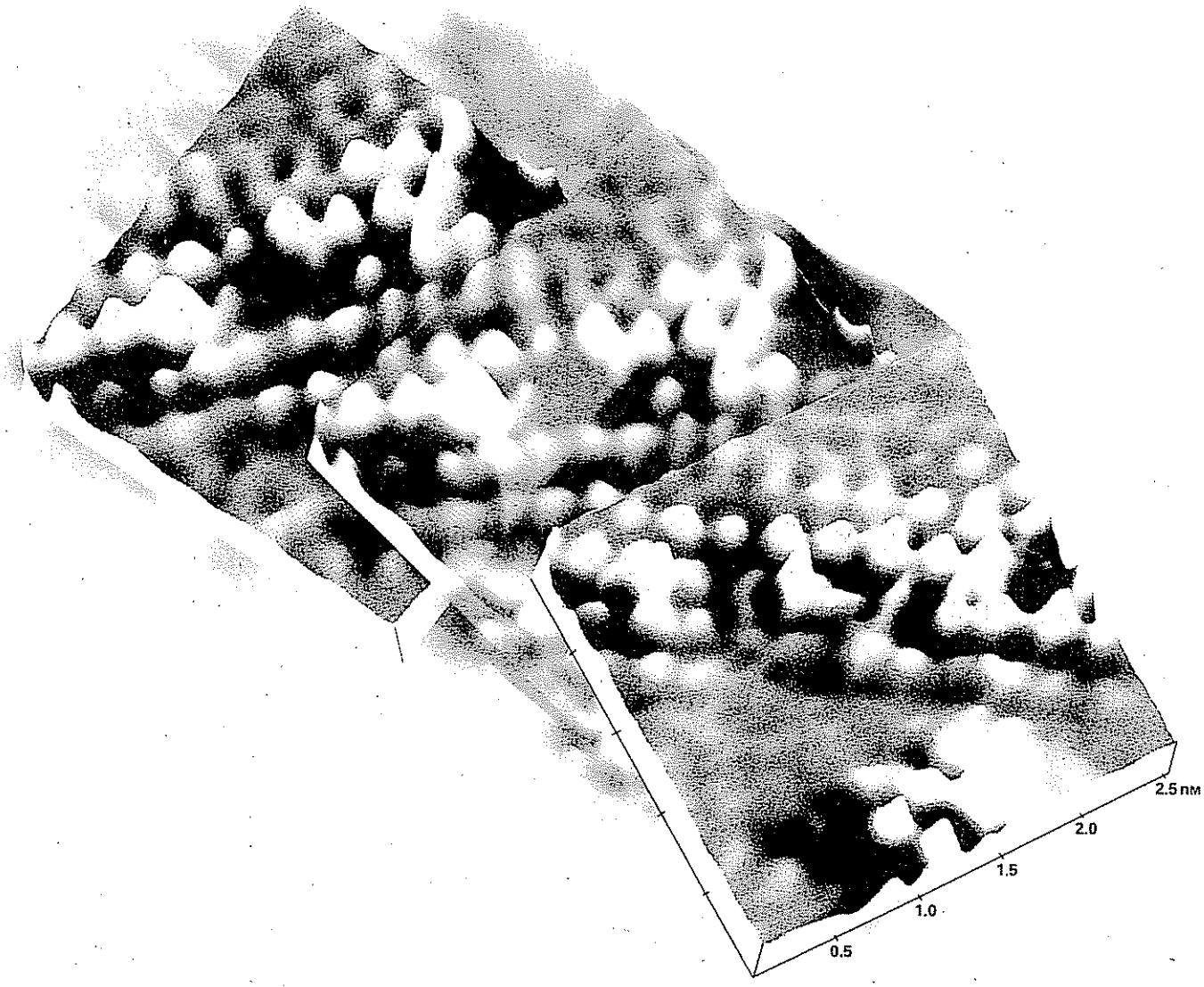
EAWAG

37 D September 1994

EAWAG news

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz, 8600 Dübendorf, Schweiz



2 **Editorial**
Heinz Ambühl

3 **See-Sediment: immer faszinierend – und schwierig**
Heinz Ambühl

6 **Chemisch aktive Mineraloberflächenstellen direkt beobachtet**
Carrick M. Eggleston

11 **Nährstoffelimination in Belebungsanlagen**
Hansruedi Siegrist

17 **Aquatische Partikel und die photochemische Umwandlung von Schadstoffen**
Barbara Sulzberger

20 **Weiterbildung**
• PEAK – Rückblick und Ausblick

22 **EAWAG-Intern**
18 Hochwasser vom 19. Mai 94
22 Forschungsgruppen
22 Gruppe für Siedlungshydrologie
23 Neue massenspektrometrische Techniken
24 Oberflächengruppe und Gruppe Molekulare Ökotoxikologie
25 Molekulare Grenzflächenchemie
27 Abschied von Paul Schlup
28 Prof. Dr. H. Ambühl tritt in den Ruhestand

30 **EAWAG-Publikationen**

Ein Blick zurück?

