-Programms [4,5] widerspiegeln auch den Konzentrationsbereich der Mittelwerte von Nitrat in den schweizerischen Fließgewässern. In den Fluktuationen der Stofffracht dominiert der Einfluss der Abflussmenge über jenen der Konzentration, deshalb finden wir in den beiden trockenen Jahren 1976 und 1989 deutliche Minima.

Die Differenz zwischen Nitrat und Gesamt-Stickstoff besteht hauptsächlich aus dem organischen Stickstoff. Die Konzentration des Ammoniums liegt meistens zwischen 0,05 und 0,2 mg N pro Liter im Jahresmittel, jene von Nitrit ist noch geringer. Für die Mehrzahl der grossen Mittellandflüsse, sowie auch für zahlreiche kleinere Fließgewässer gilt somit, dass vom Gesamt-Stickstoff rund zwei Drittel auf Nitrat und rund ein Drittel auf den organischen Stickstoff entfallen, der relative Anteil von Ammonium liegt meistens unter 10%. Jedoch unmittelbar unterhalb von grossen Abwassereinleitungen kann sich der relative Anteil von Ammonium deutlich erhöhen. Somit überrascht es nicht, dass die zeitliche Entwicklung, sowie die Fluktuationen der Jahresmittelwerte beim Gesamt-Stickstoff eine ähnliches Bild zeigen wie bei Nitrat.

Durch das Zusammenfassen der Ein-

zeltdaten zu Jahresmittelwerten kommen die in den Messreihen vorhandenen Informationen über das saisonale oder Wetterereignis bedingte Verhalten der Konzentrationen, sowie die Relation Konzentration zu Wasserführung, nicht zum Ausdruck. Die in Fig. 3 gewählte Art der Darstellung, der Jahresverlauf der Nitratkonzentration ist in Funktion der Wassertemperatur und des Abflusses aufgetragen, zeigt die für Nitrat typische, oft lineare, Relation zwischen Konzentration und Wassertemperatur und die fehlende inverse Abhängigkeit von der Wasserführung. Dies bedeutet, dass biologische Prozesse im Fließgewässer oder im Zuflussreservoir und nicht der Nitratreintrag aus punktförmigen Quellen die Nitratkonzentration regulieren.

ANORGANISCHER STICKSTOFF IN SEEN

In den Seen ist Nitrat im Mittel die mengenmässig dominierende Komponente des anorganischen Stickstoff. Im anoxischen Tiefenwasser von stark eutrophen Seen liegt am Ende der Sommerstagnation als Folge der dort auftretenden Denitrifikation ein Teil des Stickstoffs als Ammonium vor.

Wie Fig. 4. veranschaulicht, haben in allen Seen die Konzentrationen des anorganischen Stickstoffs deutlich zugenommen. Wird der Anstieg relativiert, so findet man, dass sich der Gehalt des anorganischen Stickstoffs in den letzten 15 bis 30 Jahren verdoppelt hat. Fig. 4 gibt auch den Konzentrationsbereich des anorganischen Stickstoffs an, den wir in den schweizerischen Seen finden.

STICKSTOFFEINTRAG IN DIE GEWÄSSER

Die Komplexität des Stickstoff Kreislaufs, siehe Beitrag Wehrli und Baccini [6,7] machen die Berechnung, wie auch die Messung des N Eintrags in die Gewässer schwierig. Unter der Annahme einer Fracht von 10 bis 13 g N pro Einwohner und Tag beträgt in den grossen Fließgewässern der Anteil aus den Kläranlagen nur 10 bis 20% der im Fluss gemessenen Fracht des Gesamt-Stickstoffs. Im Bericht über die Belastung des Bodensees beziffern Wagner und Bühler [8] den Eintrag aus ländlichen Arealen, welche insbesondere eine Folge landwirtschaftlicher Aktivi-

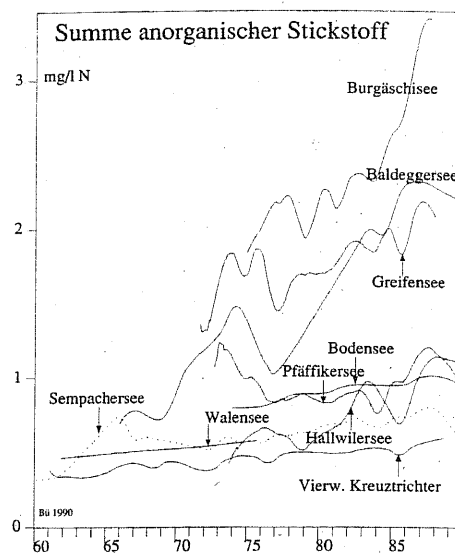


Fig. 4
Zeitlicher Verlauf der Summe des anorganischen Stickstoffs, geglättetes Mittel von 6-12 Tiefenprofilen pro Jahr, in schweizerischen Seen.
Ergebnisse von EAWAG und kantonalen Untersuchungen.

täten ist, auf 73% des Zuflusses von Gesamt-Stickstoff in den Obersee. 25% des Gesamt N stammen aus der Einleitung von gereinigtem und ungereinigtem Abwasser und 3% aus den Niederschlägen auf die Seeoberfläche.

DAS N ZU P VERHÄLTNISS

Als Folge der im letzten Jahrzehnt getroffenen Massnahmen zur Reduktion des Phosphoreintrags in die Gewässer, Phosphateliminierung in den Kläranlagen und das Phosphatverbot in Waschmitteln, haben sich die Konzentration dieses Nährstoffs in den Oberflächengewässern stark erniedrigt. Gleichzeitig erhöhten sich die Stickstoff Gehalte; somit muss sich in den Gewässern das Verhältnis Stickstoff zu Phosphor ebenfalls verändert haben. Wie Fig. 5 zeigt, hat sich das Verhältnis von anorganischem Stickstoff zu Gesamt-Phosphor in den Seen, aber auch in den Flüssen stark erhöht. Das N zu P Verhältnis ist nun aber entscheidend für den Typ der Algenpopulation in den Seen. Ist dieses Verhältnis kleiner 5, so haben wir gute Wachstumbedingungen für Blaualgen, d.h. ein Zustand der früher in vielen der kleinen Mittellandseen

zeitweise auftrat. Im Bereich des idealen Nährstoffverhältnisses von ungefähr 7 kann sich im See eine artenreiche Algenpopulation entwickeln. Übersteigt das N zu P Verhältnis den Wert 20 so liegt eindeutig ein Stickstoffüberschuss vor. Wir müssen damit rechnen, dass sich mit der Zeit eine einseitige Algenpopulation entwickeln wird. Mit andern Worten, in den schweizerischen Seen läuft ein Experiment mit Nährstoffen ab, dessen ökologische Auswirkungen wir heute noch kaum kennen.

STICKSTOFFELIMINATION IN SEEN

Die Frage nach der Stickstoffbilanz in Seen war bis vor kurzem nicht aktuell. Würde der anorganische Stickstoff im See nicht eliminiert, so müsste in erster Näherung dessen Konzentration im See bei Vollzirkulation gleich der mittleren Zuflusskonzentration sein, d.h. in Fig. 6 müssten sich die Messwerte für die verschiedenen Seen längs der 1:1 Linie gruppieren. Dem ist aber nicht so, in eutrophen Seen liegen die Stickstoff Konzentrationen bei Vollzirkulation um einen Faktor 2 bis 6 unter den mittleren Zuflusskonzentrationen. Somit wird ein wesentlicher Teil des eingetragenen anorganischen Stickstoffs im See eliminiert. Wie Höhener in seiner kürzlich erschienen Dissertation [9] zeigte, trägt vor allem die Denitrifikation, die mikrobielle Reduktion von Nitrat zu molekularem Stickstoff und Distickstoffoxid, in der Sediment-Wasser Grenzschicht bei.

NITRAT IM GRUNDWASSER

Im Grundwasser liegt der Stickstoff dominant als Nitrat vor. Vor allem in den Flusstälern wird das Trinkwasser bevorzugt aus dem Grundwasser gewonnen. Wegen dieser Bedeutung des Grundwassers, haben in den letzten Jahren einige Fälle, in denen der Toleranzwert der Verordnung über Fremd- und Inhaltstoffe in Lebensmittel für Trinkwasser von 40 mg NO₃/l überschritten wurde, in der Presse ein breites Echo gefunden. Nach dem Trinkwasserbericht des BUWAL [10] wurden 1983 rund 12 %, bzw. 1 % der Schweizer Bevölkerung mit einem Trinkwasser versorgt, das mehr als 25, bzw. mehr als 40 mg NO₃/l enthielt. Obwohl nach dieser Statistik die

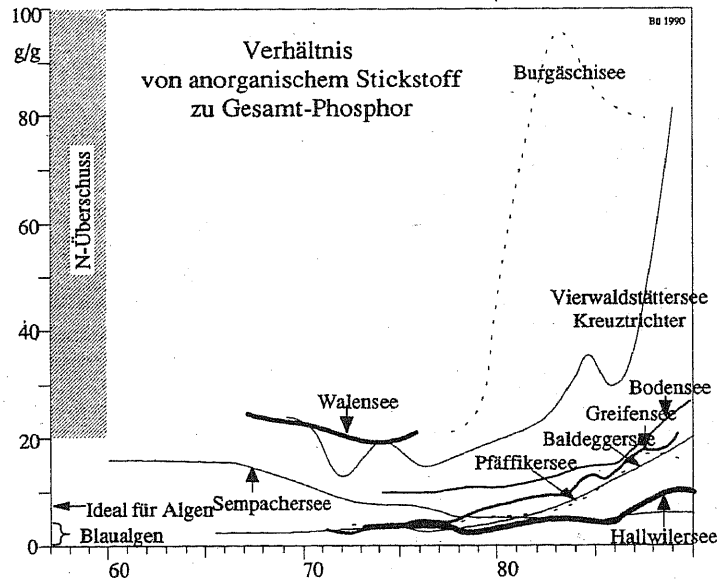


Fig. 5 Entwicklung des Verhältnisses von anorganischem Stickstoff zu Gesamt-Phosphor in den schweizerischen Seen.

Nitratsituation im Trinkwasser im allgemeinen noch nicht kritisch ist, so haben sich die Nitratkonzentrationen im Grundwasser in den letzten 30 bis 50 Jahren vielerorts verdoppelt. Ein Beispiel dafür ist in Fig. 7 aufgezeigt. Im Grundwasserstrom unterhalb Aarberg nahm die Nitratkonzentration im Pumpwerk Worben der Seeländer Wasserversorgung von 12 mg NO₃/l im Jahr 1951 auf 26 mg NO₃/l im Jahr 1989 zu.

In Grundwassergebieten, in denen intensiver Ackerbau betrieben wird und die vorwiegend aus der Versickerung von Regenwasser gespeist werden, liegen die Nitratwerte in der Regel deutlich höher als in solchen Gebieten, die mit Wiesen und Wäldern bedeckt sind, oder bei denen das Grundwasser vorwiegend durch Infiltration aus den grossen Mittellandflüssen gebildet wird, siehe auch [10,12]. Einen besonderen Fall stellen die Meliorationsgebiete dar. Dort wird als Folge der Entwässerung der Humus in vermehrter Masse abgebaut und dabei wird auch

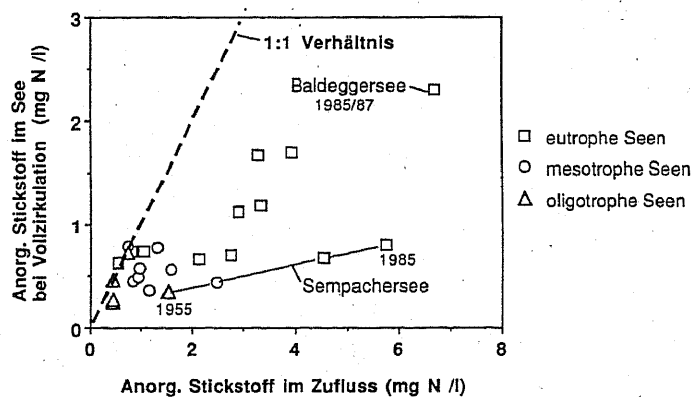


Fig. 6 Zusammenhang zwischen den Konzentrationen des anorganischen Stickstoffs im Zulauf und bei Vollzirkulation in verschiedenen tiefen Seen Mitteleuropas. Besonders deutlich bei eutrophen Seen, ist die mittlere Konzentration im See kleiner als in den Zuflüssen. Dieser Befund zeigt eine Elimination des chemisch gebundenen anorganischen Stickstoffs im See. Fig. aus [9].

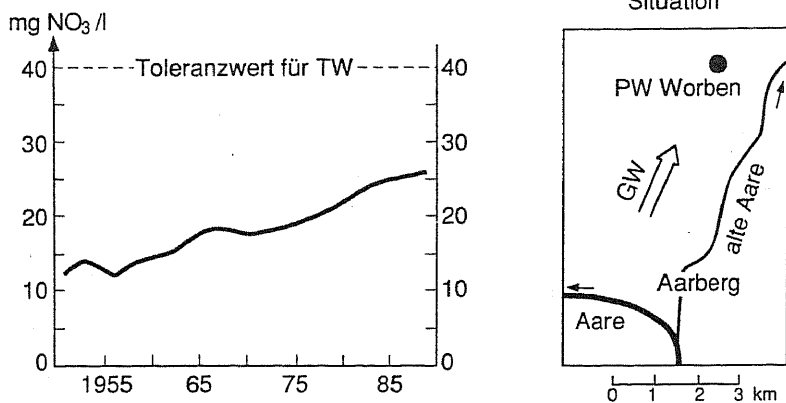


Fig. 7
Entwicklung der Nitratkonzentration im Grundwasser des Pumpwerks Worben der SWG. Daten aus [11].

Nitrat freigesetzt.

Wie Baccini [7] erläuterte, kann bereits eine kleine Änderung in den Stickstoff-Flüssen im Reservoir Boden zu einer starken Änderung des Nitraustrags ins Grundwasser führen. In einigen landwirtschaftlich intensiv genutzten Testgebieten wurde in der Praxis bewiesen, dass es möglich ist, den Nitratgehalt im Grundwasser zu senken, siehe [12,13] und Fig. 8. Die Verminderung der Nitrat Auswaschung ins Grundwasser kann durch eine Beschränkung der Stickstoffdüngung auf das Notwendige und eine Verkürzung der Bracheperiode auf den Ackerbauflächen erzielt werden.

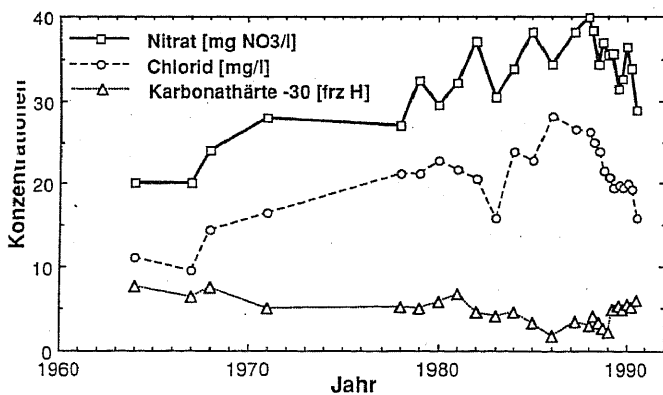


Fig. 8
Entwicklung der Nitratkonzentration im Pumpwerk See der Gemeinde Elgg ZH. Die Massnahmen zur Reduktion des Nitratreintrages ins Grundwasser begannen 1988, der Erfolg blieb nicht aus. In diesem Falle wurde ein gleichartiges Verhalten der Chloridkonzentration und ein inverses Verhalten der Karbonathärte beobachtet. Daten des Kant. Laboratorium Zürich.

- [1] Zuber R. (1962). Pflanzennährstoffe aus der Atmosphäre. Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg., 53, 499-507
- [2] Zobrist J. (1983). Die Belastung der schweizerischen Gewässer durch Niederschläge. VDI-Berichte Nr. 500, 159-164
- [3] Fuhrer J. (1987). Study of wet and dry atmospheric deposition at two altitudes in central Switzerland. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 150, 9-12
- [4] Hydrologisches Jahrbuch der Schweiz ab 1974, Herausgeber Landeshydrologie-geologie Bern
- [5] Davis J.S., Fahrni H.P., Liechti P., Spreafico M., Stadler K. und Zobrist J. (1985). Das nationale Programm für die analytische Daueruntersuchung der schweizerischen Fließgewässer - eine Standortbestimmung. Gas-Wasser-Abwasser, 65, 123-135
- [6] Wehrli B. (1990). Arten und Verhalten von Stickstoffverbindungen in der Umwelt, Mitteilungen der EAWAG Nr. 30 (1990)
- [7] Baccini P. (1990). Stickstoffhaushalt einer Mittellandregion: Darstellung der Quellen, Prozesse, Flüsse und Senken, Mitteilungen der EAWAG Nr. 30 (1990)
- [8] Int. Gewässerschutzkommission für den Bodensee (1989). Die Belastung des Bodensees mit Phosphor- und Stickstoffverbindungen, organisch gebundenem Kohlenstoff und Borat im Abflussjahr 1985/86, Bericht Nr. 40
- [9] Höhener P. (1990). Der Stickstoffhaushalt von Seen, illustriert am Beispiel des Sempachersees. Diss. ETH, Nr. 9157
- [10] Basler und Partner AG (1990). Situation der Trinkwasserversorgung (Zwischenbericht), Herausgeber BUWAL Bern
- [11] Geotest Zollikofen (1986). Hydrogeologie Kappelen/Werdthof, Herausgeber Wasser- und Energiewirtschaftsamt des Kantons Bern (WEA), Bern
- [12] Leu D., Biedermann R., Dettwiler J., Hoigné J. und Stadelmann F.X. (1986). Bericht über Nitrate im Trinkwasser Standortbestimmung 1985, Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg. 77, 227-315
- [13] Stadelmann F.X. (1988). Stickstoff in der Landwirtschaft: Kreislauf, Probleme, Verluste, Synthese, Schlussfolgerungen, FAC Tagung Stickstoff in Landwirtschaft, Luft und Umwelt

Das Schwedische Umweltschutzamt (Swedish Environmental Protection Agency; S-171 85 Solna, Sweden, Tel. +46-8-799 10 00 /Fax: 28 33 61) hat im Rahmen der Reihe "Acid-enviro" als Nr. 9/1990 eine englische Spezialnummer zum Stickstoff mit vielen Farbbildern und Bezug zu Europa herausgegeben (Special Issue on Nitrogen, 32 pages).

ZUR EMISSION VON AMMONIAK IN DIE ATMOSPHERE; AMMONIAK IST NICHT HARMLOS.

WERNER STUMM*

Fig. 1 ist die Kulisse. Die verschiedenen Emissionen in die Atmosphäre sind skizziert; die ungefähre Zusammensetzung der wichtigsten Säure-Base-Komponenten in der Atmosphäre und ihr Transfer in die wässrige Phase (Wolkenwasser, Nebelwasser und Niederschläge) sind wiedergegeben. Ein Teil der Atmosphärenkomponenten (Gase, Partikel) kommen via *Trockendeponation*, ein anderer Teil durch *Nassdeponation* als saurer Regen auf die Erdoberfläche zurück. Die wichtigsten N-Emissionen der Schweiz sind in den Abbildungen 2a und 2b [aus den Evaluationen von Stadelmann FAC Liebefeld] wiedergegeben. Offensichtlich stellt NH_3 einen signifikanten Anteil der umweltrelevanten N-Gase dar. Wenn auch nicht in gleichem Ausmass wie NO_x , hat die Ammoniak-Emission zugenommen. Ungefähr 90 % des NH_3 kommen aus der Landwirtschaft (46.6 kt N pro Jahr). Davon sind 74 % auf Nutztiere und Hofdünger und 13 % auf mineralische Dünger zurückzuführen [alle Angaben nach Stadelmann].

Obschon weniger als ein Millionstel der Troposphäre aus Wasser besteht, laufen wichtige Prozesse in dieser Phase und ihrer Grenzfläche ab. Fig. 3 fasst einige der wichtigsten Prozesse zusammen, welche in einem Wassertröpfchen der Atmosphäre vorkommen. Fig. 4 gibt die Löslichkeit des NH_3 in Wasser als Funktion des pH wieder; es löst sich vor allem als NH_4^+ in saurem Wasser. Oberhalb pH = 6 ist die Löslichkeit des NH_3 gering, so dass es sich vor allem in

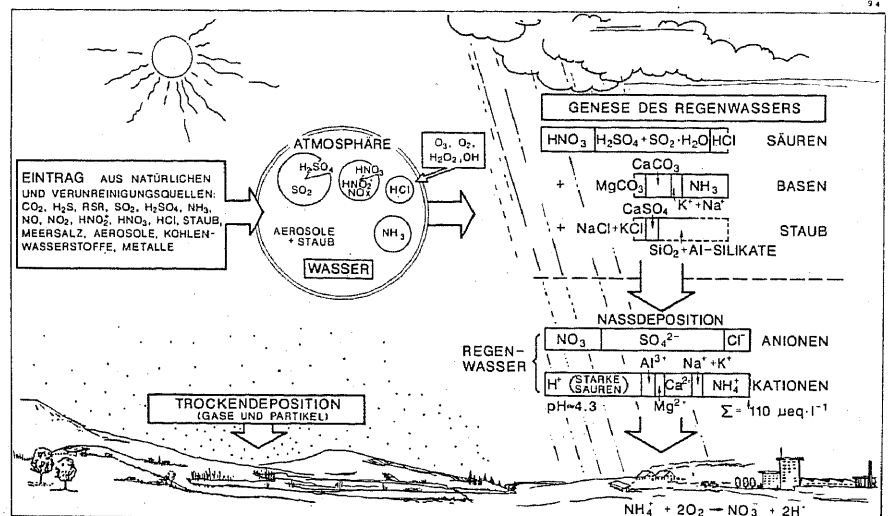


Fig. 1 Emission in die Atmosphäre, Umwandlung in Aerosole, Auflösung in atmosphärischem Wasser und Deposition. Aus Stumm, Sigg, Schnoor (1987)

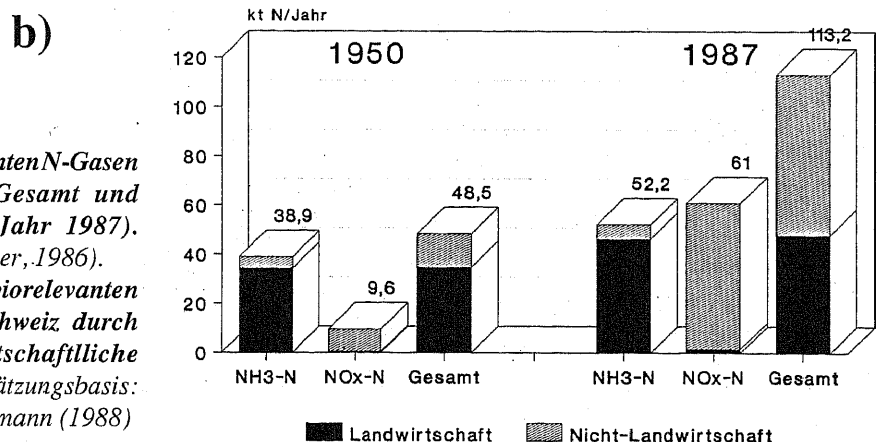
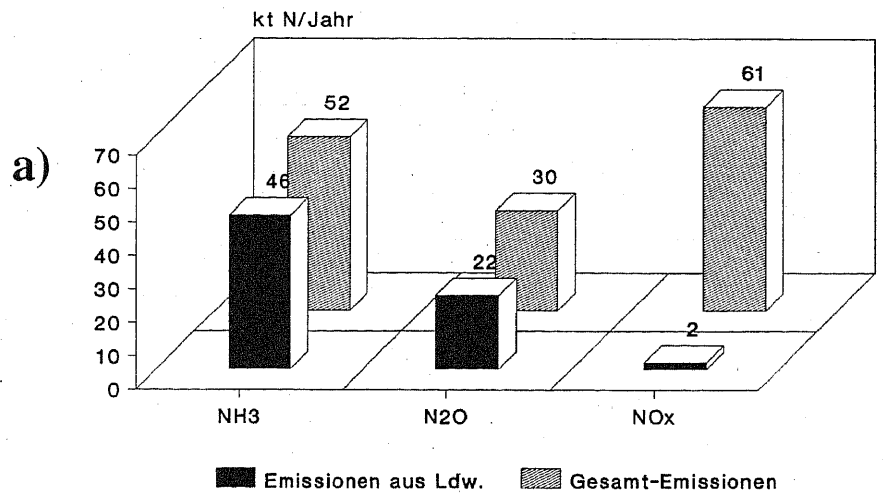


Fig. 2
a) Jährliche Emissionen von umweltrelevanten N- Gasen in die Atmosphäre in der Schweiz (Gesamt und Landwirtschaft) (Schätzung für das Jahr 1987). (Berechnungsbasis: Stadelmann und Fuhrer, 1986).
b) Vergleich der jährlichen Emission von biorelevanten N- Gasen in die Atmosphäre in der Schweiz durch landwirtschaftliche und nichtlandwirtschaftliche Quellen in den Jahren 1950 und 1987 (Schätzungsbasis: BUS 1987; Stadelmann 1987). Aus Stadelmann (1988)

* RAPPORTEUR. DER DISKUSSIONSBEITRAG BERUHT VOR ALLEM AUF DEN EAWAG-ARBEITEN VON PHILIPPE BEHRA, LAURA SIGG UND JÜRIG ZOBRIST. ANGABEN ÜBER DIE EMISSIONEN VON NH₃ STAMMEN VON FRANZ X. STADELMANN VON DER EidG. FORSCHUNGSANSTALT FÜR AGRIKULTURCHEMIE UND UMWELTHYGIENE, LIEBEFELD BERN.

der Gasphase vorfindet.