Zum Anlass des Altersrücktrittes (nach 37 Jahren EAWAG- und 22 Jahren ETH-Dienst) würde man vom Rücktrittskandidaten erwarten, dass er zurückschaut, Erfolge Revue passieren lässt und Misserfolge in ein mildes Licht stellt. So war es vielleicht auch einmal geplant. Herausgekommen ist es anders:

Im Artikel ab Seite 3 ist die Story andeutungsweise geschildert. In den Jahren ab 1984 nahm die Abteilung Limnologie an einigen Seen «ungestörte» Sedimentproben und gewann von diesen Bohrkernen Schnittbilder, fotografische Dokumente des aktuellen Zustandes also. Nichts Neues, aber mit einer Technik, welche einen ungewohnt grossen Kern-Durchmesser von 12 cm erlaubt. Die Fotos davon waren entsprechend plakativ und gaben dem Betrachter einen konkreten Eindruck von der Feinstruktur des Materials. Diese Technik wurde einige Jahre lang routinemässig in Studentenpraktika im Greifensee angewandt; zu einer breiteren wissenschaftlichen Anwendung kam es aber nicht.

In besonderer Erinnerung blieben die Bilder von 1984/86 aus dem Hallwilersee mit scharf gezeichneten, markanten, sogar farbigen «Jahresschichten». Daraus entstand der Wunsch, dieses ausserordentliche Sediment nochmals zu dokumentieren und den Zuwachs festzustellen. Ein erster Versuch im Herbst 1992 missriet; die oberste Partie des Bohrkerns war gestört (oder durch Fehlfunktion der Methode zerstört). 1993, trotz mehrfacher Überarbeitung und Prüfung der Bohrtechnik, gelang es ebensowenig wie vorher, Proben zu kriegen, die so sauber und ungestört waren wie jene von 1984/86 (die Methodik war damals nicht etwa besser). Allmählich setzte sich die Erkenntnis durch, dass nicht ungenügendes Handwerk Schuld am «Misserfolg» trug, sondern dass das Seesediment selber seine Struktur verändert hatte, anscheinend als Folgewirkung der Druckluft- und Sauerstoffzufuhr, die hier als Massnahme zur Seesanierung praktiziert wird. Die Sedimentbildung erfolgt heute anders als in der «Sanierungs-Vorgeschichte». Die obersten Jahresschichten sind heute extrem wässrig und äusseren Einflüssen entsprechend offen, Organismen durchwühlen sie, und man wird seine bisherige Vorstellung von einem sauber und dicht abgeschlossenen Sediment revidieren müssen. Ein ursprünglich ästhetisches und didaktisches Motiv, diese Untersuchung durchzuführen, hat das erhoffte Resultat nicht gebracht, dafür aber eine überraschende wissenschaftliche Erkenntnis und neue Problematik.

Der Blick zurück? Ich finde, ein Blick nach vorne, gerichtet auf ein Bündel neuer limnologischer Probleme, ist interessanter. Als Emeritus werde ich an ihrer Bearbeitung zwar nur noch am Rand teilhaben können. Meine naturwissenschaftliche Neugier und meine innere Teilnahme, ein Ausdruck auch für meine stete Verbundenheit mit der EAWAG, wird andauern.

H. Ambühl

Heinz Ambühl

EAWAG

Die EAWAG news sind das Informationsbulletin der EAWAG

Herausgeberin
Vertrieb und © by: EAWAG, CH–8600 Dübendorf
Tel. +41–1–823 55 11
Fax +41–1–823 53 75

Redaktion
Diana Hornung, EAWAG

Copyright
Abdruck, auch auszugsweise, ist unter Benachrichtigung der Herausgeberin und der Autorinnen und mit Quellenangabe «Abdruck aus den EAWAG news 37 D, 1994» gestattet

Erscheinungsweise
zweimal jährlich in deutsch, englisch und französisch

Layout und Bildkombinationen
Peter Nadler, 8700 Küsnacht

Gedruckt
auf Original-Umweltschutzpapier

Abonnemente
Neuabonnentinnen willkommen! Bestelltalon auf der letzten Seite

Legende zum Titelbild

Zwei Rastertunnel-Mikroskopie-Aufnahmen einer Eisenoxidoberfläche in Wasser im Abstand von 8,4 Sekunden voneinander aufgenommen. Die Hügel sind auf individuelle Atome zurückzuführen. Es kommt Bewegung in einer Stufe mit zwei sogenannten Kinkstellen auf (siehe Carrick Egglestons Beitrag). Ein Metall-Sauerstoff-Koordinationskomplex löst sich und ist danach zwischen den beiden Kinkstellen sichtbar. Die linke Kinkstelle verschiebt sich in dieser Zeit vom ersten Bild oben links zum Bild unten rechts um eine Atomreihe nach links. (RTM-Aufnahmen: C. Eggleston)

Heinz Ambühl

See-Sediment: immer faszinierend – und schwierig

Frisch abgelagertes Sediment, gemeint ist hier die Deposition der letzten wenigen Jahre, ist schwierig zu bearbeiten, weil es sehr viel Wasser enthält, weshalb es praktisch flüssig ist und mechanischen Einflüssen in keiner Weise widersteht. Aus diesem Material eine originale, unveränderte Probe zu entnehmen, erfordert eine entsprechend angepasste Methodik.

Erprobte Bohr- und Präparationstechniken sind seit manchen Jahren im Gebrauch (z.B. [1,2]). Im Sommer/Herbst 1993 wurden, um Proben bzw. Fotodokumente aus den Jahren 1984–87 zu ergänzen und um den seither erfolgten Zuwachs zu dokumentieren, in mehreren Seen neue Bohrkerne gezogen. Bei diesem Anlass wurde die Technik des verwendeten Gravitationslotes verfeinert, die Länge des Bohrrohres und das Gesamtgewicht des Bohrgerätes sowie dessen Operations-Fallhöhe optimiert. Die nach der Bohrung unmittelbar folgende Präparation des Bohrkerns besteht darin, dass dieser mit Hilfe einer dünnen, als Messer geschliffenen Glasscheibe längs durchgeschnitten wird, eine Weiterentwicklung der bewährten Methode von H. Züllig [3]. Die eine Hälfte wird verworfen, die hinter der Glasscheibe verbliebene andere Hälfte zeigt (als «Hinterglasbild») die originale Schichtlagerung. Diese Prozedur ist sehr heikel; recht oft missrät sie aus verschiedensten Gründen. Das Bild muss jetzt unverzüglich fotografiert werden (Blitztechnik, mit 2-facher Überbelichtung, um das meist sehr dunkle Material im Bild aufzuhellen). Die infolge der Druckentlastung nun bald auftretenden Blasen aus CO_2 und Methan stören das Bild und zwingen zu entsprechend

Fig. 1
Das zu einem Arbeitsboot umgebaute ehemalige Übersetzboot, heute: «REDOX», stationiert auf dem Hallwilersee. Der hohe Probenkran erlaubt, das Stechgerät frei hängend (und sehr sorgfältig) vom See her zu bergen.
Foto Juli 1986

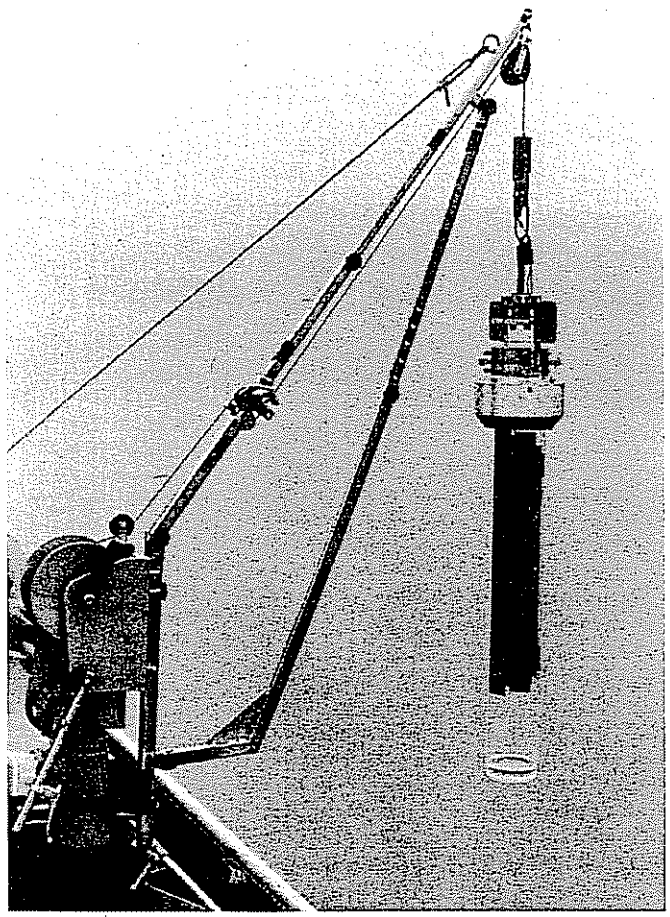


Fig. 2
Probenkran mit dem Stechgerät.
Dieses besteht aus (von oben nach unten) dem mit einem Fallgewicht zu aktivierenden Auslöser, dem Ventil (bewegliche Abschlussplatte), dem Gewicht (etwa 15 kg) und dem Stechrohr (mit dem verklebten Präparationsfenster). Foto November 1993

rascher Arbeit. (Im Vierwaldstättersee z.B. ist die Blasenentwicklung kaum problematisch, im Baldeggersee erfolgt sie sofort und macht die Präparation zu einem Wettlauf um Minuten). Wer sich selber praktisch mit dieser Technik bzw. mit dem «unmöglichen» Material (= Sediment) befasst, kommt nicht um eigene Erfahrungen herum.