Wie aus der rechten Seite der Fig. 1 hervorgeht, findet in den Wassertröpfchen der Atmosphäre eine "Säure-Base-Titration" der in die Atmosphäre gelangenden Säuren ($\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$; $\text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$; HCl) und Basen (NH_3 und im Staub enthaltene Basen) statt.

Im schweizerischen Durchschnitt sind etwa die Hälfte der Säuren durch Basen neutralisiert. Wie die Abbildungen 1 und 5 illustrieren, hat der durchschnittliche Regen einen pH von ca. 4.3 (entsprechend 5×10^{-5} Mol pro Liter starker Säure). Der Nebel ist 10 – 50 mal konzentrierter.

AMMONIAK IST NICHT SO HARMLOS

NH_3 neutralisiert zwar überschüssige Säuren, aber es hat gewichtige Nachteile:

1. Jedes NH_3 bewirkt spätestens nach Deposition im Boden – als Folge der dann ablaufenden Nitrifizierung – die Umwandlung in Salpetersäure (HNO_3)

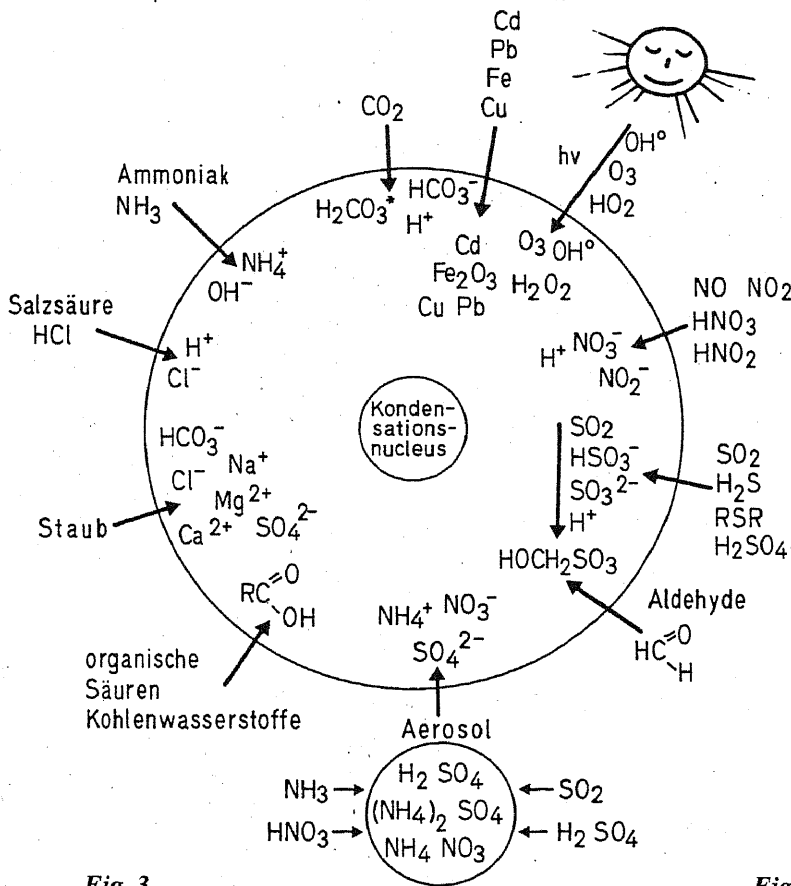
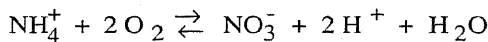
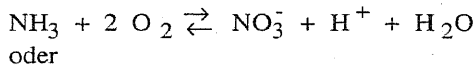
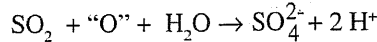


Fig. 3
 Verschiedene Wechselwirkungen, die die chemische Zusammensetzung eines Wassertröpfchens in der Atmosphäre, z.B. eines Nebeltröpfchens, beeinflussen. Aerosolpartikel, zu einem guten Teil aus $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3 bestehend, bilden die Nuclei für die Kondensation des flüssigen Wassers. Verschiedene Gase werden in der wässrigen Phase absorbiert: die letzte fördert verschiedene Oxidationsprozesse, insbesondere auch die Oxidation des SO_2 zu H_2SO_4 , Ammoniak neutralisiert die Säuren (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl und organische Säuren) und ist an der pH-Pufferung beteiligt. Aus Sigg und Stumm (1989)

2. NH_3 kann die Oxidation von SO_2 zu Schwefelsäure beschleunigen. Dies wird im nächsten Abschnitt etwas ausführlicher behandelt.
3. Trocken- und Nassdepositionen des NH_3 tragen zur Düngung der Wälder und anderer Vegetationen bei. Die Aufnahme des NH_4^+ führt – wegen der Erhaltung der Elektroneutralität – zur Abgabe von H^+ (Säuren) durch die Wurzeln.
4. NH_3 trägt zur Bildung der Aerosole ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ und NH_4NO_3) bei und reduziert wegen Dunstbildung die Sichtweite.

DIE VERMITTLERROLLE DES NH_3 IN DER OXIDATION VON SO_2

Jedes oxidierte SO_2 produziert in der wässrigen Lösung 2 Protonen:



O_2 , H_2O_2 und O_3 kommen als Oxidationsmittel in Frage. Unter winterlichen Nebelbedingungen wird als einziger Oxydans von SO_2 Ozon angenommen; die anderen Möglichkeiten während Herbst und Winter (durch H_2O_2 oder O_2) werden als vernachlässigbar betrachtet [Hoigné, 1988].

In Fig. 6 ist die Oxidationsgeschwindigkeit von gelöstem SO_2

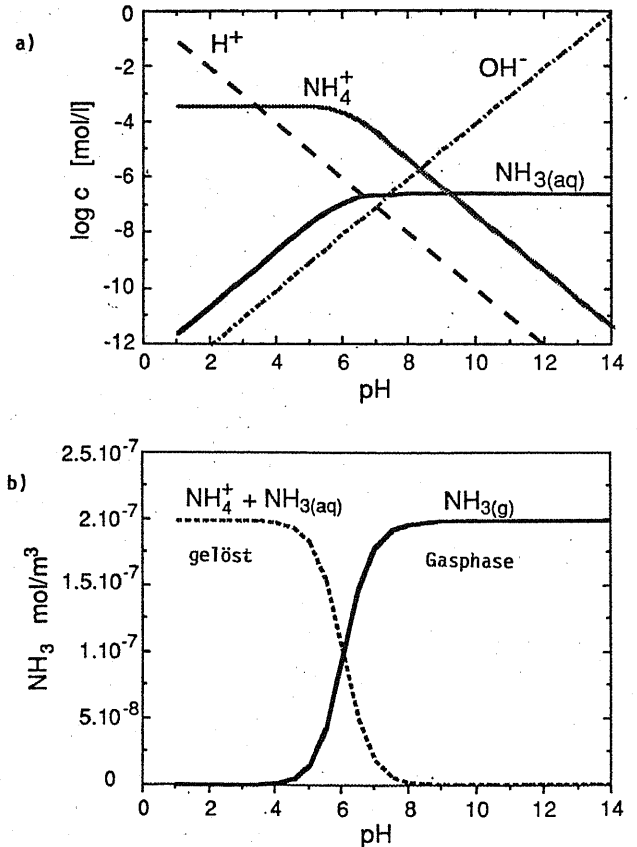


Fig. 4
 Löslichkeit von Ammoniak. Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase als Funktion des pH in einem geschlossenen System und als Funktion des pH (Temperatur = 25°C). Annahmen: a,b): $(\text{NH}_3)_{\text{Total}} = 2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3}$; Flüssigwassergehalt $q = 5 \times 10^{-1} \text{ l m}^{-3}$. Angenommen wird ein geschlossenes System (eine beschränkte Menge der Substanz verteilt sich zwischen der Gas- und der Wasserphase). Dieses System kann für Gleichgewichte in Nebel angenommen werden, wenn unter stagnierenden Luftverhältnissen die Wassertröpfchen mit einer beschränkten Gasmenge in Kontakt sind. Man beachte, dass oberhalb $\text{pH}=6$ das meiste Ammoniak in der Gasphase, aber unterhalb $\text{pH}=6$ in wässriger Lösung als NH_4^+ vorliegt.

als Funktion des pH für die Bedingung $p_{\text{SO}_2} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ = konstant (offenes System) dargestellt. Die Kurve wurde mit Hilfe der von Hoigné et al. (1985) bestimmten Geschwindigkeitskonstanten ausgerechnet. Die enorme pH-Abhängigkeit ergibt sich sowohl durch die starke pH-Abhängigkeit der Oxidationskonstante als auch durch die pH-Abhängigkeit der Löslichkeit des SO_2 . Mit jedem SO_4^{2-} , das gebildet wird, verschiebt sich wegen der bei der Oxidation des SO_2 gebildeten Protonen die Gleichgewichtszusammensetzung (Fig. 4). Das NH_3 ist hier von grösster Bedeutung; seine Vermittlerrolle besteht in folgenden Beiträgen:

1. es reguliert den pH in der wässrigen Phase;
2. das NH_3 in der Gasphase puffert die wässrige Lösung gegen die schnelle Absenkung des pH (je tiefer der pH, desto langsamer die Oxidationsrate mit O_3 ; unterhalb $\text{pH} \approx 5$ ist die Oxidation so langsam, dass sie innerhalb der Nebeldauer nicht mehr auftritt); und
3. das $\text{NH}_3(\text{g})$ bestimmt die Säuren-

neutralisierungskapazität des Systems.

4. Ammoniumsulfat- und in geringerem Masse auch Ammoniumnitrat-Aerosole sind an der Dunstbildung und der Herabsetzung der Sichtweite häufig mitverantwortlich.

RECHENMODELL

Wir haben nun ein Rechenmodell gemacht [Behra et al. 1989], das die Vermittlerrolle des NH_3 bei der Oxidation des SO_2 quantifiziert. Die Berechnungen berücksichtigen die verschiedenen möglichen Gleichgewichte, einerseits zwischen der wässrigen und der gasförmigen Phase (Henry'sches Gesetz) und andererseits in der Lösung. Im Gleichgewicht wird die Spezierung berechnet; das Gleichgewichts-Programm wurde anschliessend an ein anderes Programm, das die Gleichungen zur Oxidationskinetik von SO_2 numerisch mittels einer zeitabhängigen Iteration integriert, angeschlossen. In einer ersten Arbeitsphase wurden, einerseits

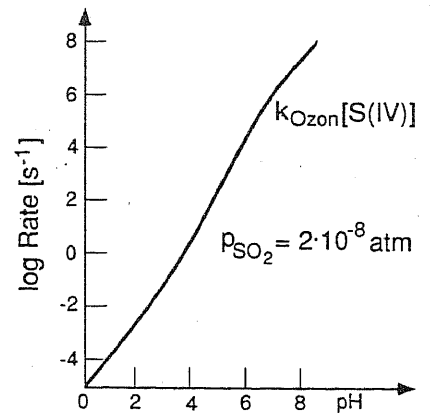


Fig. 6
Oxidation von SO_2 durch Ozon für $p_{\text{SO}_2} = 2 \times 10^{-8} \text{ atm}$. Die Oxidationsrate der Sulfidspezies durch Ozon ist gegeben durch
$$-F \frac{d[\text{S(IV)}]}{dt} = k_{\text{Ozon}}[\text{S(IV)}] [\text{O}_3(\text{eq})]$$
 wobei in der Abbildung das Produkt $k_{\text{Ozon}}[\text{S(IV)}]$ als Funktion des pH aufgetragen ist.

die thermodynamischen Gleichgewichte im Fall eines geschlossenen, resp. eines offenen Systems, für die Gase SO_2 und NH_3 in Funktion einer Basenzugabe (bzw. einer Säurezugabe) für den vereinfachten Fall ohne Oxidation betrachtet; andererseits wurde die Sensivität der diversen Parameter – wie Partialdrücke von O_3 , NH_3 und SO_2 , dem Wassergehalt, sowie die Zugabe einer starken Säure oder eines Aerosols in das System – auf die Oxidationsgeschwindigkeit, die pH-Veränderungen und den Verbrauch an SO_2 oder die gelöste Menge an NH_3 untersucht.

Es geht aus den Resultaten hervor, dass – in Gegenwart von genügend Ammoniak – um den pH bei relativ konstantem Wert zu halten (also um die Umgebung gepuffert zu halten), und wenn Ozon im Überschuss vorhanden ist, dann NH_3 eine grundlegende Rolle in der Oxidation von SO_2 spielt.

Wir betrachten nun folgende Fälle (Fig. 7): NH_3 sei im geschlossenen System, einmal im Überschuss, das andere Mal in schwacher Konzentration im Vergleich zur SO_2 -Konzentration, und beide Male unter der Bedingung, dass O_3 im offenen System sei.

- Im Falle des Überschusses wird eine Zunahme der Azidität (die von der Zugabe einer starken Säure, wie HCl oder HNO_3 , oder durch Oxidation von SO_2 herrührt) durch Bildung von NH_4^+ (ausgehend vom immer in der Gasphase vorhandenen NH_3) neutralisiert. Weil der

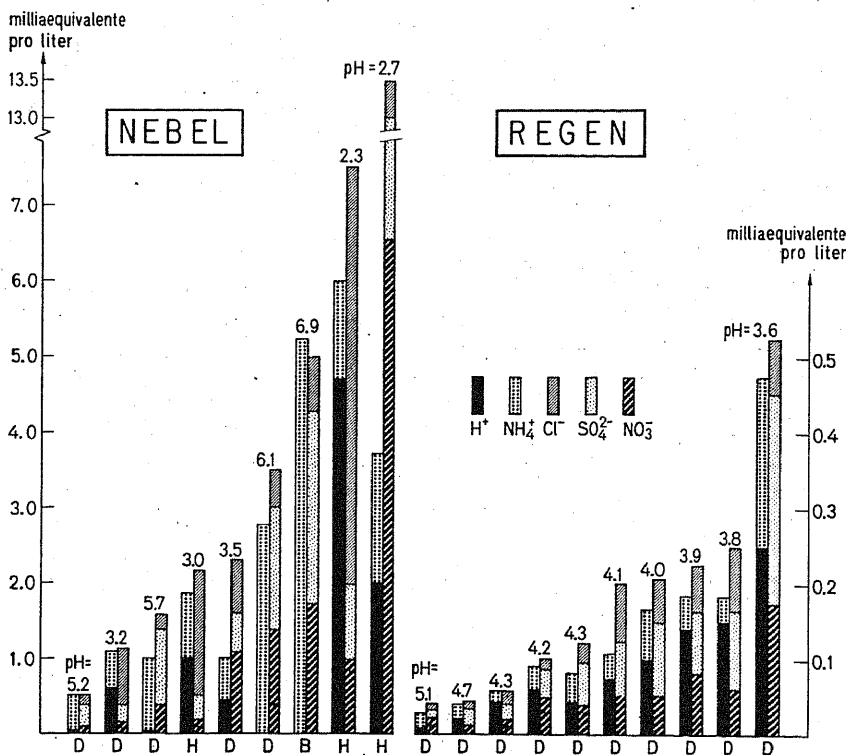


Fig. 5
Vergleich einiger Regen- und Nebelanalysen. Die Regenanalysen stammen aus Dübendorf. Die Nebelproben wurden in Dübendorf oder in der weiteren Umgebung von Zürich erhoben: D=Dübendorf, H=Hochnebel, B=Bodennebel. Man beachte die Unterschiede im Ordinalmassstab für Nebel und Regen. Bei Regen beträgt die Äquivalentsumme der Ionen 0,05-0,5 Milliäquivalente pro Liter, beim Nebel wird die Konzentration der Schadstoffe um ein bis zwei Grössenordnungen grösser.

pH immer relativ hoch gehalten wird, wird SO_4^{2-} bis zum vollständigen Verbrauch des SO_2 produziert.

- Im Falle einer schwachen Konzentration von NH_3 im Verhältnis zu SO_2 wird die Pufferkapazität durch NH_4^+

stark reduziert. Sobald diese Reserve von $\text{NH}_3(\text{g})$ zur Neige geht, d.h. wenn das Verhältnis von $[\text{NH}_4^+]/[\text{NH}_3]_{\text{total}}$ gegen 1 geht, wird jeder Zuwachs der Anionen-Konzentration durch eine äquivalente Menge von Protonen

aufgehoben. Die SO_4^{2-} -Konzentration nimmt zunächst schnell zu, wodurch der pH erniedrigt wird, dann, wenn alles NH_3 gelöst und als NH_4^+ ist, verlangsamt sich die Reaktion: die Geschwindigkeitskonstante ist tatsächlich zu klein (Fig. 6).

Mit Hilfe dieses Programmes wurden die Feldresultate der Nebelmessungen mit den berechneten Werten verglichen, die aufgrund der entsprechenden Anfangsbedingungen erhalten wurden. Der Vergleich bestätigt die obigen Folgerungen. Wie die Berechnungen zeigen, geben die molaren Verhältnisse von $[\text{NH}_4^+]:[\text{SO}_4^{2-}]$ Auskunft darüber, inwieweit das Sulfat von der direkten Oxidation des SO_2 im Nebelwasser oder indirekt durch die Aufnahme der Aerosole (in denen das SO_2 vorher oxidiert wurde) stammt (Fig. 8). Wenn der Einfluss der Aerosole klein ist gegenüber dem im Wasser gebildeten SO_4^{2-} , dann ist $[\text{NH}_4^+]:[\text{SO}_4^{2-}] \approx 2$. Wenn andererseits der Einfluss des Aerosols

$\{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3\}$ gross ist, dann strebt das Verhältnis $[\text{NH}_4^+]:[\text{SO}_4^{2-}]$ gegen 4.

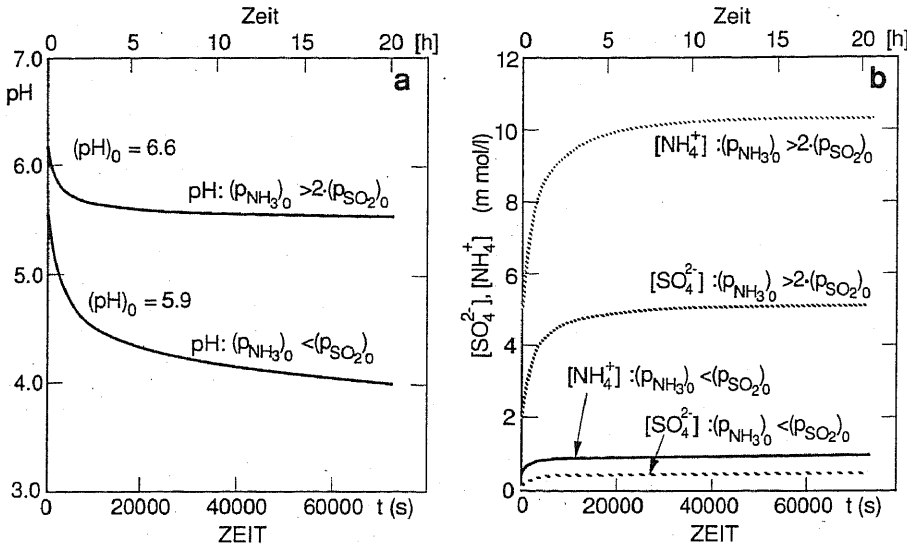


Fig. 7

SO₂-Oxidation in wässriger Phase:

Verlauf von pH, [NH₄⁺] und SO₄²⁻ als Funktion der Zeit

a) $(p_{\text{NH}_3})_0 > 2 \cdot (p_{\text{SO}_2})_0$; $(p_{\text{NH}_3})_0 = 8,0 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ ($[\text{NH}_3]_0 = 1,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$);

b) $(p_{\text{NH}_3})_0 < (p_{\text{SO}_2})_0$; $(p_{\text{NH}_3})_0 = 4,3 \cdot 10^{-9} \text{ atm}$ ($[\text{NH}_3]_0 = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$).