Einige reizvolle technische Einzelheiten hierzu: Die Probenahme ist nur von einem genügend grossen Boot aus möglich; ein Ruderboot wäre nicht stabil genug. Das in Fig. 1 gezeigte Boot, ein ehemaliges Übersetzboot der Armee, ist mit seinen 9 m Länge gerade eben gross genug. Grösser wäre zweifellos besser, doch dann wäre das Boot nicht mehr auf der Strasse trailerbar, was das Seenspektrum entscheidend einschränken würde.

Zur Bootsausrüstung eine Reminiszenz: Beim Einholen des Stechgerätes muss dieses am Kranseil frei hängen, um das Ventil am oberen Rohrende geschlossen zu halten. Dies bedingt einen entsprechend hohen Probenkran (Fig. 2). Die Wassertiefe, aus der die Proben gezogen werden, ist nicht begrenzt, und das Kranseil kann deshalb 250 m oder mehr lang sein. Dies erfordert hinwiederum, dass es auf der Seiltrommel gleichmässig verteilt wird. Mechanische Verteileinrichtungen (mit Kurvensteuerung etwa) sind seit Jahrzehnten im Gebrauch; leider benötigen sie viel Platz. Wir stellten uns die Aufgabe, etwas zu konstruieren, was in einem kleinen Bootskran unterzubringen ist, und entwickelten ein Getriebe, das eine Kreis- bzw. eine Sinusbewegung über ovale Zahnräder (mit normaler Modulverzahnung) in eine zwar nicht perfekte, aber praktisch brauchbare Zickzack-Bewegung umsetzt. Das Getriebe ist in einer einzigen Ebene angeordnet (Modell siehe Fig. 3). In gut zehn Betriebsjahren hat es sich sehr bewährt, und seine Entwicklung machte allen Beteiligten – dem Konstrukteur (H. Ambühl), dem Modellrechner (H. Bührer), dem Herstellungs-Vorbereiter (H. Burkhalter) und dem ausführenden Mechaniker (H. Schälchli) – grossen Spass [4].

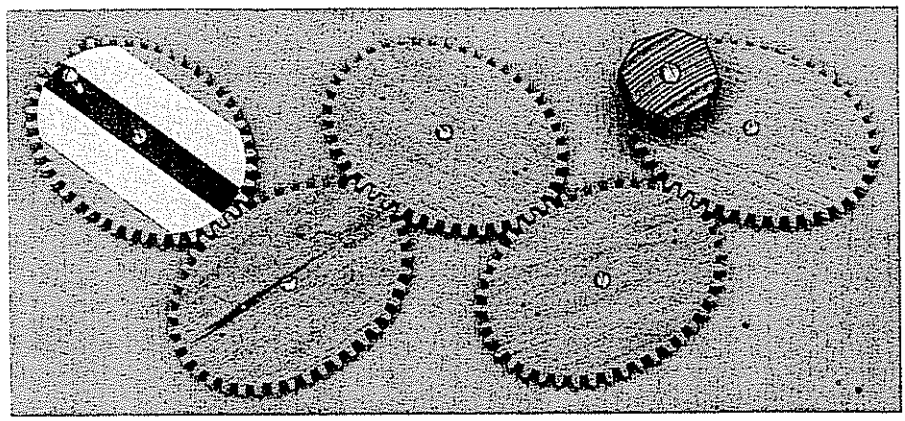


Fig. 3
Prinzip der Verteilung des Kranseiles auf der Seiltrommel (Holzmodell). Dieses Modell diente erstens zum Spass seiner Erfinder und zweitens, um die Zweifler zu überzeugen.

Die nachfolgenden Beispiele zeigen über die längst bekannten Kenntnisse hinaus zwei neue Fakten.

Die Feinstruktur des Frisch-Sedimentes

Das «frische» Sediment in jenen Seen, welche für den Sedimentationsprozess gewissermassen ideal sind, wo das Material also nicht durch künstliche Einflüsse, aber auch nicht durch grabende, wühlende, aufwirbelnde usw. Organismen beeinflusst («turbiert») wird, weist eine unerhört feine, deutliche Schicht-

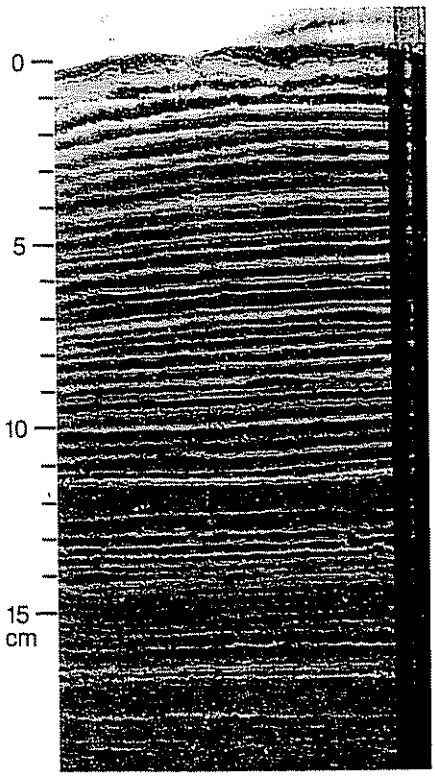
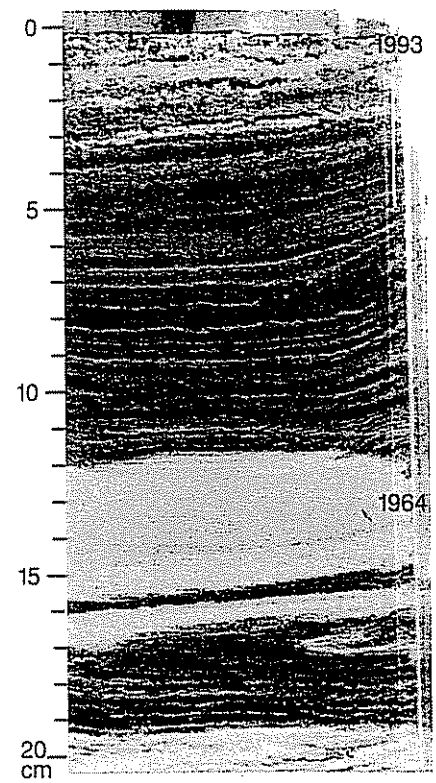


Fig. 4
Im anoxischen Sediment kann (ausser Bakterien) kein Lebewesen existieren: deshalb ungestörte Ablagerung
Sedimentkern aus dem Greifensee, 20. Oktober 1993, tiefste Stelle vor Mündung des Dorfbaches Maur (Vermessung 1974, Meliorationsamt Kanton Zürich), 32 m Wassertiefe. Der Kern ist längs durchschnitten. Durchmesser des vollen Kern-Querschnittes 12 cm; hier sind 10 cm davon wiedergegeben.

Fig. 5
Vierwaldstättersee.
Ein ungestörtes, weil anoxisches Sediment auch im Becken Vitznau-Weggis, tiefste Stelle vor «Obermatt», 150 m Wassertiefe. Der See ist hier von hohen, steilen Bergen umgeben, daher windgeschützt und durch schwache oder oft fehlende winterliche Zirkulation benachteiligt. Das Warvenbild entspricht dem von eutrophen Seen her bekannten Typus, obschon der Vierwaldstättersee heute oligotroph ist. Die dicke helle Schicht (') wurde infolge eines Bergsturzes im August 1964 abgelagert.



struktur auf. Unsere Bilder vom Greifensee (Fig. 4) und vom Weggis-Vitznauer-Becken des Vierwaldstättersees (Fig. 5) täuschen eine feste, solide Schichtlagerung vor: In Wirklichkeit sind die obersten Schichten ausserordentlich verletzlich. Ein geringes Neigen des Bohrrohres während der Bergung von aussen- nach innenbord kann das überstehende Wasser schon soweit zum Schwappen bringen, dass das Sedimentmaterial gemischt und seine Struktur dadurch gestört wird. Dies ist denn auch die Ursache dafür, dass die rezente oberste Partie von Sedimentbohrkernen oft zerstört wird und als Trübwasser verloren geht, wenn das Bohrgerät und dessen Anwendung nicht speziell auf die Erhaltung dieses empfindlichsten Materials ausgelegt ist.

Veränderung der Sedimentbildung

Eigentlich hätte die bei uns seit etwa 1974 verwendete Probentechnik [5] genügt, um 1993 neue Proben zu gewinnen. In den Jahren 1984–87 wurden im Hallwilersee mehrere Bohrkerne gezogen; sie fielen durch ihre regelmässige, erstaunlich deutliche Schichtlagerung und die farbigen Frühjahrsschichten auf. Um den Zuwachs seit jener Zeit zu dokumentieren, wurden 1993 neue Bohrkerne erhoben. Der Schichtzuwachs erwies sich bei allen Wiederholungen hartnäkkig als gestört, wobei als Ursache Probenahme-Artefakte nicht auszuschliessen waren. In der Folge wurde die Bohrmethode schrittweise modifiziert, ohne Erfolg freilich: Das Hallwilersee-Sediment erwies sich in mehreren Proben stets und überall als gestört. Zur Überprüfung wurden im Greifensee, der ein intaktes Sediment aufweist, mit der jetzt optimierten Technik einige Bohrkerne erhoben, die sich als völlig ungestört erwiesen (Fig. 4). Eine nochmalige Probenahme im Hallwilersee ergab wiederum die oben beschriebene, bei genauerer Prüfung teilgestörte jüngste Ablagerung (Fig. 6). Äusserlich ist das Sediment nicht verändert, es weist eine intakte Oberfläche auf (Fig. 7), und das überstehende Wasser war klar: Eine Störung durch den Stech- bzw. Bohrvorgang ist deshalb ausgeschlossen; es müssen andere Ursachen vorliegen. Der Beginn der Störung fällt zeitlich ungefähr mit dem Beginn der seeinternen Massnahmen (Pressluft-Belüftung und Sauerstoffzufuhr, ab 1986) zusammen. Ob die Ablagerung durch mechanische bzw. hydraulische Einflüsse gestört wird, durch künstlich erzeugte stärkere Strömungen etwa, oder ob Organismen (z.B. Larven der Büschelmücke *Chaoborus*) im Spiel sind, muss noch abgeklärt werden. Tatsächlich waren diese Larven in den frisch gehobenen Proben vom November 1993 mit etwa 10 Individuen/dm^2 vorhanden und auch mit blossem Auge nicht zu übersehen. Die technische Seesanierung (bzw. das jetzt oxische Milieu) ermöglicht anscheinend diesen Tieren, den Seegrund aufzusuchen und sich dort aufzuhalten. Eine gleichartige Warven-Störung wie im Hallwilersee liegt auch im (ebenfalls belüfteten und mit Sauerstoff versorgten) Sempachersee vor und in ähnlicher Form auch im Baldeggersee, dem dritten der mit Sanierungsmassnahmen behandelten Seen. Was diese veränderte Sedimentbildung für den Stoffhaushalt, speziell für die Rücklösung von Sedimentphosphor bedeutet, wird gegenwärtig untersucht.