Anfangsbedingungen: $(p_{\text{SO}_2})_0 = 2,3 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$ ($[\text{SO}_2]_0 = 5,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$); $\{ \text{NH}_4\text{NO}_3 \}$ Aerosol = $10^{-8} \text{ mol m}^{-3}$ ($[\text{NO}_3] = 5,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$); $(p_{\text{O}_3})_0 = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ atm}$; $(p_{\text{CO}_2})_0 = 10^{-3,5} \text{ atm}$; Wassergehalt (q) = $1,84 \cdot 10^{-4} \text{ l m}^{-3}$; NH_3 und SO_2 : geschlossenes System; O_3 und CO_2 : offenes System. (Behra et al., 1989)

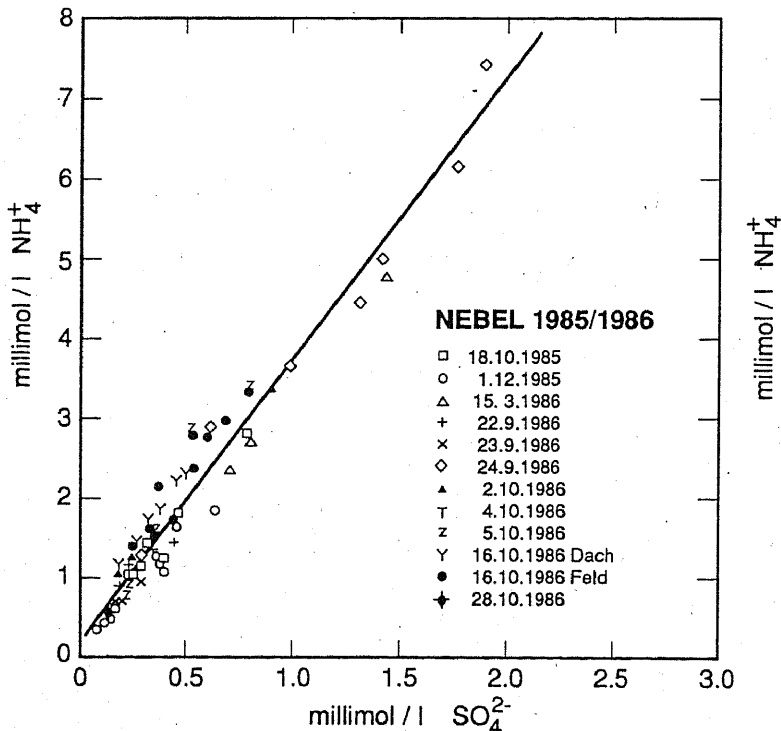


Fig. 8

Erstaunlich konstante molare Proportionen von gelöstem NH_4^+ zu SO_4^{2-} wurden in den Nebelereignissen von 1985 und 1986 gemessen. Die Neigung der Kurve ist 3,55. Aus Sigg et al. (1987)

Behra Ph., L. Sigg und W. Stumm, Dominating influence of NH_3 on the oxidation of aqueous SO_2 : The coupling of NH_3 and SO_2 in atmospheric water. Atmospheric Environment, 23/12, 2691-2707 (1989)

Hoigné J., H. Bader, W.R. Haag und J. Staehelin, Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water – III: Inorganic compounds and radicals. Water Res., 19, 993-1004 (1985)

Johnson C.A., L. Sigg und J. Zobrist, Case studies on the chemical composition of fogwater: The influence of local gaseous emissions. Atmospheric Environment 21/11, 2356-2374 (1987)

Ruprecht H. und L. Sigg, Interactions of aerosols (ammonium sulfate, ammonium nitrate and ammonium chloride) and of gases (HCl , HNO_3) with fogwater. Atmospheric Environment 24A (3), 573-584 (1990)

Seinfeld J.H., Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. Wiley, New York (1986)

Sigg L., W. Stumm, J. Zobrist und F. Zürcher, The chemistry of fog: Factors regulating its composition. Chimia 41, 159-165 (1987)

Sigg L. und W. Stumm, Aquatische Chemie. vdf, Zürich und Teubner, Stuttgart (1989)

Stadelmann, F.X., Stickstoff in der Landwirtschaft; Luft und Umwelt, FAC Oktobertagung 1988, Schriftenreihe der FAC Nr. 7 (1990)

Stumm, W., L. Sigg und J.L. Schnoor, Aquatic chemistry of acid deposition, Env. Science and Technology 21, 123-128 (1987)

Zobrist, J., L. Sigg, W. Stumm und F. Zürcher, Der Nebel als Träger konzentrierter Schadstoffe. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser 100, 371-393 (1988)

THE CHEMISTRY OF GASEOUS NITROGEN COMPOUNDS IN THE TROPOSPHERE

ALISTAIR KERR

In diesem Beitrag wird die Bedeutung der gasförmigen Stickstoffverbindungen N_2O , NO und NO_2 für die troposphärische Chemie dargestellt. Die wichtigste Quelle für troposphärisches N_2O sind die Ozeane. Eine leichte jährliche Zunahme des Gehaltes in der Troposphäre kann festgestellt werden. Auch bei anhaltender Zunahme wird der Beitrag dieses Gases zum Treibhaus-

effekt als klein eingestuft. Es gibt keine bedeutende troposphärische Senke für NO_2 , der grösste Teil dieses Gases wird durch langsames Aufsteigen in die Stratosphäre aus der Troposphäre entfernt. In der Stratosphäre kann N_2 photodissoziieren und in der Folge zur Umlagerung von stratosphärischen O_3 zu O_2 beitragen.

Durch Photodissoziation in der Troposphäre trägt NO_2 zur Bildung von O_3 bei, welches durch NO wieder abgebaut werden kann. Die Ozonbildung ist demnach vom Verhältnis der Konzentrationen dieser beiden Gase abhängig. Durch OH -Radikal initiierte Oxidation von flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) wird dieses Verhältnis zugunsten von NO_2 verschoben.

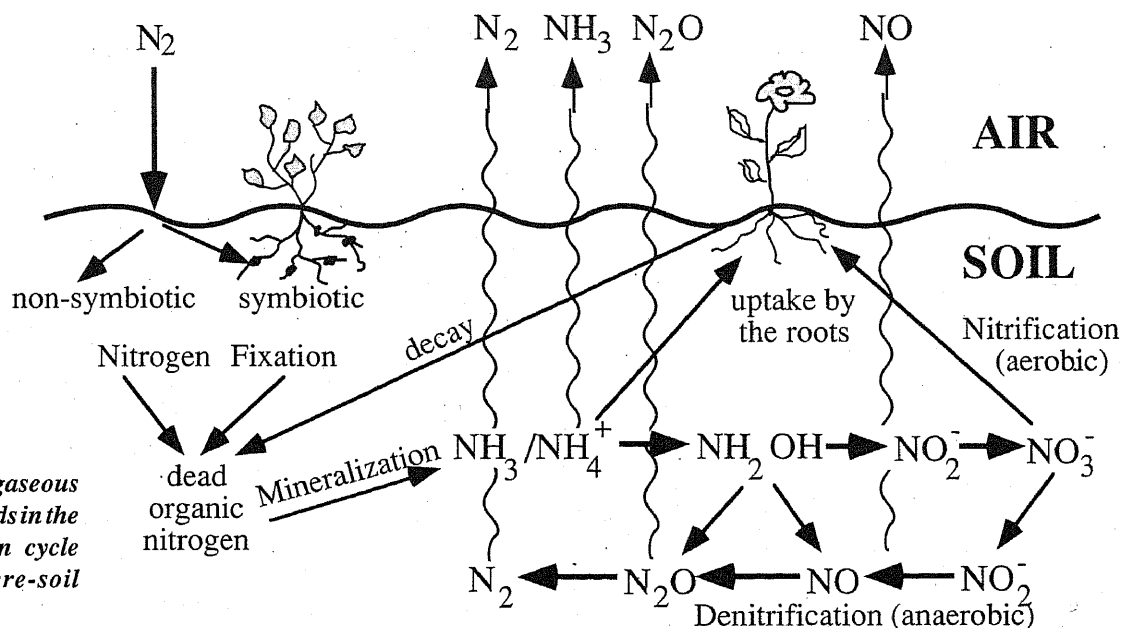


Fig.1
The generation of gaseous nitrogen compounds in the biological nitrogen cycle in the atmosphere-soil system.

INTRODUCTION

This presentation was aimed at providing a summary of the salient features of the role of gas-phase nitrogen compounds in atmospheric chemistry.

Figure 1 illustrates the sources of nitrogen containing gases involved in the biological nitrogen cycle in the atmosphere-soil system. Note that nitrogen (N_2), ammonia (NH_3), nitrous oxide (N_2O), and nitric oxide (NO) are produced both from NH_3/NH_4^+ and from NO_3^- sources.

Elementary N_2 plays no chemical role in atmospheric chemistry and was not discussed further. The involvement of NH_3/NH_4^+ in the troposphere was discussed in the previous presentation, consequently the present talk was focussed on N_2O and NO .

NITROUS OXIDE (N_2O)

This is an odourless, colourless,

unreactive and non-toxic gas. It is still widely used as a general anaesthetic. N_2O is found in the troposphere in trace quantities and appears to be uniformly distributed, with a mixing ratio of 310 ± 10 parts per billion. There is evidence of a very slight annual increase in this concentration.

Table 1.
Sources of N_2O in the Troposphere

Global Flux	Approximate % contribution
~ 40 Mt N/yr	
Soils	25
Oceans	65
Rivers and Estuaries	2
Biomass Burning	5
Fossil Fuel Combustion	3
Artificial Fertilizers	< 0.003

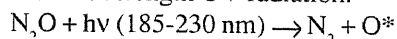
The estimated sources of N_2O contributing to the global flux are listed in Table 1, from which it is seen that the oceans are the major source and the release of N_2O via the use of artificial fertilizers contributes a tiny fraction of the total.

There are no established chemical sinks for N_2O in the troposphere, although it has been suggested that photodissociation of adsorbed N_2O might take place on surfaces such as desert sands. The main removal mechanism of N_2O from the troposphere is by slow diffusion into the stratosphere. On the basis of the estimated global flux of N_2O from the earth's surface and the estimated diffusion rates for N_2O into the stratosphere, the lifetime of N_2O in the troposphere has been estimated to range between 85 and 150 yr.

Concern has been expressed on the

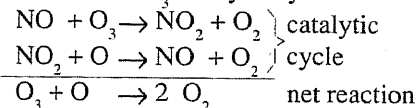
role of N₂O as a tropospheric greenhouse gas. The recent report of the International Panel on Climatic Change (IPCC) has estimated, on the basis of a global atmospheric circulation and chemical model, that by the year 2025 the contribution of N₂O to greenhouse warming will be of the order of only 4%.

N₂O plays an important part in stratospheric chemistry, since at elevations of >16 km, it can undergo direct photodissociation from the absorption of short wavelength UV radiation:



The resulting oxygen atom (O*) is electronically excited and extremely reactive and produces NO in the following reaction: $\text{O}^* + \text{N}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{NO}$

Nitric oxide then becomes involved in the ozone O₃ catalytic cycle:



Thus N₂O plays a key role in the natural stratospheric O₃ balance by converting O₃ back to O₂.

At present there are no indications that the use of nitrogenous fertilizers is causing any significant increase in the NO levels in the stratosphere, thereby enhancing the natural level of ozone depletion. Likewise the levels of NO emitted directly into the stratosphere from high-flying aircraft appear to present no immediate threat to the ozone layer, but this aspect requires continued awareness of the potential problem.

NITRIC OXIDE (NO) AND NITROGEN DIOXIDE (NO₂)

Nitric oxide is a colourless, relatively non-toxic gas but it is readily converted to the higher oxide, nitrogen dioxide,

Table 2
Sources of NO_x in the Troposphere

Global Flux ~40 Mt N/yr	Approximate % contribution
Fossil Fuel Combustion	35
Biomass Burning	28
Release from Soils	14
Lightning Discharges	13
NH ₃ Oxidation	8
High-Flying Aircraft	2

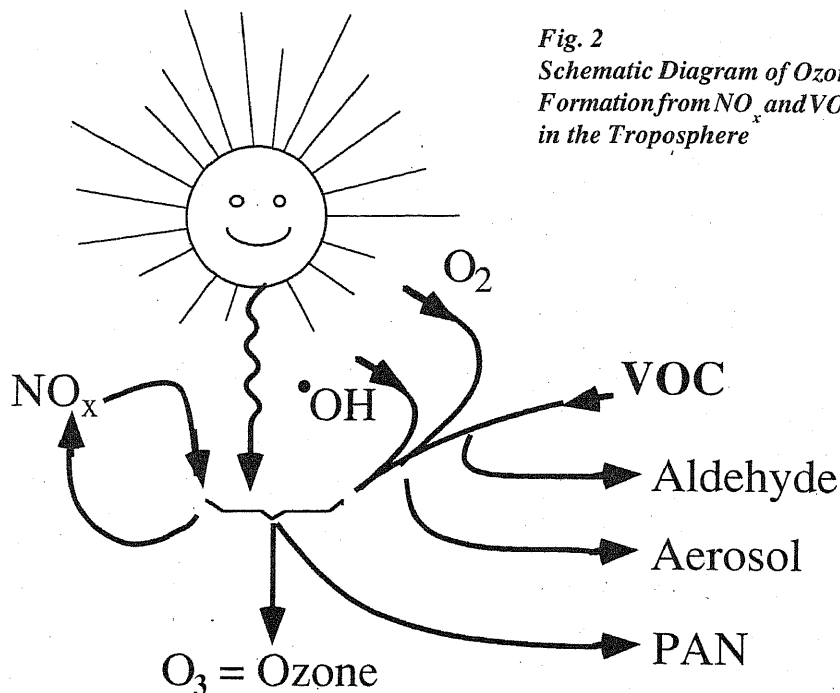
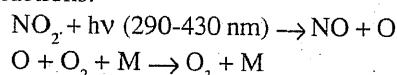


Fig. 2
Schematic Diagram of Ozone Formation from NO_x and VOC in the Troposphere

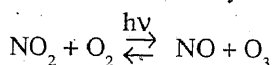
which is a highly toxic, chemically reactive, brown gas. The sum of concentrations NO + NO₂ is referred to as NO_x and the sources and estimated contributions to the global NO_x budget are shown in Table 2.

The importance of NO_x in the lower atmosphere lies in the ability of these molecules to generate tropospheric ozone (O₃). Levels of O₃ > 0.12 parts per million (U.S. standard) in the troposphere are usually taken as an indication of photochemical air pollution. The ozone is produced in the following reactions:



and kept in balance by the rapid reaction: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$

We can represent this dynamic chemical situation by the steady-state:



This gives rise to a level of O₃ which is controlled mainly by the ratio NO₂/NO. Any process which converts NO to NO₂ thereby increases the ambient level of O₃.

The release of volatile organic compounds (VOC), consisting of hydrocarbons and other species, into the troposphere sets off a sequence of reactions for converting NO to NO₂ and hence to higher O₃ concentrations.

This photo-oxidation mechanism of VOC's in the NO_x polluted troposphere involves a complicated series of radical reactions. The sequence is initiated

by the hydroxyl radical (OH) which functions as the main tropospheric scavenging agent in the eventual removal of most trace gases released at the earth's surface. This mechanism is represented by the simple schematic diagram shown in Figure 2.

Note that this reactions scheme also involves the formation of PAN (peroxyacetyl nitrates), the notorious eye irritant in photochemical smog, which is used along with O₃ as a measure of photochemical air pollution.

The atmospheric nitrogen cycle is closed by the formation of nitric acid from gas-phase reaction between hydroxyl radicals and NO₂:



Nitric acid is stable in the atmosphere and is returned to the surface of the earth, dissolved in the precipitation elements, mainly rain, but also as ammonium nitrate via atmospheric aerosols.

EAWAG RESEARCH PROJECT

The gas-phase atmospheric chemistry group is continuing a research project concerned with studies of the kinetics and mechanisms of the formation of organic nitrates (RONO₂) in the troposphere. These molecules constitute a small, but potentially important, class of nitrogen compounds. They are generated in the photo-oxidations of VOC's in the NO_x polluted troposphere and they can play a key role in the ozone generating potential of certain VOC's.

ON-LINE FELDMESSUNGEN VON NH_4 , NH_3 UND NO_2 IN FLIESSGEWÄSSERN

MICHAEL BERG

Mit gereinigten Abwässern gelangen beträchtliche Mengen der labilen N-Verbindungen Ammonium, Ammoniak und Nitrit in unsere Gewässer. Aufgrund der akuten Fischtoxizität von NH_3 und NO_2^- spielen die Konzentrationen dieser Parameter für Wasserqualitätsbeurteilungen eine wichtige Rolle. Nun weisen aber diese N-Verbindungen in Fließgewässern oft massive tageszeitliche Konzentrations-Schwankungen auf, die weder mit Stich- noch mit Sammelproben erfasst werden können (vgl. Fig. 5). Zudem unterliegen diese N-Spezies im Fluss biologischen und chemischen Umwandlungsprozessen, deren Quantifizierung unter natürlichen Bedingungen im Fluss sehr komplex ist. Nur kontinuierliche Messungen direkt am Fluss (on-line) erlauben es daher, die labilen N-Parameter mit genügender Genauigkeit zu erfassen. Ein speziell dafür entwickeltes Messinstrument dient ausserdem dazu, die wichtigsten N-Umwandlungsprozesse unter natürlichen Bedingungen mit Hilfe von Modellrechnungen zu identifizieren und eine quantitative Gewichtung dieser Vorgänge vornehmen zu können (vgl. Beitrag von P. Reichert).

1. ON-LINE N-ANALYTIK

Die Schwierigkeit von on-line N-Messungen in Fließgewässern besteht darin, dass diese Parameter aufgrund mangelnder Empfindlichkeit nicht einfach mit chemischen Sensoren bestimmt werden können. Sie verlangen vielmehr eine relativ aufwendige Analytik, die folgenden Anforderungen gerecht werden muss:

- Automatische und simultane Bestimmung von NH_4 -N und NO_2 -N mit einer Ansprechzeit von höchstens zwei Minuten und einer Nachweisgrenze von $1 \mu\text{g NO}_2\text{-N/l}$ resp. $3 \mu\text{g NH}_4\text{-N/l}$.
- Zeitliche Auflösung von 6 Bestimmungen pro Stunde.
- Kleiner Reagenzienverbrauch ($< 0.33 \text{ l/Tag}$) und geringer Wartungsaufwand.
- Autokalibrierung.
- Flexibles Steuer- und Messsystem mit Grafikfähigkeit und Datenspeicherung auf Diskette.
- Simultane Erfassung von Temperatur, Pegel, Sauerstoffgehalt und pH.

Mit Hilfe der Fließinjektionsanalyse (FIA), die man durch optimale Verknüpfung mit einem Steuer- und Messcomputer vollautomatisieren konnte, gelang es, einen on-line Monitor zu entwickeln, der den Anforderungen gerecht wurde (vgl. Kapitel 2).

Die FIA-Analytik ist eine Mikroanalysetechnik. Sie beruht auf der Injektion von Proben in einen fließenden Reagenzienstrom und der anschliessenden Detektion des Reaktionsproduktes in einem Durchflussdetektor. Dabei erreichen in allgemeinen weder die chemischen noch die physikalischen Prozesse im System den Gleichgewichtszustand [6].

Wichtigste Merkmale der FIA:

- kleine Probenvolumina: 20-200 μl
- geringer Reagenzienverbrauch: 0.3-1.0 ml/min
- hoher Probendurchsatz: bis 200/h
- hohe Empfindlichkeit z.B. NO_2^- : $0.2 \mu\text{g N/l} = 0.2 \text{ ppb}$!

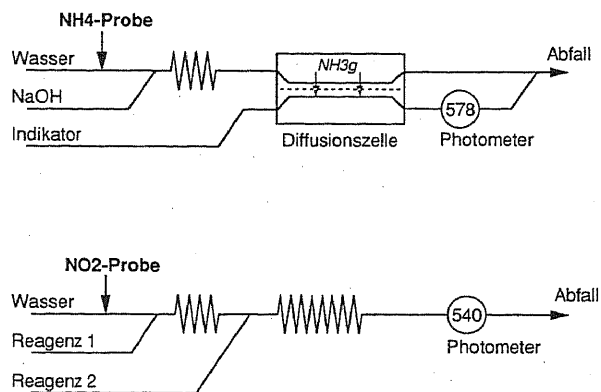
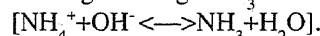


Fig. 1:
Schemata für die photometrische FIA-Bestimmung von NH_4 -N und NO_2 -N. 1a) Manifold der Ammoniumanalyse. 1b) Manifold der Nitritanalyse.

NH_4 -N Bestimmung mit FIA [2] (Fig. 1a)

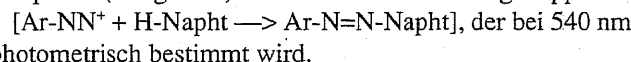
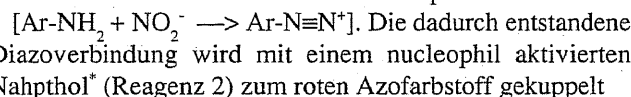
Zur Bestimmung von NH_4 -N wird die Probe über ein Injektionsventil in einen Trägerstrom (Reinstwasser) injiziert. Dieser vermischt sich mit einem Natriumhydroxidstrom, wobei sich das gasförmige NH_3 bildet



In der Gasdiffusionszelle permeiert NH_3 durch eine mikroporöse Teflonmembrane in einen Farbindikatorstrom. Durch die Reaktion mit Ammoniak wird das Gleichgewicht auf die anionische Form des Indikators verschoben, wonach die Intensität der damit verbundenen Farbänderung bei 578 nm gemessen wird $[\text{NH}_3 + \text{HInd} \longleftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{Ind}]$.

NO_2 -N Bestimmung mit FIA [3] (Fig. 1b)

Die Probe wird mittels Injektionsventil in einen Trägerstrom injiziert, der sich anschliessend mit einem Sulfanilamid-Strom (Reagenz 1) vermischt. Dabei wird Sulfanilamid von dem in der Probe vorhandenen Nitrit bei pH 2 diazotiert



2. MESSAPPARATUR (FIG. 2)

Flusswasser enthält Schwebestoffe und Mikroorganismen. Für FIA muss die Probe jedoch frei von jeglichen Partikeln sein, was eine Filtration des Flusswassers erfordert. Andernfalls bildet sich in den Schläuchen ein Bewuchs, dessen biologische Aktivität sehr hoch ist und somit die Werte der N-Analytik verfälscht [4].

Die kontinuierliche Flusswasser-Mikrofiltration erfolgt über zwei tangential durchströmte Filter, wobei der hohe Durchfluss

* N-(1-Naphthyl)-ethylendiamindihydrochlorid.

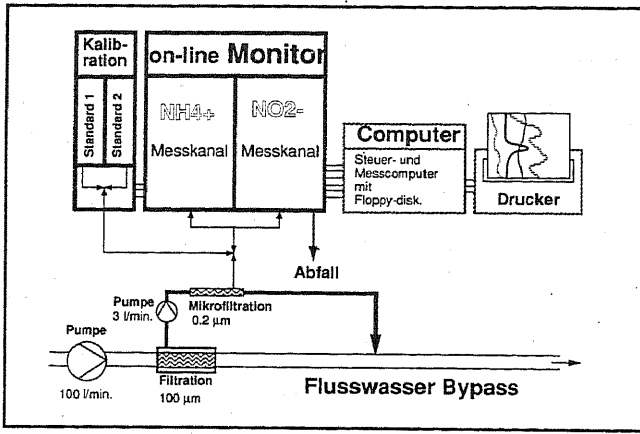


Fig. 2:
On-line Analytik-Schema: Nach der kontinuierlichen Mikrofiltration wird das Flusswasser vom on-line Monitor analysiert. Die Datenspeicherung übernimmt der Steuer- und Messcomputer, und die Resultate können über den Drucker graphisch dargestellt resp. ausgedruckt werden.

eine Selbstreinigung der Filteroberflächen bewirkt. Die Porenweite des Mikrofilters von 0.2 µm verspricht zudem eine Sterilfiltration des Flusswassers [5].