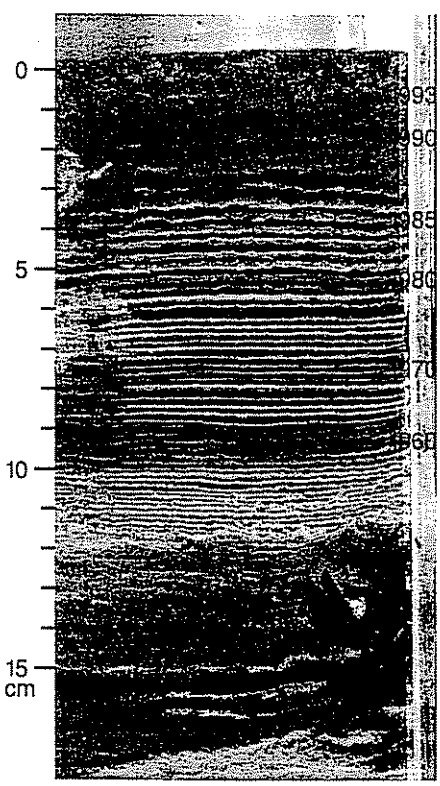


Fig. 6
Eine noch offene Frage: wieso ist die Ablagerung im Hallwilersee seit einigen Jahren gestört?
Probe vom 3. November 1993, 1 km südlich der Belüftungsstelle, 45 m Wassertiefe. Seit etwa 1987 sind die Jahresschichten nur noch unscharf zu erkennen; das Bild ist gestört. Die Flecken links oben und rechts unten sind Probenahme-Artefakte.

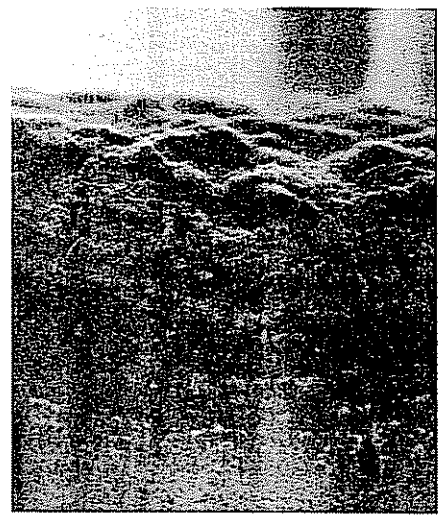


Fig. 7
So sieht der Seeboden aus:
Hallwilersee, 3. November 1993, Sedimentkern in Fig. 3. Blick auf die Oberfläche des frisch gezogenen Sedimentkerns. Das überstehende Wasser ist klar und das Sedimentmaterial ist intakt. Auf die im Text erwähnten Chaoborus-Larven wurde man aufmerksam, weil sie einige Sekunden lang feine Gasblasen abgaben und sich dann rasch ins Sediment eingruben.

Dank

Die Probenahmen waren nur möglich dank der präzisen Teamarbeit mit den Kollegen R. Illi, HR. Bürgi und F. Stössel. Die Bildvorlagen (ab Farbnegativen) stammen aus dem Fotolabor von P. Schlup.

[1] Pollingher, U., H. Ambühl, H.R. Bürgi: A new method for processing clayrich unconsolidated sediments for paleoecological investigations. J. Paleolimnology 7: 95–101, (1992).

[2 Ambühl, H.: Technik der Präparation und Darstellung von Sedimentkernen mit grossem Querschnitt.
Schweiz. Z. Hydrol. 47, 2, 249–256 (1985).

[3] Züllig, H.: Untersuchungen über die Stratigraphie von Carotinoiden im geschichteten Sediment von 10 Schweizer Seen zur Erkundung früherer Phytoplankton-Entfaltungen. Schweiz. Z. Hydrol. 44, 1, 1–98 (1982).