Die Steuerung des Monitors übernimmt ein Kleincomputer, der gleichzeitig alle Messresultate auf Diskette abspeichert. Sämtliche Messwerte können ausserdem mit einem integrierten Vierfarbendrucker vor Ort graphisch dargestellt und über eine serielle Schnittstelle (RS-232) auf einen anderen Computer übertragen werden. Alle zwölf Stunden führt der Monitor eine Selbstkalibrierung aus, wobei zwei Eichstandards mit unterschiedlichen Konzentrationen analysiert werden.

3. AUFBAU EINER MESSSTATION (FIG. 3)

Über einen Bypass wird Flusswasser in die Messstation (Haus, Bauwagen, Wohnwagen, usw.) gepumpt und dort kontinuierlich filtriert. In bestimmten Intervallen analysiert der on-line Monitor den Gehalt an Ammonium und Nitrit. Parallel dazu wird die Wassertemperatur, der pH-Wert, die Sauerstoffkonzentration sowie die Wasserabflussmenge Q gemessen und ebenfalls auf Diskette abgespeichert. Diese Zusatzinformationen dienen der Dateninterpretation und erlauben zudem die Berechnung des Ammoniak-Gehaltes (über T, pH und $\text{NH}_4\text{-N}$) [6].

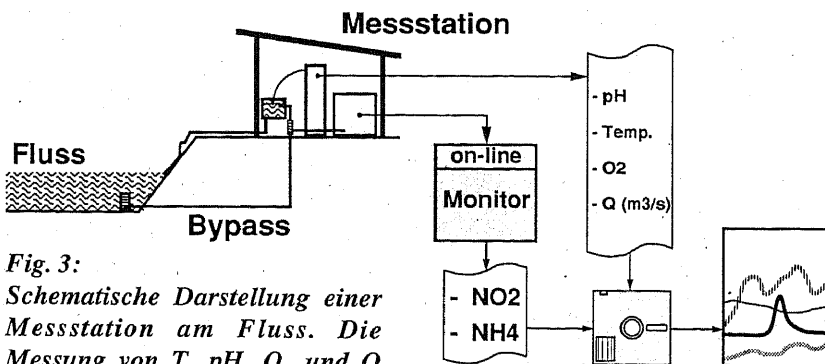


Fig. 3:
Schematische Darstellung einer Messstation am Fluss. Die Messung von T, pH, O_2 und Q erfolgt über Elektroden resp. Sonden, deren Messwert jederzeit abgefragt werden kann.

4. GANGLINIEN VON NH_4^+ , NH_3 UND NO_2^- IN FLIESSGEWÄSSERN

Die meisten Messungen erfolgten bisher an der Glatt, kurz vor ihrer Mündung in den Rhein. Ausserdem untersuchte man die Thur, deren Wasser aus den Voralpen stammt und durch keinen See gepuffert wird, wenige Kilometer bevor sie ebenfalls in den Rhein mündet [7]. Die Glatt führt auf ihrer kurzen Fließstrecke durch stark besiedeltes Gebiet, wobei sie mit kommunalen Abwässern überdurchschnittlich stark belastet wird. An der Messstelle in Rheinsfelden führt der Fluss bei einer mittleren Wasserfracht von 5 m³/s gereinigte Abwässer von rund 400'000 Einwohnergleichwerten mit sich und bietet sich als Studienobjekt mit hohen Ammonium- und Nitritwerten an.

In Fig. 4 sind die Resultate einer einwöchigen Messreihe vom Mai 1990 an der Glatt in Rheinsfelden dargestellt. Fig. 4a) zeigt den entsprechenden Verlauf von pH, Temperatur und Wasserabfluss während dieser Woche. Wie aus Fig. 4b) hervorgeht, weist die Glatt sehr ausgeprägte NH_4^+ - und NO_2^- -Schwankungen auf. Ammonium variiert dabei zwischen 50-1300 µg $\text{NH}_4\text{-N/l}$, während die Nitrit-Werte zwischen 200-500 µg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ liegen. Der sprunghafte Ammonium-Anstieg am Dienstag von 150 auf 1300 µg/l innert drei Stunden verläuft parallel zu einer massiven Wasserfrachtserhöhung, und ist somit auf heftige Niederschläge zurückzuführen. Ebenso resultieren die hohen Ammonium-Werte am Mittwoch und am Freitag aus Regenereignissen.

Ganz anders sehen die Ammoniak-Ganglinien in Fig. 4c) aus. Obwohl NH_3 mit NH_4^+ im Gleichgewicht steht, sind die NH_3 -Konzentrationsmaxima nicht auf Niederschläge zurückzuführen. Eine viel wichtigere Rolle spielt hier die Temperatur und v.a. der pH. Der " NH_3 -Peak" vom Mittwoch wurde nämlich hauptsächlich durch die Erhöhung des pH von 7.7 auf 8.4 hervorgerufen, während gleichzeitig die Temperatur anstieg und die NH_4^+ -Konzentrationen über 600 µg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ lagen. Fig. 4 veranschaulicht die Variabilität von NH_4^+ , NH_3 und NO_2^- im Frühling. Neben den ähnlichen Tagesgängen bei Trockenwetter (Montag, Donnerstag, Sonntag) sind die Auswirkungen von Niederschlägen gut ersichtlich und der Zusammenhang von Temperatur, pH und $\text{NH}_4\text{-N}$ bezüglich $\text{NH}_3\text{-N}$ kann ermittelt werden. Wie sieht die Situation aber in anderen Jahreszeiten aus?

In Fig. 5 sind NH_4^+ und NO_2^- -Wochenganglinien von Winter (Januar), Frühling (Mai) und Sommer (Juli) 1990 dargestellt.

Dabei zeigt sich, was für eine wichtige Rolle die mittlere Temperatur auf das Erscheinungsbild und den Konzentrationsbereich der Ganglinien ausübt. Ammonium erreicht im Winter Konzentrationen, die weit über dem heute gültigen Qualitätsziel von 500 µg $\text{NH}_4\text{-N/l}$ liegen [8]. Mit zunehmender Temperatur findet man weniger $\text{NH}_4\text{-N}$ und im Sommer sinken die Werte teilweise sogar unter die Nachweisgrenze von 3 µg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Gerade umgekehrt verhält es sich bei Nitrit. Während die mittlere NO_2^- -Konzentration im Winter nicht gross variiert und ca. 150 µg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ beträgt, treten im Mai bei merklichen Tagesschwankungen Konzentrationen auf, die 300 µg $\text{NO}_2\text{-N/l}$ mehrheitlich über-

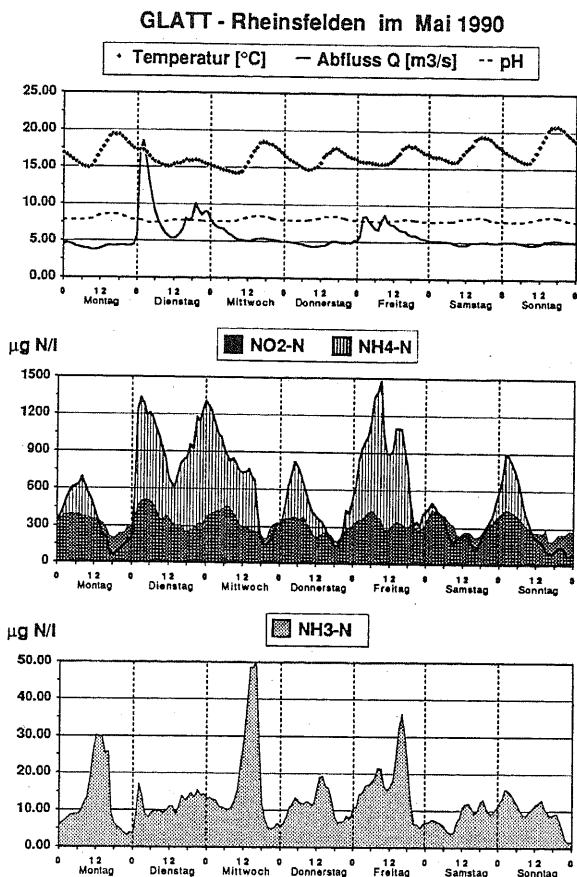


Fig. 4:
 Einwöchiger Ausschnitt von on-line Messungen in der Glatt bei Rheinsfelden im Mai 1990.
 a) Temperaturverlauf, Abfluss & pH während dieser Woche.
 b) Ganglinien von NH_4 -N & NO_2 -N in $\mu\text{g N/l}$ ($=\text{mg N/m}^3$).
 c) Berechnete NH_3 -N Ganglinien in $\mu\text{g N/l}$.

schreiten. Im Juli sind die Nitrit-Werte sogar höher als die entsprechenden Ammonium-Werte und die Tag/Nacht-Schwankungen sind sehr ausgeprägt. Im Winter können die Tagesschwankungen vorwiegend auf die Abflussschwankungen der verschiedenen Kläranlagen im Glattal zurückgeführt werden. Im Frühling nimmt die Nitrifikationsleistung im Fluss mit der Temperatur zu und der Einfluss der einzelnen Abwässereinleiter auf die Stickstoff-Ganglinien wird immer undeutlicher.

Wie schon eingangs erwähnt, gilt die Glatt als Studienobjekt mit hohen, kommunal bedingten N-Belastungen. Messungen an anderen Flüssen haben jedoch gezeigt, dass die Situation an der Glatt keineswegs einmalig ist [9]. Weitere Messungen an der Thur (Fig. 6) veranschaulichen NH_4 - und NO_2 -Konzentrationen in einem Fluss, der bezüglich Stickstoffkomponenten kleineren Belastungen ausgesetzt ist als die Glatt.

Die on-line Aufzeichnungen in Fig. 6 stammen beide aus dem Sommer 1989. Die Wassertemperatur der Glatt liegt knapp 2°C über derjenigen der Thur. Die Thur weist zu dieser Jahreszeit rund zehnmals tiefere Konzentrationen auf als die Glatt. Zudem sind in der Thur keine tageszeitlichen

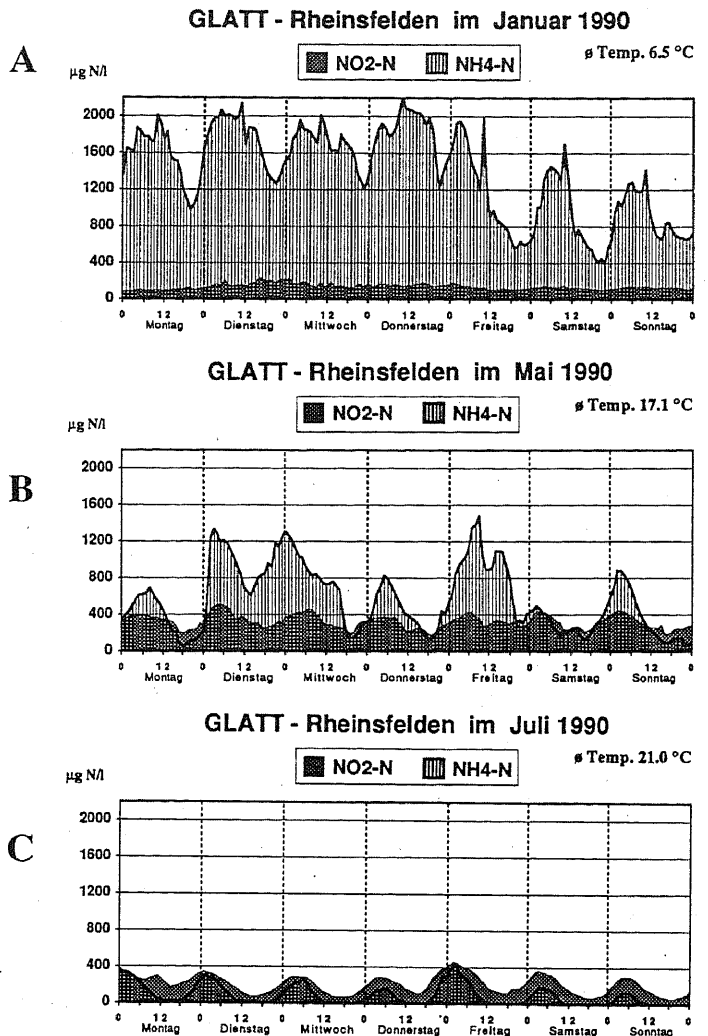


Fig. 5:
 Wochenganglinien der Glatt bei Rheinsfelden zu verschiedenen Jahreszeiten. Zum Vergleich sind alle Figuren im selben Massstab (0-2200 $\mu\text{g N/l}$) aufgezeichnet.

Konzentrationschwankungen anzutreffen. Die Spitzenwerte der Thur am Montag resultieren ebenso aus heftigen Niederschlägen, wie die Konzentrationsmaxima der Glatt vom Freitag bis Samstag. Obwohl Nitrit in der Thur auch zeitweise in höheren Konzentrationen vorliegt als Ammonium, halten sich die beiden N-Spezies mehr oder weniger die Waage. Die Konzentrationswerte der Thur können für diesen Fall als tolerierbar eingestuft werden, was von der Glatt nicht behauptet werden kann. Vor allem die hohen NO_2 -Konzentrationen, die zu jener Jahreszeit in der Glatt gemessen wurden, wirken sich sehr negativ auf die Fauna aus (vgl. Beitrag von R.Müller).

5. ERMITTLUNG DES N-HAUSHALTES IN FLIESSGEWÄSSERN

Die eigentliche Motivation für die Entwicklung eines on-line N-Analysators war die Frage nach dem Verhalten der labilen Stickstoffverbindungen, nachdem sie durch gereinigte Abwässer in unsere Flüsse gelangen. Um die N-Konzentrationen in einem Fluss verfolgen zu können, müssen mindestens zwei Messstationen die Ganglinien entlang einer zuflussfreien

Fließstrecke parallel aufzeichnen. Ziel dieser Untersuchungen ist es, die für die Konzentrationen von $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NH}_3\text{-N}$ und $\text{NO}_2\text{-N}$ im Gewässer massgebenden Prozesse, Parameter und Umweltbedingungen zu identifizieren und zu beschreiben.

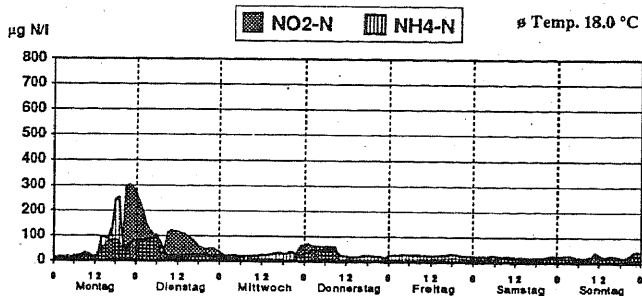
Eine Messkampagne im Sommer 1990 sollte Aufschluss darüber geben, was für ein Schicksal Ammonium, Nitrit und

Ammoniak nach der letzten nennenswerten Kläranlage im Glattal (ARA Bülach) ereilt. Dank der spontanen Mithilfe des Amtes für Gewässerschutz und Wasserbau des Kt. Zürich (AGW) konnten an den letzten neun Kilometern der Glatt sogar drei Messstationen installiert und über mehrere Wochen gleichzeitig betrieben werden (Fig. 7).

Die Resultate einer Woche dieser Messkampagne sind in Fig. 8 dargestellt. Die Fliesszeit von der ersten zur zweiten Station war ungefähr gleich lang wie diejenige von der zweiten zur dritten Station, nämlich zwei bis drei Stunden. Die durchschnittliche Wassertemperatur lag während dieser Messkampagne bei 20.5°C . Betrachtet man in Fig. 8a) den Verlauf von Ammonium im Längsverlauf, ist ein deutlicher Rückgang innert weniger Stunden auszumachen. Weiter sieht man, dass im 1. Flussabschnitt zwischen km 26.0 und km 30.3 mehr NH_4^+ abgebaut wird als im 2. Abschnitt bis zum km 35.1. Oft sind die NH_4 -Konzentrationen bereits bei km 30.3 praktisch null. NH_4^+ wird bekanntlich von Nitrosomonas und Nitrobakter über die Zwischenstufe NO_2^- zu NO_3^- oxidiert. Die biologische Aktivität im Fluss bestimmt dabei, wie schnell die einzelnen Prozesse ablaufen. Wird mehr NO_2^- gebildet als momentan von Nitrobacter weiteroxidiert werden kann, führt dies zeitweilig zu einem NO_2^- -Anstieg [10]. Um eine solche Situation handelt es sich in Fig. 8b). Die Nitritwerte sind bei km 30.3 oft höher als bei km 26.0. Erst an der untersten Messstation (km 35.1) weist die Glatt netto weniger Nitrit auf als zuoberst. Dieses Beispiel zeigt die Komplexität des N-Haushaltes in einem Fließgewässer. Die einzelnen Einflussfaktoren sind zum Teil von lokaler Bedeutung und können nicht ohne weiteres auf den gesamten Flusslauf übertragen werden.

Modellrechnungen anhand der Daten dieser Messkampagne sollen das Verständnis dieser Prozesse erleichtern und quantitative Aussagen über die Einflussfaktoren erlauben (vgl. Beitrag P.Reichert). Weitere Messkampagnen dieser Art zu verschiedenen Jahreszeiten und an verschiedenen Flüssen werden dazu beitragen, einen tieferen Einblick in den N-Haushalt zu erhalten.

THUR - Andelfingen im August 1989



GLATT - Rheinsfelden im Juni 1989

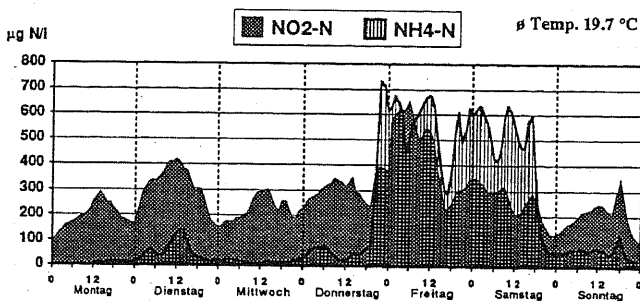


Fig. 6: Vergleich von Wochenganglinien der unterschiedlichen Flüsse Glatt und Thur aus dem Sommer 1989. Die Figuren sind im gleichen Maßstab (0 bis 800 $\mu\text{g N/l}$) aufgezeichnet.

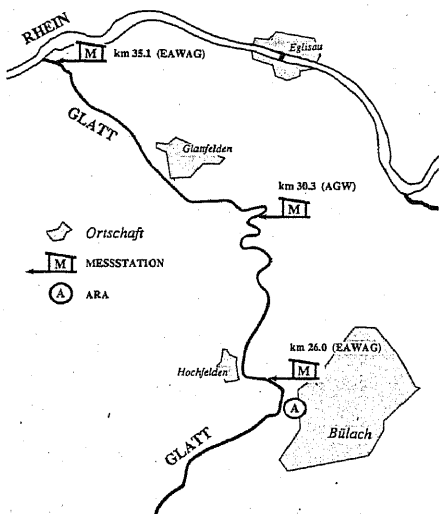


Fig. 7: Diese vereinfachte Übersichtskarte des unteren Glattals zeigt den Standort der drei Messstationen, die im Sommer 1990 über drei Wochen die labilen N-Parameter Ammonium und Nitrit, sowie T, Q, pH und O_2 parallel aufgezeichnet haben.

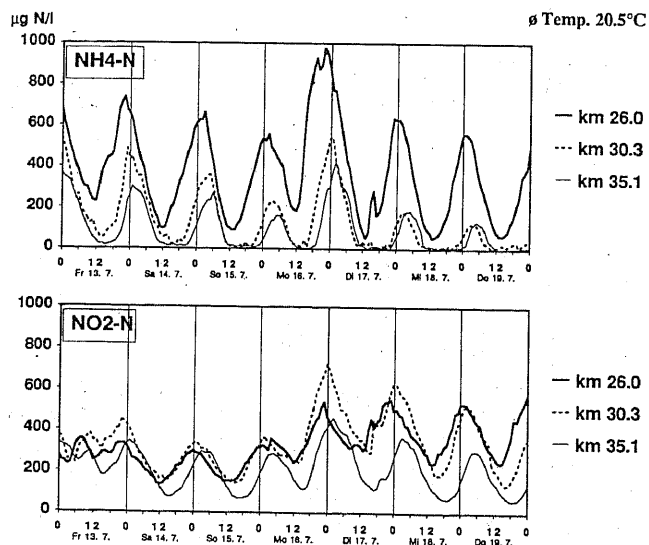


Fig. 8: Längsverlauf von Ammonium und Nitrit zwischen km 26.0 und 35.1 im unteren Glattal während 7 Tagen im Juli 1990.

6. ANWENDUNGSBEREICHE DIESER ON-LINE MESSTECHNIK

- Überwachung von Fließgewässern, Kläranlagen, Industrieabwässern, etc.
- Monitoring von anorganischen N-Komponenten in Langzeit-Laborversuchen.
- Messkampagnen mit mehreren Messstationen entlang einer Fließstrecke zur Ermittlung des N-Haushaltes eines Flusses anhand von Modellrechnungen.
- Mehrwöchige "Bestandesaufnahmen" zu verschiedenen Jahreszeiten für Wasserqualitätsbeurteilungen.

Hinweis:

Das Messinstrument kann auch für on-line Messungen anderer Parameter wie z.B. Nitrat, Phosphat, Chlorid, Alkalinität, u.a. eingesetzt werden.

- [1] Ruzicka J., and Hansen E.H., Flow Injection Analysis, Chemical Analysis vol 62, Verlag Wiley New York.
- [2] Van Son M. et al., Determination of total ammoniacal nitrogen in water by flow injection analysis and gas-diffusion membrane. Anal. Chim. Acta 153, 271 (1983).
- [3] Nakashima S. et al., Spectrophotometric determination of nitrite in natural waters by flow injection analysis. Anal. Chim. Acta 155, 263 (1983).
- [4] Zürcher F., Kontinuierliche Flusswasserprobenahme: Veränderung der Zusammensetzung durch den "Bewuchs" im Verteilschlauch. Interner Bericht EAWAG (Dez. 1984).
- [5] Microgon Inc., Crossflow-Filter, Applications-Dokumentation. Microgon Inc., Laguna Hills, CA 92653 (USA).
- [6] Eidgenössisches Departement des Inneren. Richtlinien für die Untersuchung von Oberflächenwasser 30 (1983).
- [7] Berg M., On-line Messungen von Ammonium in der Thur. EAWAG Jahresbericht 1989, 4-39, ETH Zürich.
- [8] Verordnung über die Abwassereinleitungen vom 8. Dez. 1975. Sammlung des Bundesrechts Ziff. 814.225.21, Bern, Schweiz.
- [9] Pfister A., Nitritmessungen in der Reppisch. Wasser Energie Luft 79, 65-66 (1987).
- [10] Gujer W., Nitrit in Fließgewässern, Ein erweitertes Nitrifikationsmodell. Schweiz. Z. Hydrol. 40/2, 211-230 (1978).

MODELLIERUNG DES STICKSTOFFHAUSHALTES IN FLIESSGEWÄSSERN

PETER REICHERT UND OSKAR WANNER

EINLEITUNG

Interessiert man sich für das Schicksal der Stickstoffverbindungen in einem speziellen Fließgewässer bei den aktuellen Einleitbedingungen, so kann man dies mit Hilfe von Messungen bestimmen. Will man jedoch diese Resultate auf andere Einleitbedingungen, andere hydraulische Verhältnisse oder gar auf andere Fließgewässer extrapolieren, so benötigt man das quantitative Verständnis für die im Fließgewässer ablaufenden Prozesse. Da immer viele einander gegenseitig beeinflussende Prozesse gleichzeitig ablaufen, ist hierzu mathematische Modellierung nötig.