[4] Ambühl, H. und H. Bührer: Transportables Kransystem für Probeentnahmearbeiten in beliebigen Booten. Schweiz. Z. Hydrol. 47, 241–247 (1985)

[5] Ambühl, H. und H. Bührer: Zur Technik der Entnahme ungestörter Grossproben von Seesediment: ein verbessertes Bohrlot. Schweiz. Z. Hydrol. 37, 175–186 (1975).

Carrick M. Eggleston

Chemisch aktive Mineraloberflächenstellen direkt beobachtet

Unser bisheriges Verständnis chemischer Reaktionen zwischen der festen und der flüssigen Phase in natürlichen Systemen basiert primär auf der Beschreibung gelöster Stoffe. In diesem Beitrag geht es um ihre Andockstellen, dh. die reaktiven Stellen auf festen Oberflächen. Was sind «aktive» Stellen? Wieviele Stellen werden für die jeweilige Reaktion aktiv? Wie reagieren heterogene Reaktionssysteme insgesamt auf Änderungen der Umweltbedingungen? Mit Hilfe der Raster-Sonden-Mikroskopie können einige reaktive Oberflächen in einer recht direkten Art beobachtet werden.

Die Oberfläche(n) der Erde

Die Erdoberfläche beträgt ungefähr $5x10^8$ km^2 und enthält über 10^{12} km^2 Grenzflächen zwischen Wasser und Gesteinen (Mineral-Wasser-Grenzflächen). Die chemischen Reaktionen an diesen Grenzflächen bilden einen grundlegenden Bestandteil einer überwältigenden Vielfalt natürlicher chemischer Vorgänge. Vorgänge wie Adsorption–Desorption, Auflösung–Ausfällung und katalytische Reaktionen, die sich auf Oberflächen beziehen, kontrollieren die chemische Evolution natürlicher Gewässer und fester Stoffe: in der Erde und im Grundwasser, in Seen und Bächen sowie in den Ozeanen. Modelle chemischer Wechselwirkungen zwischen solchen Oberflächen und den Stoffen, mit denen sie in Kontakt kommen, sind deshalb in vielen Bereichen der Umweltwissenschaften wichtig. Zunehmend widmet sich die Grundlagenforschung der Verbesserung dieser Modelle und der Abklärung der Grenzen ihrer Anwendungsmöglichkeiten.

Oberflächenstellen in chemischen Reaktionen

Zum besseren Verständnis einiger gängiger Probleme, die bei der Untersuchung von Oberflächenreaktionen auftauchen, beschreiben wir hier eine vereinfachte Adsorptionsreaktion. Die Adsorption eines organischen Liganden L^- an eine Mineraloberfläche kann mit Hilfe eines Modells unter Verwendung einer stöchiometrischen Ligandenaustausch-Gleichung gezeigt werden:

$$>SOH + L^-_{(aq)} + H^+_{(aq)} \rightarrow >SL + H_2O$$

$$K_L = [>SL]/[>SOH][L^-][H^+] \quad \{1\}$$

wobei >SOH eine Oberflächen-Grenzfläche darstellt, K_L eine Gleichgewichtskonstante ist, und [..] die Aktivität darstellt.

Reaktion {1} besitzt eine bloss stöchiometrische Bedeutung, obschon viele spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben, dass die in {1} implizierte Struktur tatsächlich entsteht. Die meisten der spektroskopischen Techniken hingegen, die bei der Untersuchung der Struktur von Oberflächenkomplexen angewendet werden, prüfen die lokale Koordination oder die magnetische Umgebung oder die Vibrationseigenschaften der adsorbierten Spezies (Erscheinungsform). Die >SOH-Oberflächenstellen bleiben strukturell ziemlich undefiniert. Dieser Mangel an Definition schränkt unsere Möglichkeiten ein, die Komplexität natürlicher Systeme im Modell zu beschreiben, da nicht alle Oberflächenstellen gleich sind, ja, nicht einmal auf einem einzigen Mineralkorn. Zwei Fragen sind hier entscheidend:

1) Was macht bestimmte Stellen auf einer Oberfläche besonders reaktiv?
2) Wie können wir die Menge solcher Stellen voraussagen?

Zum Beispiel ist die Mineralauflösung und -fällung unter natürlichen Bedingungen meistens durch Oberflächenreaktionen kontrolliert. Die Auflösungsgeschwindigkeit R eines Metalloxides kann folgendermassen in vereinfachter Form geschrieben werden:

$$R = k_1[>SOH] + k_H[>SOH_2^+] + k_L[>SL] \quad \{2\}$$

wobei k_1, k_H, and k_L je Geschwindigkeitskonstanten für pH-unabhängige, durch Protonen und durch Liganden begünstigte Auflösung sind [1].