METHODIK DER MODELLIERUNG

Die Modellierung besteht aus zwei Teilaspekten: Es sind dies die numerische Berechnung der Resultate gegebener Umwandlungsprozesse und die Bestimmung und Formulierung der relevanten Umwandlungsprozesse selbst. Die Resultatberechnung für ein gegebenes Problem kann numerisch sehr anspruchsvoll und aufwendig sein; sie ist jedoch bei genügendem Aufwand mit einem vernachlässigbaren Fehler

durchführbar und bietet keine grundsätzlichen Probleme. Demgegenüber ist die Modellfindung ein viel komplexeres Problem. Es müssen die relevanten Prozesse gefunden und korrekt formuliert werden. Fehler bei der Formulierung der Prozesse sind extrem schwierig zu quantifizieren. Fig. 1 zeigt das Vorgehensschema bei der Modellfindung: Zuerst wird ein allgemeines Modell, das alle bekannten Prozesse enthält, aufgestellt. Dieses Modell ist meist viel zu komplex für die praktische Anwendung. Deshalb wird eine Analyse der Bedeutung der verschiedenen Prozesse durchgeführt. Durch Vernachlässigung der weniger wichtigen Prozesse erhält man ein vereinfachtes Modell, dessen Parameter man mit Hilfe der Messungen zu bestimmen versucht. Danach kommt die Analyse der Ergebnisse. Man diskutiert:

- systematische Abweichungen zwischen den Berechnungen und den Messungen,
- die Bestimmbarkeit und Unabhängigkeit der Modellparameter,
- die Grösse der Modellparameter (sind die Werte vernünftig im Vergleich zu Literaturwerten oder zu

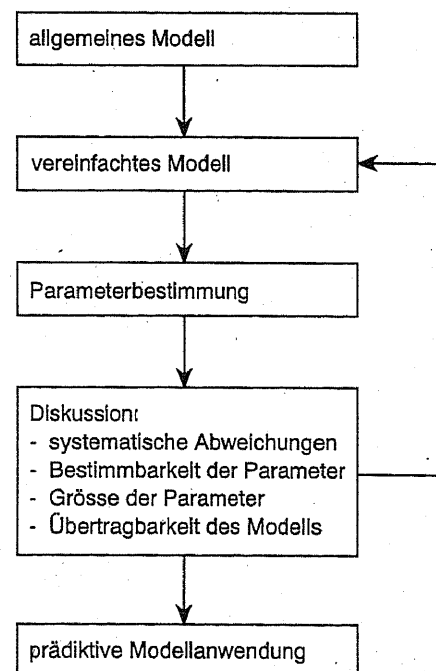


Fig. 1:
Vorgehen bei der Modellfindung

anderen Erfahrungswerten?),
- die Übertragbarkeit des Modells.
Mit den Resultaten dieser Diskussion geht man nochmals zurück zur Überprüfung des Schrittes vom allgemeinen

zum vereinfachten Modell. Allfällige Unstimmigkeiten müssen durch eine Korrektur der berücksichtigten Prozesse oder der Prozessformulierungen behoben werden. Mit dem revidierten Modell wird wieder eine Parameterbestimmung und eine Resultatdiskussion durchgeführt. Dieser Zyklus muss so oft durchlaufen werden, bis die Modellrechnung zu einer vernünftigen Übereinstimmung mit den Messwerten führt. Diese iterative Modellüberprüfung ist sehr wichtig und sollte für jeden neuen Anwendungsfall durchgeführt werden. Erreicht man eine Stabilisierung des Modells für mehrere Anwendungsfälle, so kann das Modell auch prädiktiv eingesetzt werden.

PARAMETERBESTIMMUNG

Konzentrationsganglinien im Fließgewässer sind eine Folge der Zuflüsse, der Umwandlungsprozesse in den Kläranlagen und der Umwandlungsprozesse im Fließgewässer selbst. Um die Prozesse im Fließgewässer zu bestimmen, sind folglich mindestens zwei Messstationen an einer zuflussfreien Messstrecke nötig. Wie in Fig. 2 veranschaulicht, werden die Messwerte der ersten Station als Eingabedaten des Modells verwendet, während diejenigen der zweiten Station dem Vergleich mit der Rechnung und damit der Parameterbestimmung des Modells dienen.

MODELLKONZEPTE

Für die im folgenden durchgeführten Berechnungen wurde das an der EAWAG entwickelte Simulationsprogramm RIVERSIM [1] eingesetzt. Da die im Fließgewässer transportierten Stickstoffverbindungen die Wasserströmung nicht beeinflussen, und da

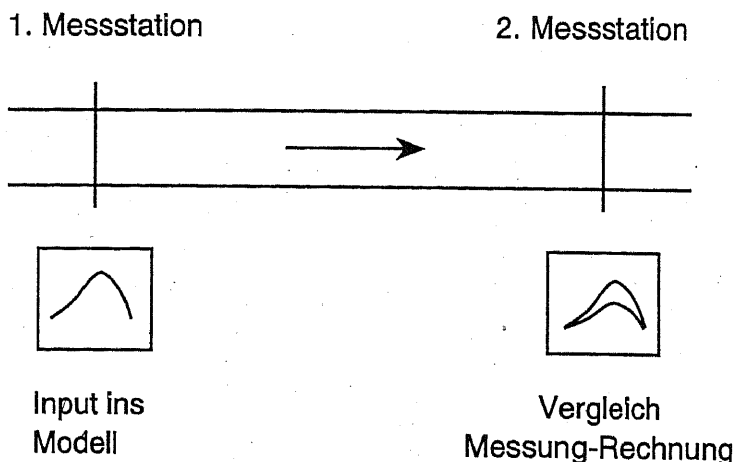


Fig. 2: Vorgehen bei der Parameterbestimmung

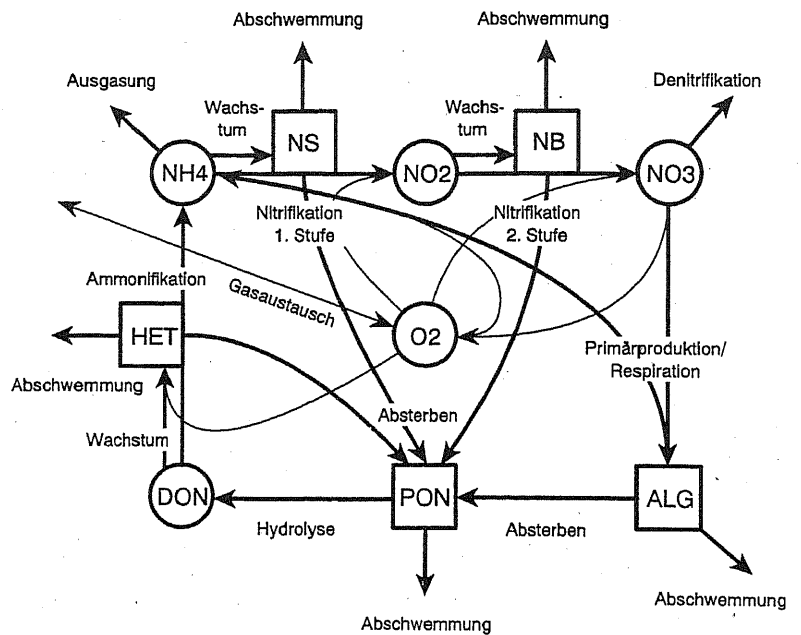


Fig. 3: Allgemeines Stickstoffkreislaufmodell (dicke Pfeile); die dünnen Pfeile zeigen an, ob bei einem Prozess gelöster Sauerstoff konsumiert oder produziert wird

gemäss dem oben beschriebenen Vorgehen zur Auswertung einer Messerie viele Modellrechnungen nötig sind, wird die Berechnung der Wasserströmung von der Berechnung der Transport- und Umwandlungsprozesse getrennt. Die Strömungsberechnung (St. Venant Gleichungen) wird mit Hilfe eines Tracerversuchs geeicht.

Bei der Berechnung der Transport- und Umwandlungsprozesse werden die Wachstumsraten der Bakterien als Funktion von pH und Temperatur der Literatur entnommen [2]. Die Konzentration der Stickstoffverbindungen und je nach Modell auch die Bakterienkonzentrationen und der gelöste Sauerstoff werden modelliert. Es wird davon ausgegangen, dass der Effekt der sessi-

len Bakterien denjenigen der suspendierten bei weitem übertrifft [3].

Für den Stickstoffkreislauf wird vom in Fig. 3 dargestellten allgemeinen Modell ausgegangen. Die dicken Pfeile repräsentieren die Stickstoffflüsse: Ammonium (NH_4^+) wird bei der Nitrifikation durch Nitrosomonas-Bakterien (NS) in Nitrit (NO_2^-) und dieses durch Nitrobacter-Bakterien (NB) in Nitrat (NO_3^-) umgewandelt. Dabei wachsen die Bakterien, werden aber auch von der Wasserströmung wieder weggeschwemmt. Ammonium und Nitrat werden von den Algen (ALG) bei der Primärproduktion unter Lichteinfluss verbraucht. Beim Absterben der Bakterien und Algen entsteht partikulärer organischer Stickstoff (PON) der durch Hydrolyse wieder gelöst werden kann. Der gelöste organische Stickstoff (DON) wird beim Wachstum der heterotrophen Bakterien (HET) verbraucht und zum Teil auch wieder in Ammonium umgewandelt. Die dünnen Pfeile zeigen an, ob bei einem Prozess gelöster Sauerstoff verbraucht oder produziert wird. Dabei muss der Sauerstoff nicht von den Stickstoffverbindungen kommen (CO_2).

AUSWERTUNGEN

Die ersten Modellauswertungen erfolgten für die im vorherigen Kapitel dargestellten Messungen vom Juli 1990

an der Glatt. Dabei wurden drei Messstationen betrieben (Distanz vom Greifensee: bei 26'000m = Hochfelden, bei 30'300m = Glattfelden und bei 35'130m = Rheinsfelden). Die Messungen erfolgten während einer Trockenwetterperiode, in welcher der Abfluss von ca. 9 m³/s auf ca. 4 m³/s abnahm.

Da während der Messperiode die Ammoniumspitzenkonzentrationen immer in der Nacht auftraten, konnte für das vereinfachte Modell (vergl. Fig. 1) die Primärproduktion weggelassen werden. Mit weiteren Vereinfachungen ergab sich für die ersten Rechnungen das in Fig. 4 dargestellte Modell 1. Hier wird die Umwandlung von Ammonium in Nitrit durch Nitrosomonas und diejenige von Nitrit in Nitrat durch Nitrobacter berücksichtigt. Die benthischen Konzentrationen (Biomasse pro Laufmeter Fluss) der beteiligten Bakterien sind die zu bestimmenden Modellparameter.

Fig. 5 zeigt die Resultate einer ersten Modellrechnung für Ammonium und Nitrit. Wegen eines Messgeräteausfalls fehlen die berechneten Werte in der Zeit vom 21.-23.7.90. Bei der in dieser Figur dargestellten Modellrechnung wurden die Bakterienkonzentrationen gleich Null gesetzt, um den Effekt der Umwandlungsprozesse als Differenz zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationen an der unteren Messstelle in Rheinsfelden sichtbar zu machen.

Der Vergleich der Ammonium-Kurven ist sehr einfach interpretierbar: Die ohne Berücksichtigung der Umwandlungsprozesse berechneten Konzentrationen liegen viel zu hoch. Dies bedeutet, dass auf der Fließstrecke ein wesentlicher Teil des Ammoniums eliminiert wird. Die Interpretation der Nitrit-Kurven ist schwieriger, da es sich hier um ein Zwischenprodukt der Umwandlungskette handelt. Es muss insbesondere darauf hingewiesen werden, dass die relativ gute Übereinstimmung während der ersten Tage nicht bedeutet, dass kein Nitrit umgewandelt wird, sondern nur, dass sich die Nitritproduktion aus Ammonium und die Nitritumwandlung in Nitrat die Waage halten.

Fig. 6 zeigt den Fig. 5 entsprechenden Vergleich nach Anpassung der Nitrosomonas- und Nitrobacter-Konzentrationen. Die fast perfekte Übereinstimmung der Berechnung mit den Messungen über die gesamte Messperiode bedeutet, dass sich die Bakterienpopulation während dieser Zeit nicht wesentlich geändert hat. Ein Wachstum der Bakterienpopulation würde nämlich zu einer Vergrößerung der Selbstreinigungsleistung des Flusses und damit zu einem schnelleren Ammoniumabbau führen.

Die Diskussion der Resultate gemäss Fig. 1 führt nun zum Schluss, dass kaum systematische Abweichungen

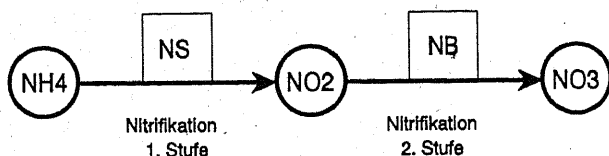


Fig. 4:
Vereinfachtes Modell 1: Nitrifikation

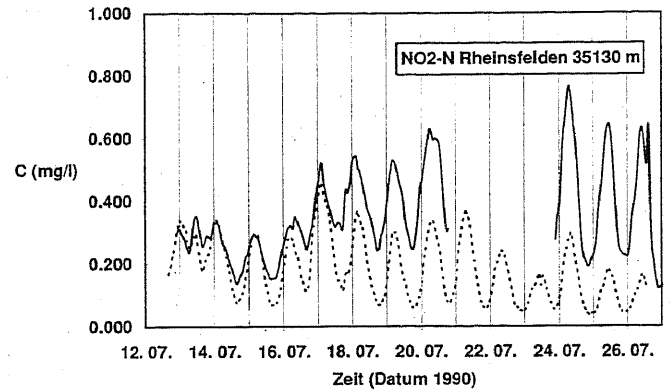
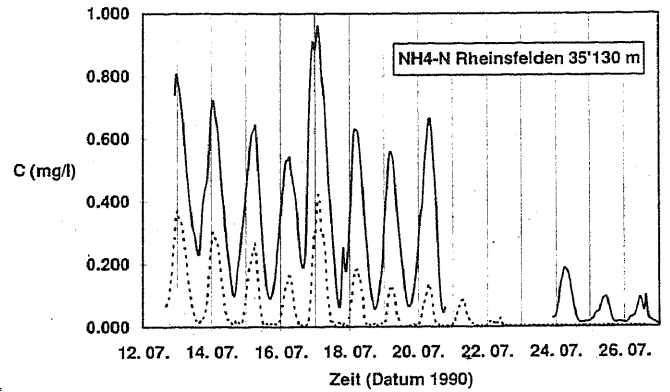


Fig. 5:
Vergleich von mit dem Modell 1 ohne Umwandlungsprozesse berechneten Konzentrationsganglinien (ausgezogen) mit den Messungen in Rheinsfelden (gestrichelt) für Ammonium (oben) und Nitrit (unten)

aufzutreten (die berechneten Konzentrationen bei der mittleren Messstation sind etwas zu hoch), dass die Parameter gut bestimmbar sind und dass sie in einer vernünftigen Grössenordnung liegen. Ist jedoch dieses Modell auf andere Belastungssituationen übertragbar? In Realität stellt sich die Bakterienkonzentration als Resultat des Wachstums und der Abschwemmung ein. Bei einer Reduktion der Belastung wird sich also eine geringere Bakterienpopulation ausbilden. Da im Modell 1 die Bakterienpopulation als Modellparameter eingeht, kann diese nicht für eine andere Belastungssituation vorhergesagt werden. Dies ist nur durch eine Erweiterung des Modells auf die oben erwähnten Prozesse möglich. Das in Fig. 7 dargestellte Modell 2 erfüllt diese Anforderungen.

Die Figur 8 zeigt nun die mit dem Modell 2 ohne Berücksichtigung des Abschwemmungsprozesses berechneten Ammonium-Ganglinien in Rheinsfelden. Es ist offensichtlich, dass der Aufwuchs der Bakterien nach wenigen Tagen zu einer vollständigen Elimination des Ammoniums führt. Der Abschwemmungsprozess hat also auch während Trockenwetterperioden eine grosse Bedeutung. Nach Anpassung dieses Prozesses und einer Korrektur der Wachstumsrate von Nitrobacter ergibt sich mit dem Modell 2 praktisch dasselbe Bild wie in Fig. 6 mit dem Modell 1. Das Modell 2 liefert jetzt aber als Resultat die benthischen Bakterienkonzentrationen. Fig. 9 zeigt ein berechnetes Bakterien-Längsprofil für Nitrosomonas. Es zeigt sich, dass durch die höheren Ammonium-Konzentrationen und die geringere Steilheit des Flussbettes (kleinere Abschwemmung) im oberen Teil der Messstrecke eine grössere Bakterienpopulation als im unteren Teil aufwächst. Dies bewirkt eine höhere Ammoniumelimination im oberen Teil und erklärt zum Teil die zu hohen mit dem Modell 1 berechneten Konzentrationen bei der mittleren Messstation.

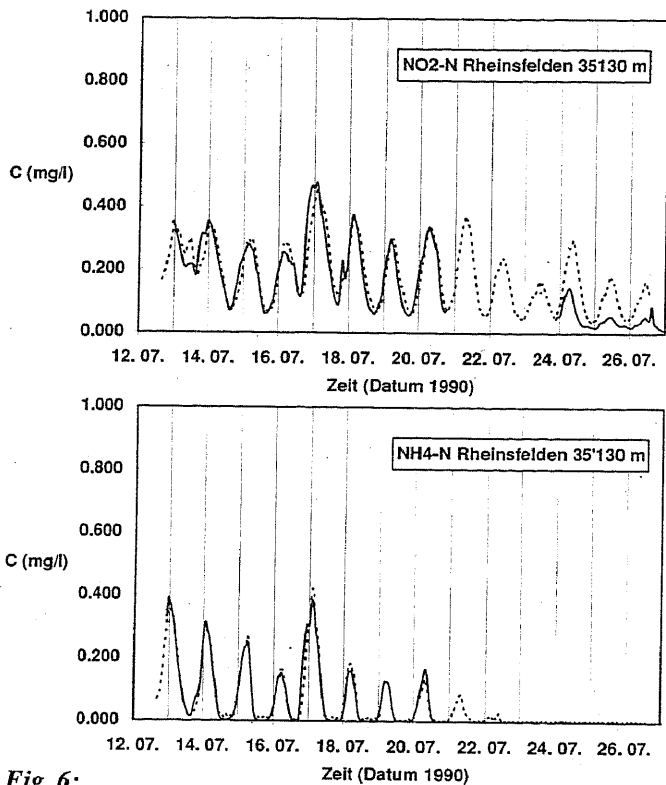


Fig. 6: Vergleich von mit dem Modell 1 mit 8.5 g Nitrosomonas und 3.7 g Nitrobacter-Bakterien pro Laufmeter Fluss berechneten Konzentrationsganglinien (ausgezogen) mit den Messungen in Rheinsfelden (gestrichelt) für Ammonium (oben) und Nitrit (unten)

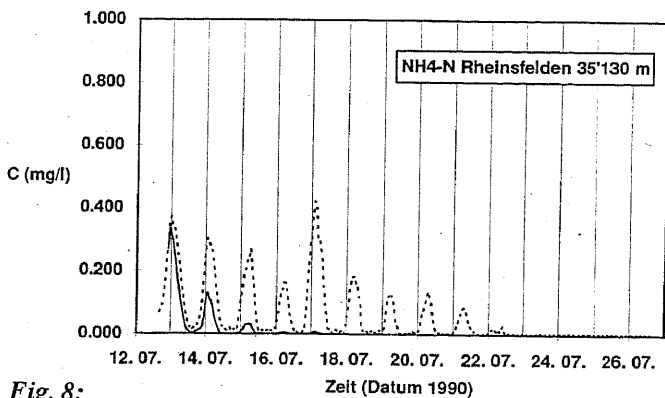


Fig. 8: Vergleich einer mit dem Modell 2 ohne Abschwemmung berechneten Konzentrationsganglinie (ausgezogen) mit den Messungen in Rheinsfelden.

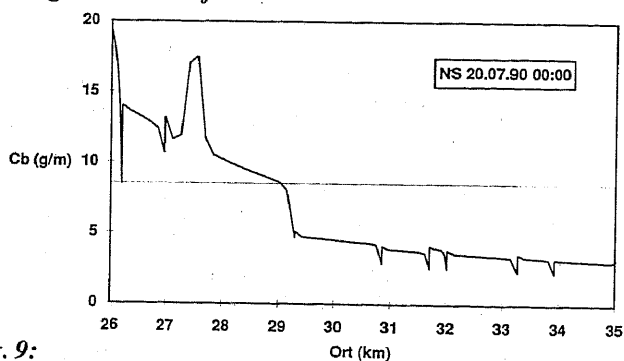


Fig. 9: Mit dem Modell 2 berechnetes Längsprofil der benthischen Nitrosomonas-Konzentration (dick) im Vergleich zur konstanten Konzentration des Modells 1 (dünn)

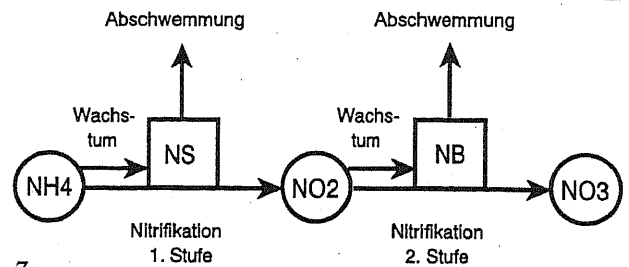


Fig. 7: Vereinfachtes Modell 2: Berücksichtigung des Bakterienwachstums

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Prozesse:

- Die Nitrifikation dominiert die Ammonium- und Nitrit-Umwandlungsprozesse im Unterlauf der Glatt während des Sommers.
- Die Nitrifikation erfolgt hauptsächlich durch benthische (sessile) Bakterien.

Modellierung:

- Bereits mit konstanten Bakterienkonzentrationen ist eine gute Simulation über eine mehrere Wochen anhaltende Trockenwetterperiode möglich (Modell 1); d.h. die wirksame Bakterienmasse verändert sich in dieser Zeit nur wenig. Dieses Modell beschreibt den Längsverlauf der Konzentrationen relativ schlecht und ist nicht prädiktiv verwendbar.
- Eine Erweiterung des Modells sowohl auf Wachstums- als auch auf Abschwemmungsprozesse der Bakterien (Modell 2) ergibt eine bessere Übereinstimmung des Längsverlaufs und ist prädiktiv für andere Belastungssituationen und bedingt auch für andere Jahreszeiten am selben Flussabschnitt verwendbar. Prädiktion für Regenwettersituationen, für andere Flussabschnitte oder für andere Fließgewässer ist noch zu unsicher.
- Eine weitere Modellerweiterung auf Primärproduktion und Sauerstoffhaushalt ist möglich; die Parameterbestimmung jedoch noch zu unsicher.
- Weitere Untersuchungen in anderen Jahreszeiten und für andere Fließgewässer sind zur Modellkonsolidierung notwendig.

Verdankung

Diese Arbeit wäre ohne die Messungen von Michael Berg (vgl. vorherigen Beitrag) nicht möglich gewesen. Ferner haben viele Diskussionen mit Urs Uehlinger, Willi Gujer und Hansruedi Siegrist (alle EAWAG) die Modellierung erleichtert. Besonderer Dank gebührt A. Pfister vom Amt für Gewässerschutz und Wasserbau des Kantons Zürich für seine spontane und initiative Beteiligung an der Untersuchung.

- [1] Reichert, P. und Wanner, O., RIVERSIM - Modeling of Hydraulics, Transport and Transformation Processes in Rivers, User Manual, EAWAG 1989
- [2] Siegrist, H., Stofftransportprozesse in festsitzender Biomasse, Diss. ETH 7726, 1985
- [3] Gujer, W., Nitrifikation in Fließgewässern - Fallstudie Glatt, Schweiz. Z. Hydrol. 38, 171-189, 1976

STICKSTOFF-TOXIZITÄT FÜR FISCHE UND HERZULEITENDE GRENZWERTE

RUDOLF MÜLLER

1. DIE METHODISCHE ERFASSUNG DER FISCHTOXIZITÄT, BEGRIFFE

Die Methoden für die Bestimmung der Fischtoxizität von Stoffen, sogenannte "Fischtests", sind international bereits sehr weit entwickelt und standardisiert (z.B. [1, 2]). Die wichtigsten Parameter solcher Tests sind die Art des Tests, die Testdauer und die Testorganismen.

Bei der Art des Tests sind grundsätzlich drei Typen zu unterscheiden:

- Statischer Test in Gefäßen, Aquarien, usw., ohne Strömung. Die Fische werden 1x pro 24 h in frische Versuchslösung umgesetzt. Fische in Ruhe. Testkriterium: Manifestationszeit (Gleichgewichtsverlust) oder Todeszeit.
- Durchfluss-Test in Gefäßen, Aquarien, usw., ohne Strömung. Die Versuchslösung wird kontinuierlich ausgetauscht (Austauschzeit ≤ 6 h). Fische in Ruhe. Testkriterium: Manifestationszeit (Gleichgewichtsverlust) oder Todeszeit.
- Strömungstest in Strömungskanälen oder -aquarien, mit konstanter, definierter Strömung. Die Versuchslösung wird stossweise oder kontinuierlich erneuert. Die Fische schwimmen an Ort gegen die Strömung. Testkriterium: Manifestationszeit (Unfähigkeit, in der Strömung frei zu schwimmen).

Bei der Testdauer wird unterschieden zwischen *Kurzzeit-Exposition*, die 24 h, 48 h oder 96 h dauert und Angaben über die *akute Toxizität* liefert, und *Langzeit-Exposition*, die mehr als vier Tage dauert und die *chronische Toxizität* erfasst. Toxizitätstests werden fast immer mit Einzelstoffen bei konstanter Teststoffkonzentration durchgeführt.

Der wichtigste Testfisch ist die Regenbogenforelle, da sie zu den empfindlichsten Fischarten gehört, weltweit verbreitet und leicht zu züchten ist.

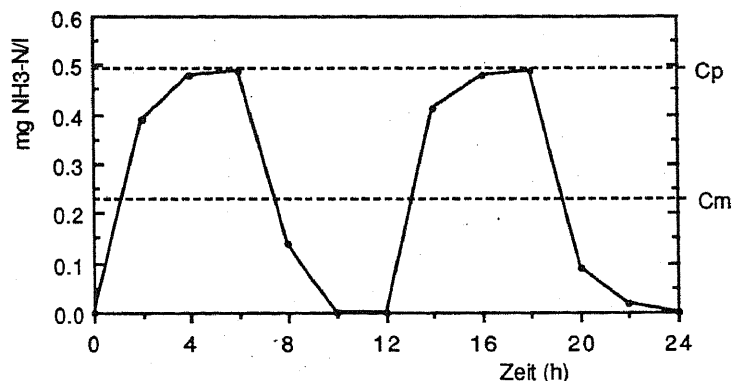


Fig. 1

Verlauf der Ammoniakkonzentration in den Toxizitätstests mit variabler Konzentration (aus [8]). C_m mittlere Konzentration, C_p Spitzenkonzentration.

Daneben werden auch Golddorfen, Goldfische, Katzenwelse und andere Arten verwendet. Die Prüfung der Toxizität von Stoffen, die im Gewässer auftreten können, an Fischen bzw. Forellen ist legitim, ja unumgänglich, da die Fische den fraglichen Stoffen in der Natur direkt ausgesetzt sind. Es sind auch keine Alternativen für die Bestimmung der Fischtoxizität als mit Fischen selbst denkbar, da verschiedene Stoffe in sehr unterschiedlicher Weise auf Fische einwirken können, welche mit anderen Systemen nicht zu simulieren sind (Schädigung der Kiemenmembran oder der Haut, Wirkung auf Blut, Nervensystem (\rightarrow Verhaltensstörungen), Zellteilung im Embryo, etc.).

Nachstehend werden einige wichtige Begriffe aus der Toxikologie erläutert, welche häufig anzutreffen sind.

LC₅₀: Schadstoffkonzentration, die bei gegebener Testdauer für 50% der Testorganismen letal wirkt.

Schwellenwert: Minimale Schadstoffkonzentration, die einen bestimmten Effekt gerade noch hervorruft.

Toleranzwert: Höchste Schadstoffkonzentration, welche die Testorganismen unbegrenzt lange überleben.

NOEC (No Observable Effect Concentration): Höchste Schadstoffkonzentration, die während der Testdauer keinen sichtbaren Effekt erzeugt. Achtung: NOEC entspricht dem Toleranzwert nur bei sehr langer Expositionsdauer!

Grenzwert: Gesetzlich festgelegte Konzentrationslimite, die im Gewässer nicht überschritten werden darf (sollte). Orientiert sich am Toleranzwert und entspricht dem *Qualitätsziel* für Gewässer.

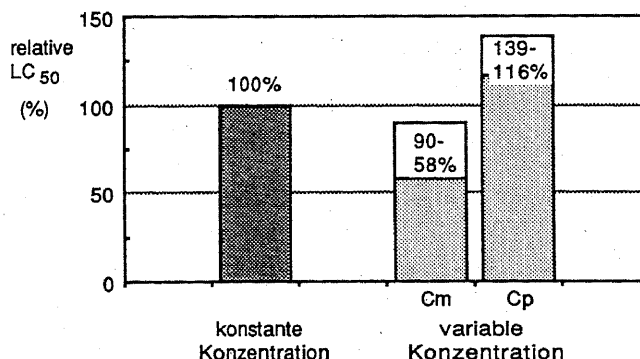


Fig. 2

Relative LC₅₀-Werte aus den Versuchen mit konstanter (links) und variabler Ammoniakkonzentration (rechts). C_m und C_p wie in Fig. 1 (nach [8]).

Tabelle 1

Allgemeine Toxizität von Stickstoffverbindungen für Fische, geltende Grenzwerte für konstante Konzentrationen, häufigste Ursache von Fischsterben durch N-Verbindungen, Wirkungsmechanismus und histopathologische Schädigungen bei Fischen (nach Literaturangaben).

Stickstoff-Verbindung	Allg. Toxizität für Regenbogenforellen (mg N/l)		geltende Grenzwerte bzw. Qualitätsziele für Fließgewässer (konst. Konzentration, mg N/l)		häufigste Ursache von Fischsterben	Wirkungsmechanismus Histopathologie
	LC 50 (Tage)	NOEC (Langzeit)	Schweiz	Ausland		
Stickstoffgas N ₂	N ₂ -Sättigung von 107-110 % ca. 105 % bei Gesamtgassättigung von ≥100%		-	?	Überfallwasser bei Flusskraftwerken, Luftübersättigung in Fischzuchtwasser	Gasblasenkrankheit: N ₂ -Blasen in Maul, Augen, Epidermis, Darm, Blutgefäßen (Embolien); Auftreiben an Wasseroberfläche
Nitrat NO ₃ ⁻	für junge Forellen 5800-6000 (4) ? für Eier und Brütlinge ca. 20-30 (ca. 100) ca. 5		5.5 (25 mg/l als NO ₃)	?	-	?
Ammoniak NH ₃	für adulte Forellen 0.08-0.23 (1) 0.005-0.014 0.08-0.9 (4-35) 0.25-0.41 (4) für Forellenbrut 0.056 (1) ? 0.046 (72)		0.08	0.021 (EIFAC) 0.020 (USA) 0.021 (EG)	Einleitung von Jauche und ungeklärtem Abwasser	Schädigung des Kiemenepithels, Leber- und Nierenschäden, Schädigung der Blutzellen, Anämie
Nitrit NO ₂ ⁻	bei 1-2 mg Cl ⁻ /l 0.14-1.67 (4) 0.5 (1) 0.03-0.06 (240) bei 8-10 mg Cl ⁻ /l 3.7-12.1 (4) 0.09-0.2		"keine Toxizität"	0.06 (USA) 0.003 (EG)	Abwässer, besonders aus metallverarbeitenden Betrieben, sowie ev. aus Kläranlagen	Oxidation von Hämoglobin zu Methämoglobin → Sauerstoff-Armut; Leberschäden, Kiemenschäden.

2. TOXISCHE FORMEN DES STICKSTOFFS IM WASSER

Tabelle 1 vermittelt einen Überblick über diejenigen Stickstoffverbindungen, welche fischtoxikologisch von Bedeutung sein können. Die Tabelle enthält nebst Angaben zur Toxizität auch Hinweise auf geltende Grenzwerte, Wirkungsmechanismen und Ursachen von Fischsterben durch diese Verbindungen.

3. ABHÄNGIGKEIT DER STICKSTOFF-TOXIZITÄT VON EXOGENEN UND ENDOGENEN FAKTOREN

Die Toxizität von Stickstoffverbindungen wird, wie jene anderer Stoffgruppen auch, durch eine Vielzahl von Faktoren beeinflusst, welche exogenen Ursprungs sind, also zur Umwelt des

Fisches gehören. Hierzu gehören z.B. die Temperatur, deren Zunahme in der Regel die Toxizität verstärkt, oder die Sauerstoffkonzentration und der Elektrolytgehalt oder die Wasserhärte, deren Zunahme die Toxizität fst immer vermindert. Auch physikalische (Strömung, Trübung) und biologische Faktoren (z.B. Konkurrenz) können als Stressoren die Toxizität beeinflussen.

Endogene Faktoren, welche vom Fisch selbst ausgehen und seine Empfindlichkeit steuern, sind u.a. die Fischart (Empfindlichkeit in der Regel: Forellen > Barsch, Hecht > Karpfenartige oder Weissfische), das Alter (Embryo > Jungfisch > adulter Fisch) und der physiologische Zustand (Vorgeschichte des Fisches, z.B. Akklimatation an Ammoniak und Nitrit).

All diese Faktoren haben Auswirkun-

gen auf die Empfindlichkeit des Fisches, welche als allgemeine Effekte zu bezeichnen sind, da sie grundsätzlich bei allen Schadstoffexpositionen auftreten. Demgegenüber stehen stoffspezifische Effekte, durch welche die Toxizität eines spezifischen Stoffes verändert wird: pH-Wert und Temperatur beim Ammonium-/Ammoniak (Dissoziation, nur NH₃ ist giftig), und die Chloridkonzentration beim Nitrit, deren Zunahme die Nitrittoxizität signifikant erniedrigt. Die entgiftende Wirkung des Chlorids beruht vermutlich auf einer kompetitiven Behinderung der Nitritaufnahme durch Chloridionen an den Membranen der Kiemenblättchen und Blutzellen [3].

4. DAS PROBLEM DER EXPOSITION AN VARIABLE KONZENTRATIONEN

Untersuchungen am wohl meistbelasteten Fluss der Schweiz, der Glatt, lassen erkennen, dass von den in Tabelle 1 aufgeführten Stoffen lediglich Ammoniak und Nitrit fischtoxikologisch relevant sind [4, 5]. Die nachfolgenden Ausführungen beschränken sich deshalb auf diese zwei Stoffe.

Die Kenntnisse über die Wirkung von Ammoniak und Nitrit bei *konstanter Konzentration* auf Fische sind recht gut (für Zusammenfassungen siehe [6, 7]). Anders sieht es aus bei Exposition an *variable Konzentrationen*, wie sie ja auch im Gewässer auftreten [5]. Die Wirkung variabler Ammoniakkonzentrationen auf Forellen ist nach heutiger Kenntnis bisher nur einmal untersucht worden [8]. Dabei wurden Regenbogenforellen einer Ammoniakkonzentration ausgesetzt, die in 24 Stunden ein- bis zweimal zwischen null und Spitzenwerten von ca. 0.12 bis 0.54 mg NH₃-N/l oszillierte (Fig. 1). Die Tests ergaben folgendes Bild (Fig. 2):

- Die Letalkonzentration LC₅₀ (96 h), bezogen auf die *mittlere NH₃-Konzentration* C_m, lag um 10-42% tiefer als die LC₅₀ (96 h) bei konstanter Konzentration.
- Die Letalkonzentration LC₅₀ (96 h), bezogen auf die *Spitzenkonzentration* C_p, lag um 16-39% höher als die LC₅₀ (96 h) bei konstanter Konzentration.

Aus den Versuchen lässt sich folgern, dass Forellen konstante Ammoniakkonzentrationen besser vertragen als schwankende mit gleicher mittlerer Konzentration (gleiche "dose exposure"). In der gleichen Versuchsreihe konnte eine Akklimation der Forellen an fluktuierende subletale NH₃-Konzentrationen festgestellt werden, wodurch diese Fische nachfolgende höhere Ammoniakstöße besser vertragen als nicht akklimatisierte Fische. Die Testfische vertragen ausserdem kurzzeitige Ammoniakspitzen oberhalb der 96 h-LC₅₀ ohne Schaden, wenn sie sich anschliessend bei tieferen NH₃-Konzentrationen wieder erholen konnten.

Beim Nitrit sind keine Untersuchungen mit Exposition von Fischen an vari-

able Konzentrationen bekannt. Bekannt ist hingegen, dass sich Fische auch an Nitrit akklimatisieren können und dabei erhöhte Methämoglobinwerte im Blut zeigen, ohne sichtbaren Schaden zu nehmen [7].

5. VERSUCH DER FORMULIERUNG VON GRENZWERTEN FÜR AMMONIAK UND NITRIT

5.1 Ammoniak

Nach dem in Kapitel 4 Gesagten wäre es vorteilhaft, möglichst keine starken Schwankungen und hohen Spitzenwerte beim Ammoniak in den Gewässern zu haben. Ausgehend von den fischtoxikologischen Daten für Ammoniak, und mit einem Seitenblick auf die Grenzwerte im Ausland (Tabelle 1) erscheint es sinnvoll, einen Grenzwert (= Qualitätsziel im Gewässer) von **0.02 mg NH₃-N/l** zu postulieren. Es wäre zu diskutieren, ob dieser Wert als Mittelwert gehandhabt werden sollte, der mittelfristig, d.h. über Tage bis Wochen, nicht überschritten werden darf, oder ob er auch von Konzentrationsspitzen nicht oder nur in wenigen Häufigkeitsprozenten überschritten werden dürfte. Die Situation in einzelnen Gewässern deutet darauf hin, dass kurzfristige Spitzen (wenige Stunden) bis ca. 0.3 mg NH₃-N/l von den (adaptierten) Forellen noch vertragen werden.

5.2 Nitrit

Bei der Festlegung von Grenzwerten für Nitrit ist die starke Chlorid-Abhängigkeit der Giftwirkung zu berücksichtigen. In Anlehnung an Literaturwerte und Grenzwerte im Ausland wird folgende Abstufung des Grenzwerts vorgeschlagen:

Chloridkonzentration mg Cl/l	Grenzwert mg NO ₂ ⁻ -N/l
< 10	0.02
10-20	0.05
>20	0.10

Auch hier könnten die Grenzwerte als mittlere Richtwerte definiert werden, deren Einhaltung an bestimmte Häufigkeitspercentilen gebunden wäre.

Wird die heutige Situation in stark belasteten Fliessgewässern [5] im Hinblick

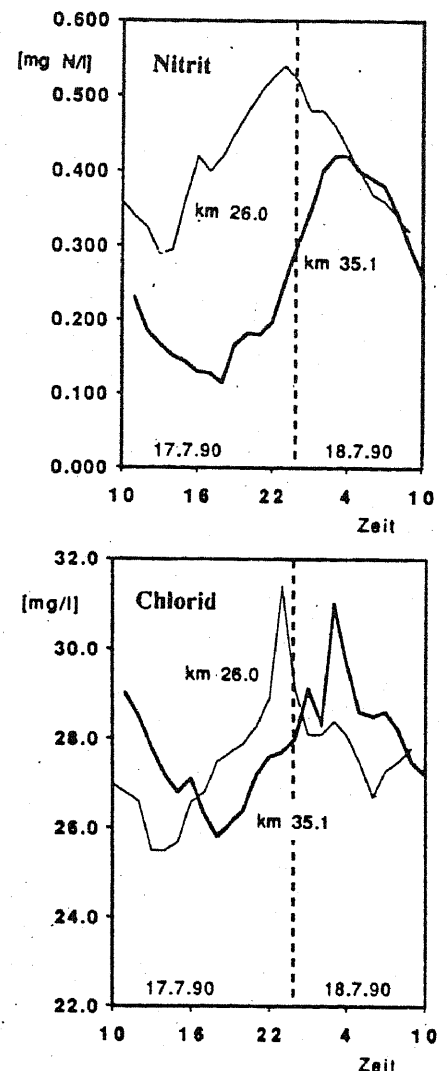


Fig. 3 Nitrit- und Chloridkonzentrationen in der Glatt im Juli 1990 (Daten M. Berg, EAWAG/A. Pfister, AGW Kanton Zürich)

auf die vorgeschlagenen Grenzwerte analysiert, so erweist sich die Nitrit-Limitierung als die eindeutig strengere Vorschrift. Es ist offensichtlich, dass diese Grenzwerte nur durch einen signifikanten Ausbau der bestehenden Abwasserreinigungsanlagen erreicht werden können, da das gereinigte Abwasser vielfach in einen zu kleinen Vorfluter eingeleitet werden muss, der keine genügende Verdünnung (1:10 oder besser) ermöglicht.

Die im Zusammenhang mit der vor-

liegenden Arbeit durchgeführte Literatursuche hat ein Informationsmanko auf dem Gebiet der Fischtoxizität von Stickstoffverbindungen, besonders von Nitrit, unter naturnahen Bedingungen (tageszeitlich und saisonal schwankende Konzentrationen) offengelegt, das baldmöglichst beseitigt werden sollte. Gleichzeitig müssen aber unsere Kenntnisse über den zeitlichen Verlauf der verschiedenen Stickstoffkomponenten in weiteren Gewässern dringend vermehrt werden, um das Ausmass des Problems in unserem Lande zu erkennen. Fischereibiologische Bestandsaufnahmen und kontrollierte Besatzversuche mit Forellen in Gewässern, die sich als problematisch erweisen, können schliesslich dazu beitragen, die vorgeschlagenen Grenzwerte, falls dies sinnvoll wäre, differenziert anzuwenden und sie allenfalls zu modifizieren, sollten sie sich als übermässig streng – oder zu wenig streng – für die Situationen im Gewässer herausstellen. Es ist nicht

auszuschliessen, dass die im Laboratorium erarbeiteten Grenzwerte nur bedingt "feldtauglich" sind, da sie u.a. die in der Natur stattfindende Akklimation der Wildfische nicht berücksichtigen. Ausserdem gehen hohe Nitritkonzentrationen im Vorfluter parallel mit hohen Chloridkonzentrationen (Fig. 3), wodurch sich das Nitritproblem etwas relativiert.

- [1] OECD, 1982. Guideline for testing of chemicals. Fish, Acute Toxicity Test. Update Sept. 1982.
- [2] DIN, 1988. Testverfahren mit Wasserorganismen (Gruppe L). Bestimmung der akuten Fischgiftigkeit von Abwässern (L31). Deutsche Industrie-Norm 38412. Beuth Verlag, Berlin.
- [3] Perrone, S.J. & T.L. Meade, 1977. Protective effect of chloride on nitrite toxicity to coho salmon (*Oncorhynchus kisutch*). J. Fish. Res. Board Can. 34: 486-492.

- [4] Gujer, W., 1978. Nitrit in Fließgewässern. Ein erweitertes Nitrifikationsmodell. Schweiz. Z. Hydrol. 40: 211-230.
- [5] Berg, M., 1990. On-line Feldmessungen von NH_4 , NH_3 und NO_2 in Fließgewässern. Mitt. EAWAG 30.
- [6] Alabaster, J.S. & R. Lloyd, 1980. Water quality criteria for freshwater fish. Chapter 4: Ammonia. Butterworths, London.
- [7] EIFAC, 1984. Water quality criteria for European freshwater fish. Report on nitrite. European Inland Fisheries Advisory Commission of FAO, EIFAC Tech. Pap. 46. Rome.
- [8] Thurston, R.V., C. Chakoumakos & R.C. Russo, 1981. Effect of fluctuating exposures on the acute toxicity of ammonia to rainbow trout (*Salmo gairdneri*) and cutthroat trout (*S. clarki*). Water Res. 15: 911-917.

INTERNATIONALE VORGABEN FÜR DIE STICKSTOFFBEGRENZUNG IN DEN FLIESSGEWÄSSERN

HANS ULRICH SCHWEIZER UND UELI SIEBER

Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft, Abteilung Gewässerschutz und Fischerei, 3003 Bern

Zusammenfassung

In der Schweiz dürfen die im Normalfall mit dem Abwasser in einen Vorfluter eingeleiteten Stickstoffverbindungen die Konzentrationswerte der Qualitätsziele für Fließgewässer und Flußstau gemäss eidgenössischer Verordnung über Abwassereinleitungen vom 8. Dezember 1975 nicht überschreiten. Die Nitrifikation wird in der Schweiz in kommunalen Kläranlagen an kleinen Gewässern mit grosser Belastung gesetzlich gefordert. Sie hat primär zum Ziel, im Vorfluter hohe Konzentrationen von Ammonium, das zum Teil als stark fischtoxisches Ammoniak vorliegt, zu vermeiden. In den Fließgewässern wird der Ammonium-Stickstoff über die Zwischenstufe Nitrit relativ rasch in Nitrat-Stickstoff umgewandelt.

Für das Ökosystem der Nordsee ist der Gehalt an Nitrat bzw. an Gesamtstickstoff massgebend. Der jährliche Eintrag an Gesamtstickstoff in die

Nordsee über die Zuflüsse ist bis heute auf ungefähr das Vierfache der natürlichen Menge angestiegen. Eine Nitrifikation ist für die Nordsee demzufolge nur sinnvoll, wenn anschliessend auch die totale Elimination des Stickstoffes aus dem Abwasser durch Denitrifikation erfolgt.

Sowohl die Schlusserklärung der 3. Int. Nordseeschutzkonferenz vom 7./8. März 1990 in Den Haag als auch die aktuellen Vorschläge der EG-Kommission für Richtlinien bezüglich Massnahmen zur Verringerung der Einleitungen von Stickstoff in die Gewässer fordern für grosse kommunale Kläranlagen die Einführung weitergehender Massnahmen zur Stickstoffelimination (Fig. 1).

Wegen der grossen zusätzlichen baulichen Investitionen und wegen der Energieaufwendungen beim Betrieb sind die Nitrifikation und die anschliessenden Denitrifikation als weitere Massnahmen nur dann vertretbar, wenn

erwiesen ist, dass die Massnahmen bei den Kläranlagen für die Nordsee einen effizienten Beitrag zur Reduktion der Stickstoff-Fracht leisten.

Vorläufige Schätzungen im schweizerischen Rheineinzugsgebiet unterhalb der Seen haben ergeben, dass nur etwa 20% der jährlichen Gesamtstickstofffracht im Rhein bei Basel ihren Ursprung in den kommunalen Kläranlagen haben und dass die restlichen 80% aus den Seen und aus diffusen Quellen (Atmosphäre, Landwirtschaft, natürlicher Background) stammen (Fig. 2). Dies bedeutet, dass Massnahmen bei der Landwirtschaft und der Luftreinhaltung für eine bedeutende Reduktion des gesamten Stickstoffeintrages wesentlich wirksamer sind als zusätzliche Massnahmen zur Elimination des Stickstoffes bei den Kläranlagen, mit denen nach vorläufigen Berechnungen bei einem finanziellen Aufwand von mehreren 100 Millionen Franken nur etwa 10% der Stickstoff-

Fracht bei Basel reduziert werden könnten.

Mittelfristig wird es für die Schweiz unter dem politischen Druck des Auslandes nicht leicht sein, bezüglich der Einführung der Denitrifikation bei den grössten Kläranlagen unter vergleichbaren Verhältnissen eine andere Politik als in den Nachbarländern zu verfolgen. Besondere Bedeutung kommt deshalb einer Kosten-Nutzen-Studie als Entscheidungshilfe im Einzelfall zu. Doch vielfach ergeben sich auch bei kleineren Anlagen Möglichkeiten zur Stickstoffelimination im Rahmen der ohnehin erforderlichen Verfahren zur Abwasserreinigung und Schlammbehandlung; so sollten beispielsweise im Rahmen der Verfahrenstechnik "Nitrifikation" die Möglichkeiten einer Teil-Denitrifikation, wo immer mit verhältnismässigem Aufwand möglich, ausgeschöpft werden.

BESCHLÜSSE/VORSCHLÄGE AUF INTERNATIONALER EBENE	Parameter	Mindestanforderungen an Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen
9. RHEINMINISTERKONFERENZ vom 11. Oktober 1990 in Bonn	Ammonium (*)	≤ 10 mg NH ₄ -N/l 75% Wirkungsgrad bei Temp. >12°C in Ablauf Biologie (für Kläranlagen ≥ 5000 EGW)
3. INT. NORDSEESCHUTZKONFERENZ vom 7./8. März 1990 in Den Haag	Gesamt - N (**)	≤ 10-15 mg N/l (für Kläranlagen ≥ 20'000 EGW)
VORSCHLAG DER EG-KOMMISSION für eine RICHTLINIE über Massnahmen zum Schutz von Süss-, Küsten- und Meerwasser vor der Verunreinigung durch Nitrate aus diffusen Quellen (5. Januar 1989)	Gesamt - N	≤ 10 mg N/l (für Kläranlagen ≥ 5000 EGW)
VORSCHLAG DER EG-KOMMISSION für eine RICHTLINIE über die Behandlung kommunaler Abwässer (9. November 1989)	Gesamt - N	≤ 10 mg N/l im Jahresmittel ≤ 20 mg N/l im Tagesmittel (für Kläranlagen ≥ 2000 EGW)

(*) Vorbehalt der Schweiz

(**) Es steht den Ländern frei, die Massnahmen in kommunalen Kläranlagen einzeln oder in Kombination mit Massnahmen in der Landwirtschaft und in der Industrie durchzuführen.

Fig. 1

Internationale Vorgaben für Mindestanforderungen an Einleitungen aus kommunalen Kläranlagen bezüglich Stickstoff

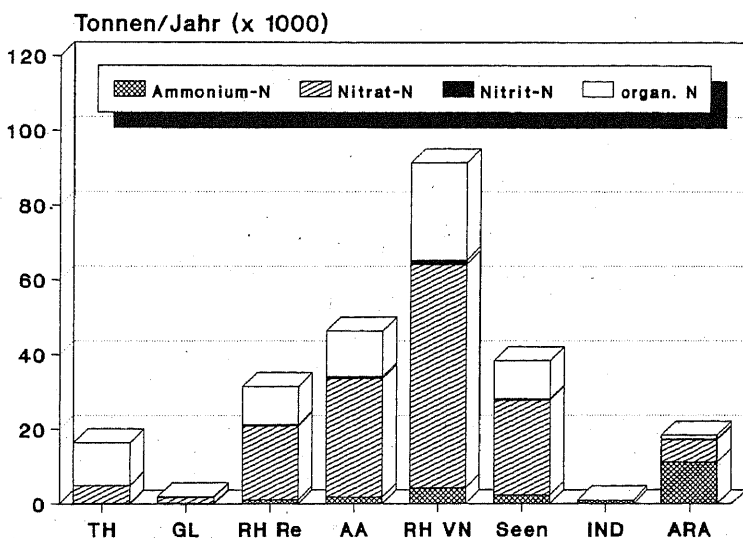


Fig. 2

Jährliche Fracht der Stickstoffkomponenten im Rheineinzugsgebiet unterhalb der Seen (1986/1987)

TH=Thur Andelfingen, GL= Glatt Rheinsfelden, RH Re= Rhein Rekingen, AA= Aare und Mdg. Limmat/Reuse, RHVN= Rhein Village Neuf, Seen= Total aus Bodensee, Greifensee, Zürichsee, Zugersee, Vierwaldstättersee, Bielersee, IND= direkt einleitende. Industrien, ARA= Kommunale Kläranlagen.

Blackburn, T.H. and Sorensen, J. 1985 Nitrogen Cycling in Coastal Marine Environments. Proceedings from a Scope symposium held at the University of Aarhus, 3-7 June 1985. John Wiley and Sons Chichester.

Dritte Internationale Nordseeschutz-Konferenz in den Haag, 7-8. März 1990: Ministererklärung

EG-Kommission 1989: Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über Massnahmen der Gemeinschaft zum Schutz von Süss-, Küsten- und Meerwasser vor der Verunreinigung durch Nitrate aus diffusen Quellen; KOM (88) 708 endg. Amtsblatt der Europ. Gemeinschaften Nr. C 54/4

EG-Kommission 1989: Vorschlag für eine Richtlinie des Rates über die Behandlung kommunaler Abwässer; KOM (89) 518 endg. Amtsblatt der Europ. Gemeinschaften Nr. C 300/8

Eidg. Verordnung über Abwassereinleitungen, 8. Dez. 1988: Communiqué

Newman, P.J. & AGG, A.R. 1988: Environmental Protection of the North Sea; Part Two: Nutrients. Heinemann Professional Publishing Oxford.

Salomons, W. et al. 1988: Pollution of the North Sea; An assessment. Springer Verlag.

ANFORDERUNGEN AN DIE ABWASSERREINIGUNG ZUR EINHALTUNG DER STICKSTOFFGRENZWERTE

WILLI GUJER

Anforderungen an die Abwasserreinigung fallen in zwei Gruppen:

1. Die **Einleitbedingungen**, die angeben, wie weit das Abwasser gereinigt werden muss. Sie leiten sich aus den Grenzwerten und dem Verhalten der verschiedenen Stickstoffformen im Gewässer, der Vorbelastung des Gewässers und den lokalen Verdünnungsverhältnissen ab.
2. Die **Gestaltung und Dimensionierung (und den Betrieb) des Verfahrens**, welche bestimmen, ob die Anforderungen eingehalten werden können.

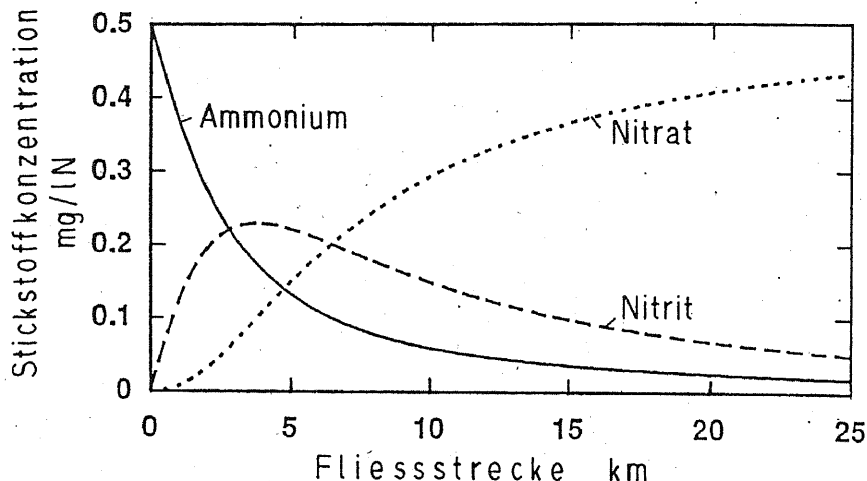


Fig. 1: *Simuliertes Längenprofil eines fiktiven Fließgewässers mit den ungefähren Eigenschaften der Glatt im Kanton Zürich, Berechnung für eine Sommersituation bei 23 °C (Modell und Rechnung: Peter Reichert, EAWAG).*

EINLEITBEDINGUNGEN

Simulierte Längenprofile der Ammonium und Nitritkonzentrationen in einem fiktiven Fließgewässer (Z.B. Fig. 1) zeigen, dass im Sommer bei 23 °C ca. die Hälfte des eingeleiteten Ammoniaks als Nitrit erscheint, d.h. dass die Einleitung von Ammonium nicht unabhängig von der Bildung von Nitrit betrachtet werden kann. Im Winter bei 8 °C wird eingeleitetes Nitrit rascher abgebaut als Ammonium, dann können die beiden Stoffe unabhängig von einander betrachtet werden.

In Tabelle 1 sind die vorgeschlagenen Grenzwerte für Stickstoff in Fließgewässern zusammengestellt. Für 23 °C und 8 °C sind für typische pH Werte die Ammoniumkonzentrationen berechnet, die zum Ammoniak-Grenzwert gehören. Im Winter wird voraussichtlich die maximal zulässige Ammoniumkonzentration zum Schutze von Grund- und Trinkwasser massgebend (<0.4 mg/l N).

In Tabelle 2 sind für Sommer und Winter die zulässigen Konzentrationen im gereinigten Abwasser zusammengestellt. Es ergibt sich die paradoxe Situation, dass im Sommer am schwächer belasteten Fließgewässer (Verdünnung 1:10, 0.4 und 0.2 mg/l N) strengere Grenzwerte eingehalten werden müssen als am stärker

belasteten (Verdünnung 1:4, 0.7 und 0.4 mg/l N). Unter Schweizer Verhältnissen kann der Nitrat Grenzwert ohne zusätzliche Massnahmen (Denitrifikation) eingehalten werden (Nur wenige kommunale Abwässer enthalten mehr als 20 mg/l NO₃-N). Die Grenzwerte für Ammonium und Nitrit im Sommer sind äusserst streng und nur mit grosszügiger Dimensionierung der Nitrifikation und optimiertem, sorgfältigem Betrieb einzuhalten.

Tabelle 1: *Vorgeschlagene Grenzwerte für verschiedene Stickstoffformen in Fließgewässern (24 Stunden Mittel) (BUWAL, Rudolf Müller, EAWAG).*

GRENZWERTE IN GEWÄSSER	
Ammoniak NH₃-N < 0.02 mg/l	
23 °C, pH = 8.50:	NH ₄ ⁺ -N < 0.15 mg/l
8 °C, pH = 8.25:	NH ₄ ⁺ -N < 0.75 mg/l, (<0.4 mg/l)
Nitrit NO₂-N	
Cl < 10 mg/l:	NO ₂ ⁻ -N < 0.02 mg/l
Cl = 10 - 20 mg/l:	NO ₂ ⁻ -N < 0.05 mg/l
Cl > 20 mg/l:	NO ₂ ⁻ -N < 0.10 mg/l
Nitrat NO₃⁻-N	
Kaum lokale Probleme bekannt, < 6 mg/l	

Tabelle 2: *Zusammenstellung von Einleitbedingungen für Kläranlagen in Fließgewässer mit unterschiedlichem Verdünnungsverhältnis Abwasser zu Flusswasser. Die Chlorid Konzentration ist für 30 g Chlorid pro Einwohner und Tag berechnet.*

EINLEITBEDINGUNGEN			
Verdünnung	1:10	1:4	
Cl ⁻ im Gewässer	10	20	mg/l
Sommer (20 °C)			
NH ₄ ⁺ -N	1.8	0.7	mg/l
	0.4*		
NO ₂ ⁻ -N	0.2	0.4	mg/l
NO ₃ ⁻ -N	40	20	mg/l
Winter (10 °C)			
NH ₄ ⁺ -N	4.0	1.5	mg/l
NO ₂ ⁻ -N	0.2	0.4	mg/l
NO ₃ ⁻ -N	40	20	mg/l

* Dieser Grenzwert berücksichtigt, dass als Folge der Einleitung von Ammonium, das Gewässer zusätzlich durch Nitrit belastet wird.

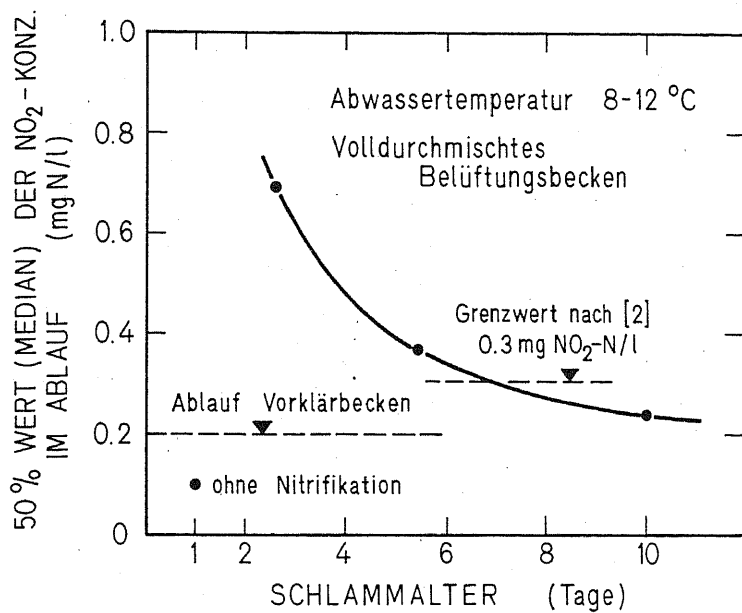


Fig. 2. 50% Werte der Tagesmittelwerte der Nitritkonzentrationen im Ablauf von volldurchmischtem Belebungsanlagen im Winter (Pilotversuche der EAWAG für den Ausbau der Kläranlage Werdhölzli, Zürich).

ERFAHRUNGEN MIT DER NITRIFIKATION UND DER DENITRIFIKATION

In der Abwasserreinigung haben sich v.a. die biologische Nitrifikation und Denitrifikation zur Reduktion der Stickstoffkonzentrationen durchgesetzt. Beide Prozesse wirken auf das Nitrit ein, es fragt sich mit welchem Prozess stabil eine geringere Restkonzentration von Nitrit eingehalten werden kann.

Die Nitrifikation ist ein Prozess, der in der Schweiz seit Jahren in der Abwasserreinigung eingesetzt wird. Sorgfältig dimensionierte, gestaltete und betriebene Anlagen können damit sehr geringe Restkonzentrationen von Ammonium zuverlässig erreichen. Wichtigste Dimensionierungsgrösse für Belebungsanlagen ist das Schlammalter, je geringer die erforderliche Restkonzentration des Ammonium, desto grösser wird das erforderliche Schlammalter und damit auch das erforderliche Beckenvolumen.

Nitrit kann genauso wie Ammonium durch Reduktion der Belastung des Verfahrens minimiert werden, auch hier ist das Schlammalter die massgebende Grösse (Fig. 2).

Die Temperatur hat einen starken Einfluss auf die Restkonzentration des Nitrites. Fig. 3 zeigt als Beispiel die Verhältnisse im Ablauf eines nitrifizierenden, nachgeschalteten Tropfkörpers. Dieser Einfluss wird auch in Belebungsanlagen beobachtet, genauere Angaben sind allerdings nicht verfügbar.

Es ist bekannt, dass Ammonium im Zulauf zu kommunalen Kläranlagen starken Konzentrationsschwankungen unterliegt, die sich je nach Betriebsbedingungen bis in den Ablauf einer nitrifizierenden Anlage fortpflanzen (Fig. 4).

Auch Nitrit unterliegt starken Konzentrationsvariationen (Fig. 5), allerdings fallen zeitlich die maximalen Werte nicht

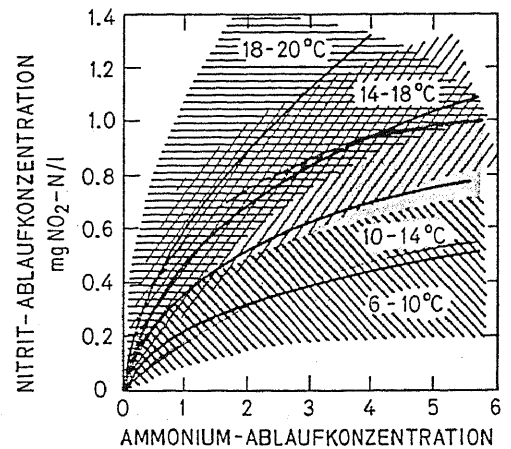


Fig. 3. Zusammenhang zwischen der Temperatur, der Ammonium- und der Nitritkonzentration im Ablauf eines nitrifizierenden, nachgeschalteten Tropfkörpers (Pilotversuche EAWAG).

mit den maximalen Ammoniumwerten zusammen, sondern eher mit der maximalen organischen Belastung der Anlage. Dies deutet daraufhin, dass die Denitrifikation die maximale Nitritkonzentration bestimmt und nicht die Nitrifikation.

Versuche in den Laboratorien der EAWAG, wie auch Angaben in der Literatur deuten darauf hin, dass Nitrit besser und zuverlässiger mit Hilfe der Nitrifikation als mit Hilfe der Denitrifikation auf geringe Restkonzentrationen reduziert werden kann, daraus ergibt sich die Empfehlung, dass die Nitrifikation gegen den Ablauf des Verfahrens über die Denitrifikation dominieren soll.

Tabelle 3: Vergleich der Ablaufkonzentrationen von zwei gleich belasteten Belebungsanlagen mit volldurchmischem und längsdurchströmtem Belebungsbecken (Modellrechnung, Sommer, mittlere Belastung).

BELEBUNGSBECKEN BEI 20°C			
Konzentration mg/l	Mittel	Min.	Max.
Volldurchmischt:			
NH ₄ ⁺ -N	0.55	0.23	1.65
NO ₂ ⁻ -N	0.38	0.22	0.88
Längsdurchströmt:			
NH ₄ ⁺ -N	0.09	0.07	0.23
NO ₂ ⁻ -N	0.11	0.08	0.24

EMPFEHLUNGEN FÜR DIE VERFAHRENSGESTALTUNG

Längsdurchströmte Verfahren (z.B. längsdurchströmte Belebungsbecken) sind besser geeignet um tiefe Restkonzentrationen von Stickstoff zu erreichen als volldurchmischte. Die

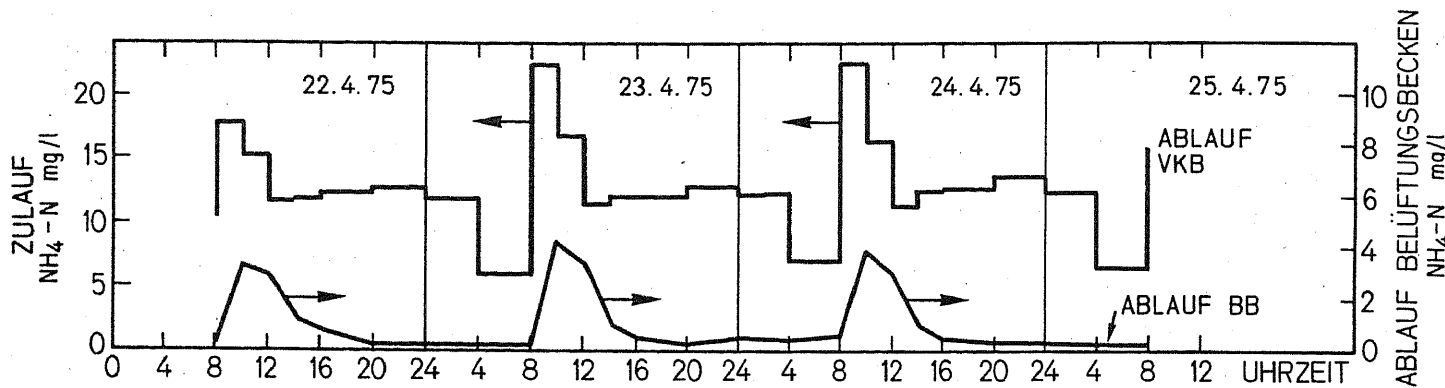


Fig. 4. Ganglinie der Ammoniumkonzentration im Zu- und Ablauf eines volldurchmischten, nitrifizierenden Belebungsbeckens (Pilotversuche EAWAG).

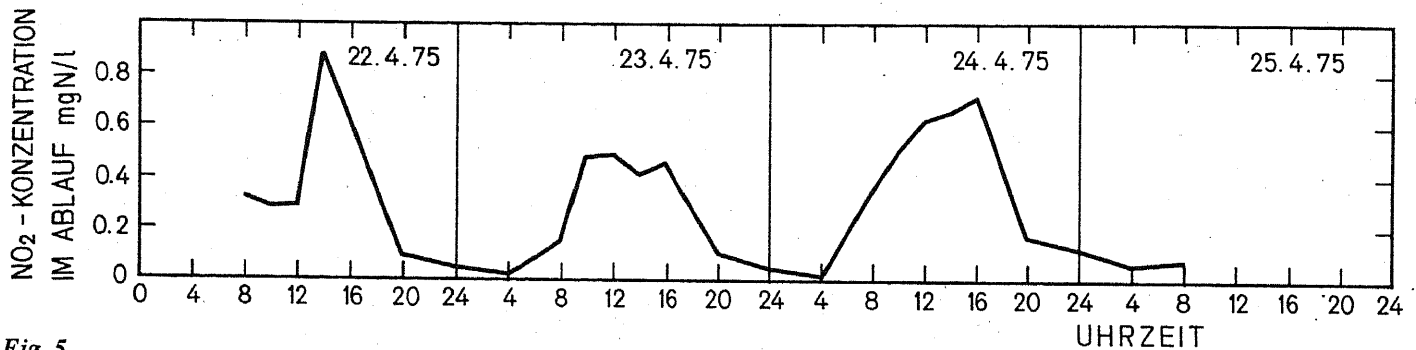


Fig. 5. Ganglinie der Nitritkonzentration im Ablauf eines volldurchmischten, nitrifizierenden Belebungsbeckens (Pilotversuche EAWAG).

Resultate einer Modellrechnung mit variabler Belastung in Tabelle 3 zeigen das deutlich.

Häufig wird zusammen mit der vollständigen Nitrifikation auch eine zusätzliche Filtration des Abwassers erforderlich um die Verschlämzung des Gewässers zu vermeiden. Wenn im Zulauf zu einem Raumfilter genügend Sauerstoff gelöst ist, so kann das Abwasser noch zusätzlich bis zu tiefen Restkonzentrationen nitrifiziert werden (Tabelle 4), die maximale Nitrifikation ist allerdings auf ca. 1 - 2 mg/l NH₄⁺-N begrenzt.

Tabelle 4: Nitrifikationsleistung eines Pilotfilters nach einem nitrifizierenden Tropfkörper (Pilotversuche EAWAG).

NACHGESCHALTETE FILTRATION			
Stoff	Zulauf	Ablauf	
NH ₄ ⁺ -N	1.08	0.25	mg/l
NO ₂ ⁻ -N	0.27	0.07	mg/l
NO ₃ ⁻ -N	16.8	17.6	mg/l
O ₂	8.8	4.3	mg/l
TSS	17	2.4	mg/l

SCHLUSSFOLGERUNGEN

Weitestgehende Nitrifikation ist im Sommer in der Schweiz an sehr vielen Einleitstellen erforderlich, nur so können die vorgesehenen Grenzwerte für Ammoniak und Nitrit in den Fließgewässern eingehalten werden. Im Sommer muss die Bildung von Nitrit im Fließgewässer beachtet werden; häufig wird das zu einer zusätzlichen Begrenzung des Ammonium im gereinigten Abwasser führen.

Sowohl Ammonium als auch Nitrit sollten mit Hilfe der

Nitrifikation reduziert werden, die Denitrifikation kann zu unkontrollierbar hohen Nitritkonzentrationen führen. In Belebungsanlagen muss dazu ein erhöhtes Schlammalter gewählt werden.

Die Denitrifikation kann in der Schweiz kaum mit einer lokalen Überlastung der Gewässer begründet werden, es sind dazu allenfalls internationale Verpflichtungen massgebend.

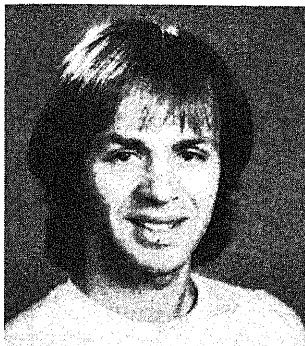
Nitrifizierende Abwasserreinigungsanlagen sollen möglichst konstant belastet werden, Belastungsspitzen und Betriebsumstellungen können zu extremen Nitritkonzentrationen führen.

Tiefe Restkonzentrationen können v.a. in längsdurchstömten Verfahren erreicht werden.

Die Filtration und die Nitrifikation können sich ergänzen, häufig sind beide Verfahren gleichzeitig erforderlich, dann kann die Filtration die Nitrifikation noch weiterführen.

Die Anforderungen an den Betrieb von Anlagen mit strengen Grenzwerten für Stickstoff werden steigen, die heute übliche Betriebsorganisation wird diesen Anforderungen nicht mehr gerecht.

Die Einhaltung der geringen Ammonium und Nitrit Grenzwerte in den Fließgewässern zusammen mit den möglichen Anforderungen an die Denitrifikation wird in der Schweiz ca. 1 Mia. Franken Investitionen verursachen. In Anbetracht der Unsicherheiten bei der Festlegung der entsprechenden Grenzwerte sollten sofort die erforderlichen Entscheidungsunterlagen erhartet werden. Mit nur einem Prozent der Investitionen (10 Mio. Franken) könnten bei sorgfältiger Planung in wenigen Jahren zuverlässige Unterlagen erarbeitet werden.



Der Otto-Jaag-Gewässerschutzpreis 1990 ging an Paul Wersin, Doktorand von Prof. Werner Stumm, für die ETH-Doktorarbeit "The Fe(II)-CO₂-H₂O System in Anoxic Natural Waters: Equilibria and Surface Chemistry" (Nr. 9230).

● Над чем работают ученые

КАК ОЖИВИТЬ ВОДУ?

Комиссия АН СССР по проблемам экологии, Институт химической физики АН СССР, Институт гидрогеологии и гидрофизики имени У. М. Ахмедсафина АН КазССР, Казахский государственный университет имени С. М. Кирова стали инициаторами проведения в Алма-Ате III Международной школы по экологической химии водной среды.

Выступая перед коллегами, один из ведущих ученых-химиков страны профессор А. П. Пурмаль сказал:

— В массовом общественном сознании слово «химик» стало почти ру-



Am 3. Internationalen "Workshop on Ecological Chemistry of Aquatic Media" in Alma-Ata, USSR, Kasachstan vom 19. bis 25. Nov. 1990, das vom "Institute of Chemical Physics of the Academy of Sciences of the USSR" organisiert worden war, hat Dr. Barbara Sulzberger einen Vortrag über den Eisenkreislauf in natürlichen Gewässern gehalten.

PUBLIKATIONEN DER EAWAG

Solange Vorrat sind Separata auf Anfrage bei der EAWAG erhältlich.

- 1451
Wehrli, B., Sulzberger, Barbara, Stumm, W.: Redox Processes Catalyzed by Hydrated Oxide Surfaces. *Chemical Geology* 78, 167-179 (1989)
- 1452
Blumenthal, Ursula J., Strauss, M., Mara, D D, Cairncross, S: Generalised Model of the Effect of Different Control Measures in Reducing Health Risks from Waste Reuse. *Water Sci. Tech.* 21, 567-577 (1989)
- 1453
Gujer, W., Boller, M.: A Mathematical Model for Rotating Biological Contactors. *Water Sci. Tech.* 22, 53-73 (1990)
- 1454
Boller, M., Gujer, W., Nyhuis, G.: Tertiary Rotating Biological Contactors for Nitrification. *Water Sci. Tech.* 22, 89-100 (1990)
- 1455
Faust, B. C., Hoigné, J.: Photolysis of Fe (III)-Hydroxy Complexes as Sources of OH Radicals in Clouds, Fog and Rain. *Atmospheric Environment* 24A, 79-89 (1990)
- 1456
van Senden, D. C., Imboden, D. M.: Internal Seiche Pumping Between Sill-Separated Basins. *Geophys. Astrophys. Fluid Dynamics* 48, 135-150 (1989)
- 1457
Wehrli, B., Wieland, W., Furrer, G.: Chemical Mechanisms in the

PUBLICATIONS DE L'EAWAG

Les publications peuvent être obtenues sur simple demande, jusqu'à épuisement du stock, à la bibliothèque de l'EAWAG.

- Dissolution Kinetics of Minerals; the Aspect of Active Sites. *Aquatic Sciences* 52, 3-31 (1990)
- 1458
Sulzberger, Barbara, Schnoor, J. L., Giovanoli, R., Hering, Janet, Zobrist, J.: Biogeochemistry of Iron in an Acidic Lake. *Aquatic Sciences* 52, 56-74 (1990)
- 1459
Müller, B., Sigg, Laura: Interaction of Trace Metals with Natural Particle Surfaces: Comparison Between Adsorption Experiments. *Aquatic Sciences* 52, 75-92 (1990)
- 1460
Wanner, Ursula, Egli, T.: Dynamics of Microbial Growth and Cell Composition in Batch Culture. *FEMS Microbiol. Rev.* 75, 19-44 (1990)
- 1461
Santschi, P. H, Bollhalder, Silvia, Zingg, S, Lück, A., Farrenkothen, K.: The Self-Cleaning Capacity of Surface Waters after Radioactive Fallout. Evidence from European Waters after Chernobyl, 1986-1988. *Environ. Sci. Technol.* 24, 519-527 (1990)
- 1462
Behra, P., Sigg, Laura: Evidence for Redox Cycling of Iron in Atmospheric Water Droplets. *Nature* 344, No.6265, 419-421 (1990)
- 1463
Al-Awadhi, N., Hamer, G., Egli, T.: Effects of Temperature on the Growth of the Thermotolerant Methylotrophic *Bacillus* sp. NCB 12522 in Chemostat Culture. *Acta Biotechnol.* 10, 73-78 (1990)

- 1464
Boller, M., Deplazes, G.: Small Wastewater Treatment Plants in Switzerland. *Water Sci. Tech.* 22, 1-8 (1990)
- 1465
Schudel, P., Boller, M.: Onsite Wastewater Treatment with Intermittent Buried Filters. *Water Sci. Tech.* 22, 93-100 (1990)
- 1466
Munz, C., Walther, J.-L., Baldauf, G., Boller, M., Bland, R.: Evaluating Layered Upflow Carbon Adsorption for the Removal of Trace Organic Contaminants. *J. Amer. Water Works Assoc.* 82, 63-76 (1990)
- 1467
Gehring, A.U., Karthein., R., Reller, A.: Activated State in the Lepidocrocite Structure During Thermal Treatment. *Naturwissenschaften* 77, 177-179 (1990)
- 1468
Ruprecht, Heidi, Sigg, Laura: Interactions of Aerosols (Ammonium Sulfate, Ammonium Nitrate and Ammonium Chlorid) and of Gases (HCl, HNO₃) with Fogwater. *Atmospheric Environment* 24A, 573-584 (1990)
- 1469
Hamer, G.: Immobilized Microbes: Interfaces, Gradients and Physiology In: "Physiology of Immobilized Cells", J.A.M.de Bont, J. Visser, B. Mattiasson, J. Tramper (Eds.). Elsevier, Amsterdam, 1990; pp. 15-24.
- 1470
Capel, P., Gunde, R., Zürcher, F., Giger, W.: Carbon Speciation and Surface Tension of Fog. *Environ. Sci. Technol.* 24, 722-727 (1990)
- 1471
Atkinson, R., Baulch, D.L., Cox, R.A., Hampson jr., R.F., Kerr, J.A., Troe, J.: Towards a Quantitative Understanding of Atmospheric Ozone. *Planet. Space Sci.* 37, 1605-1620 (1989)
- 1472
Kemmler, Judith, Egli, T.: Nitrilotriacetat-abbauende Mikroorganismen. *gwf Wasser Abwasser* 131, 251-255 (1990)
- 1473
Höhener, P.: "Der Stickstoffhaushalt von Seen, illustriert am Beispiel des Sempachersees"; Diss. ETH Nr. 9157, Zürich, 1990.
- 1474
Tschudi, L.: "Der Einfluss von Phosphaten aus Bodenpartikeln auf den Trophiegrad der Gewässer"; Diss. ETH Nr. 9107, Zürich, 1990.
- 1475
Baccini, P., Brunner P. H.: Der Einfluss von Massnahmen auf den Stoffhaushalt der Schweiz, insbesondere auf die Entsorgung von Abfällen. *Müll und Abfall* 22, 252-270 (1990)
- 1476
Mechsner, Kl., Fleischmann, T.: Ultraviolett-desinfektion des Wassers und bakterielle Wiederverkeimung. *Gas-Wasser-Abwasser* 70, 417-421 (1990)
- 1477
Sollfrank, U., Gujer, W.: Simultaneous Determination of Oxygen Uptake Rate and Oxygen Transfer Coefficient in Activated Sludge Systems by an On-Line Method. *Water Res.* 24, 725-732 (1990)
- 1478
Hamer, G.: Aerobic Biotreatment: The Performance Limits of Microbes and the Potential for Exploitation. *Trans. IChemE* 68B, 133-139 (1990)
- 1479
Fent, K.: Organotin Speciation in Municipal Wastewater and Sewage Sludge: Ecotoxicological Consequences. *Marine Environ. Res.* 28, 477-483 (1989)
- 1480
Alder, A. C., Slegrist, H., Gujer, W., Giger, W.: Behaviour of NTA and EDTA in Biological Wastewater Treatment. *Water Res.* 24, 733-742 (1990)
- 1481
Müller, R., Meng, H.-R.: The Fate of the Fish Populations in the River Rhine after the Schweizerhalle Accident. In: "Biologie des Rheins". Kinzelbach, R., Friedrich, G. (Eds.) G. Fischer Verlag, Stuttgart, 1990; 405-421.
- 1482
Stumm, W., Wieland, E.: Dissolution of Oxide and Silicate Minerals: Rates Depend on Surface Speciation. In: "Aquatic Chemical Kinetics". Stumm, W. (Ed.) J. Wiley, New York, 1990; 367-400.
- 1483
Gujer, W., Henze, M.: Activated Sludge Modelling and Simulation. *Water Sci. Tech.* 23, 1011-1023 (1991)
- 1484
Wehrli, B.: Redox Reactions of Metal Ions at Mineral Surfaces. In: "Aquatic Chemical Kinetics". Stumm, W. (Ed.) J. Wiley, New York, 1990; 311-336.
- 1485
Imboden, D. M.: Mixing and Transport in Lakes: Mechanisms and Ecological Relevance. In: "Large Lakes: Ecological Structures and Functions". Tilzer, M., Serruya, L. (Eds.) Springer Verlag, Berlin, 1990; 47-80.
- 1486
Güttinger, H., Stumm, W.: Oekotoxikologie am Beispiel der Rheinverschmutzung durch den Chemie-Unfall bei Sandoz in Basel. *Naturwissenschaften* 77, 253-261 (1990)
- 1487
Hamer, G., Heitzer, A.: Fluctuating Environmental Conditions in Scaled-up Bioreactors. *Annals New York Acad. Sci.* 589, 650-664 (1990)
- 1488
Stiller, Mariana, Sigg, Laura: Heavy Metals in the Dead Sea and Their Coprecipitation with Halite. *Hydrobiologia* 197, 23-33 (1990)

1489

Hoigné, J.: Formulation and Calibration of Environmental Reaction Kinetics; Oxidations by Aqueous Photooxidants as an Example. In: "Aquatic Chemical Kinetics". Stumm, W. (Ed.) J. Wiley, New York, 1990; 43-70.

1490

Bloesch, J., Uehlinger, U.: Epilimnetic Carbon Flux and Turnover of Different Particle Size Classes in Oligo-Mesotrophic Lake Lucerne, Switzerland. Arch. Hydrobiol. 118, 403-419 (1990)

1491

Stumm, W., Wollast, R.: Coordination Chemistry of Weathering: Kinetics of the Surface-Controlled Dissolution of Oxide Minerals. Reviews of Geophysics 28, 53-90 (1990)

1492

Heitzer, A.: "Kinetic and Physiological Aspects of Bacterial Growth at Superoptimum Temperatures"; Diss. ETH, Nr 9217, Zürich 1990.

1493

Ahel, M.: "Biogeochemical Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylates in the Aquatic Environment"; Diss. Univ. of Zagreb, Institut „Rudjer Boskovic“, Zagreb 1987.

1494

Wersin, P.: "The Fe(II)-CO₂-H₂O System in Anoxic Natural Waters: Equilibria and Surface Chemistry"; Diss. ETH, Nr. 9230, Zürich 1990.

1495

Ibric, Slavica: "Zur Adsorption von Metalkationen an Oxidoberflächen - die Wechselwirkung von Chrom(III) mit d-Al₂O₃"; Diss. ETH, Nr. 9216, Zürich 1990.

1496

Zobrist, J., Drever J. I.: Weathering Processes in Alpine Watersheds Sensitive to Acidification. In: "Acidification Processes in Remote Mountain Lake". Johannessen, M., Mosello, R., Barth, H..(Eds.) CEC, Brussels 1990; 149-161.

1497

Xue, Han-Bin, Sigg, Laura: Binding of Cu(II) to Algae in a Metal Buffer. Water Res. 24, 1129-1136 (1990)

1498

Dos Santos Afonso, Maria, Morando, P. J., Blesa, M. A., Banwart, S., Stumm, W.: The Reductive Dissolution of Iron Oxides by Ascorbate.

J. Coll.Interface Sci. 138, 74-82 (1990)

1499

Egli, Th., Schmidt, Ch. R.: Dual-Nutrient-Limited Growth of Microbes, With Special Reference to Carbon and Nitrogen Substrates. In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss. Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 45-53.

1500

Hamer, G., Kull, Th.: Whole Microbial Cells as Bioprocess Feedstocks. In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss. Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 85-92.

1501

Kohler, H-P. E.: Potential for Cometabolic Transformations With *Pseudomonas SP.HBP1* in View of Its 2-Hydroxybiphenyl Monooxygenase. In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss. Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 143-147.

1502

Senn, H., Müller, Regula, Egli, T., Snozzi, M.: A Sensitive and Selective Method for the Determination of Low ($\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) Concentrations of Reducing Sugars in Culture Media. In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss. Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 155-160.

1503

Wanner, Ursula, Kemmler, Judith, Egli, T., Weilenmann, H. U.: Isolation and Growth of a Nitrilotriacetate (NTA) Degrading, Denitrifying *Bacterium*. In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 161-164.

1504

Wanner, Ursula, Egli, T., Snozzi, M.: A Dehydrogenase as the First Step in the Anaerobic Pathway for Nitrilotriacetate (NTA) Degradation? In: "Mixed and Multiple Substrates and Feedstocks: Proceedings of the Discuss. Meeting, Weinfelden, 25-26th November 1988". Hamer, G. (Ed.) Hartung-Gorre, Konstanz 1990; 165-167.

1505

Dolfing, J., Zeyer, J., Binder-Eicher, Petra, Schwarzenbach, R. P.:

Impressum

Die Mitteilungen der EAWAG sind das Informationsbulletin der EAWAG. **Copyright:** Abdruck, auch auszugsweise, ist unter Benachrichtigung der Herausgeberin und der Autoren und mit Quellenangabe "Abdruck aus den Mitt. EAWAG 30(1990)" gestattet.

Druck: auf Original-Umweltschutzpapier (aus 100% Altpapier, wasser-, rohstoff-, energiesparend, im geschlossenen Wasserkreislauf, unter Vermeidung von Entfärbung, Bleichung und Wiedereinfärbung) der Firma Widmer-Walty AG, CH-4655 Oftringen.

Redaktion: Diana Hornung

Herausgeberin/Editeur: EAWAG (Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Gewässerschutz und Abwasserreinigung/
Institut fédéral pour l'aménagement, l'épuration et la protection des eaux) Überlandstr. 2133, CH- 8600 Dübendorf ☎ 01- 823 5010

Impression

Les Nouvelles de l'EAWAG sont le bulletin d'information de l'EAWAG. Copyright: La reproduction des articles est autorisée à condition de mentionner expressément "tiré des Nouv. EAWAG 30(1990)" et d'informer les auteurs ainsi que la rédaction.

Imprimé: sur du papier recyclé original (100% vieux papier), fabriqué en épargnant les eaux, les ressources, l'énergie, en circuit d'eau fermé, sans décoloration, sans blanchiment et sans coloration) par la papeterie et la cartonnerie Widmer-Walty S.A., CH- 4665 Oftringen.

Rédaction: Diana Hornung

**STICKSTOFF IN WASSER UND LUFT
IMPLIKATIONEN**

FÜR DEN GEWÄSSERSCHUTZ

Ueli Bundi: Stickstoff-Problematik: Vom Dorfbach bis zur Stratosphäre ----- 2

Dr. Bernhard Wehrli: Arten und Verhalten von Stickstoffverbindungen in der Umwelt -- 5

Prof. Peter Baccini: Stickstoffhaushalt einer Mittellandregion: Darstellung der Quellen, Prozesse, Flüsse und Senken ----- 10

Dr. Jürg Zobrist, Dr. Heinrich Bühler und Dr. Joan Davis: Zeitliche Entwicklung von Stickstoff in den schweiz. Gewässern. Dynamik von N in Luft und Wasser --- 14

Prof. Werner Stumm: Stickstoff-Erfassung und Prozesse in der wässrigen Phase der Atmosphäre ----- 19

Prof. Alistair Kerr: The Chemistry of Gaseous N- Compounds in the Troposphere ---- 23

Michael Berg: On-line Feldmessungen von NH₄, NH₃ und NO₂ in Fliessgewässern 25

Dr. Peter Reichert und Oskar Wanner: Modellierung des Stickstoffhaushaltes in Fliessgewässern ----- 29

Dr. Rudolf Müller: Stickstoff-Toxizität für Fische und herzuleitende Grenzwerte -- 33

Dr. Hans Ulrich Schweizer und Dr. Ueli Sieber (BUWAL): Internationale Vorgaben für die Stickstoffbegrenzung in den Fliessgewässern ----- 36

Dr. Willi Gujer: Anforderungen an die Abwasserreinigung zur Einhaltung der Stickstoffgrenzwerte ----- 38

Publikationen 1451-1511 ----- 41

Isolation and Characterization of a Bacterium that Mineralizes Toluene in the Absence of Molecular Oxygen. Arch. Microbiol. 154, 336-341 (1990)

1506
Charlet, L., Wersin, P., Stumm, W.: Surface Charge of MnCO₃ and FeCO₃. Geochim. Cosmochim. Acta 54, 2329-2336 (1990)

1507
Stumm, W.: Coordination Chemistry at the Solid Water Interface. This Week's Citation Classic, Current Contents Nr. 39, September 24, p.18 (1990)

1508
Bundi, U., Eichenberger, E., Peter, A.: Water Flow Regime as Driving Force for the Formation of Habitats and Biological Communities in Alpine Rivers. In: "Hyrology in Mountainous Regions. II. Artificial Reservoirs; Water Slopes". Lang, H., Musy, A. (Eds.) IAHS Press, Willingford UK 1990; 197-204.

1509
Schwarzenbach, R. P., Stierli, Ruth, Lanz, K., Zeyer, J.: Quinone and Iron Porphyrin Mediated Reduction of Nitroaromatic Compounds in Homogeneous Aqueous Solution. Environ. Sci. Technol. 24, 1566-1574 (1990)

1510
McFeters, G. A., Egli, T., Wilberg, Elvira, Alder, A., Schneider, R. P., Snozzi, M., Giger, W.: Activity and Adaptation of Nirilotriacetate (NTA)-Degrading Bacteria: Field and Laboratory Studies. Water Res. 24, 875-881 (1990)

1511
Al-Awadhi, N., Egli, T., Hamer, G., Mason, C., A.: The Process Utility of Thermotolerant Methylophilic Bacteria: I. An Evaluation in Chemostat Culture. Biotechnol. Bioengng. 36, 816-820 (1990)

IL EST PRÉVU DE PUBLIER EN FRANÇAIS LES DISCOURS DE LA JOURNÉE D'INFORMATION DU 25. SEPTEMBRE 1990 DANS LE PROCHAINE NUMÉRO DES NOUVELLES DE L'EAWAG.

Anmeldetalon für ein Abonnement:

NeuabonnentInnen willkommen! Zweimal jährlich erscheinen die Mitteilungen der EAWAG in deutsch und französisch und einmal jährlich in englisch.

Talon pour un abonnement:

Les nouveaux abonnés sont les bienvenus! Les Nouvelles de l'EAWAG paraissent deux fois par année en français et en allemand, et une fois par année en anglais.

AN DIE BIBLIOTHEK, EAWAG, CH - 8600 DÜBENDORF

- Adressänderung
Changement d'adresse
Bitte senden Sie mir die Mitteilungen der EAWAG an folgende Adresse.
- Veillez m'envoyer régulièrement les Nouvelles de l'EAWAG à l'adresse suivante.*
- Bitte schicken Sie mir folgende Publikationen:
Veillez m'envoyer les publications suivantes:

Adresse:

Name und Datum/ *Nom et date:*

Bevorzugte Ausgabe/Edition préférée:

- deutsch/français
- english