Für kompliziertere Systeme können die chemischen Ausdrücke erweitert werden. Falls die Geschwindigkeitskonstanten bekannt sind, kann die Auflösungsgeschwindigkeit anhand von Adsorptionsgleichgewichten vorausgesagt werden. Zum Beispiel kann aus der Reaktion {1} das [>SL] im dritten Term in Gleichung {2} als $K_L[>SOH][L^-][H^+]$ dargestellt werden. Jeder Term in Gleichung {2} enthält dann den Ausdruck für Oberflächenstellen >SOH. Es ist jedoch meistens nur eine kleine Anzahl der gesamten Oberflächenstellen, nämlich $>SOH_{aktiv}$ von $>SOH_{total}$, effektiv «aktiv» im Auflösen.

Reaktivität und Voraussagbarkeit von aktiven Stellen

Was verstehen wir unter «>SOH» und «$>SOH_{aktiv}$»? Dafür habe ich zwei Beispiele ausgewählt: spezifische Fe(II)-Stellen auf oxidierenden Pyrit-Oberflächen und «Kink»-Stellen auf Kalzit-Oberflächen.

A) Oxidation von Pyrit (FeS_2) {001}-Oberflächen

Pyrit ist das am häufigsten vorkommende Sulfidmineral auf der Erdoberfläche. Sein redoxchemisches Verhalten ist wichtig in Elektronen- und Element-Kreisläufen in Sedimenten, in der Auswaschung von Säuren aus Minen und in photochemischen Reaktionen. Im folgenden Kapitel geht es um ein sehr einfaches Experiment an einer frischen Pyritoberfläche, die einen Tag lang an der Luft oxidiert.

Pyritstruktur: Wo sind die Atome und die Elektronen?

Fig. 1 zeigt die Pyritoberflächen-Einheit {001}, mit einem Fe(II)-Atom an jeder Ecke und eins in der Mitte. Weil man mit dem Rastertunnelmikroskop (RTM) eher elektronische Strukturen erkennt als eigentliche Atome an sich, befassen wir uns mit der elektronischen Struktur von Pyrit.

Fig. 2 zeigt zwei photoelektronische Spektra [2]. Das obere Spektrum wurde von einer frischen Oberfläche aufgenommen. Quantenmechanische Berechnungen und spezielle spektroskopische Messungen weisen darauf hin, dass der intensive Peak bei 1 eV Bindungsenergie Fe-3d-Elektronen in Fe(II) [3,4] darstellt. Diese Elektronen sind die stärksten Reduktionsmittel auf der Pyritoberfläche. Das untere Spektrum in Fig. 2 wurde von einer Pyritoberfläche nach teilweiser Oxidation [2] aufgenommen. Die wichtigste Veränderung ist die stark verminderte Intensität des Peaks bei ~1 eV. Die Oxidation hat die Anzahl von 3d-Elektronen in Fe(II) auf der Oberfläche

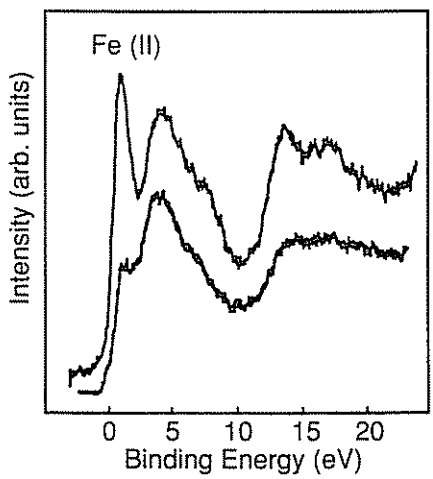


Fig. 2
Diese Figur zeigt zwei Röntgen-Photoelektronenspektren des Pyrits, die von Ennaoui et al. [2] entnommen und neu geplottet wurden.
Die Peaks in den Spektren stellen Elektronen aus bestimmten atomaren Orbitalen des Feststoffes dar. Quantenmechanische Berechnungen erleichtern die Interpretation solcher Spektren. Der Peak bei 1 eV Bindungsenergie, z.B, stellt Fe 3d-Elektronen in Fe(II) dar. Die breiteren Peaks zwischen 2 und 9 eV stellen die 3p-Elektronen und die Peaks zwischen 12 und 20 eV die 3s-Elektronen vom Schwefel dar. Das obere Spektrum stellt eine frische Oberfläche dar. Das untere Spektrum stellt eine Oberfläche nach teilweiser Oxidation dar. Bemerkenswert ist die verminderte Intensität des Fe(II)-Peaks im unteren Spektrum.

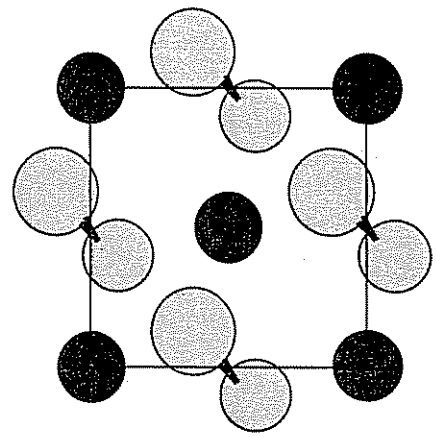


Fig. 1
Modell einer Oberflächen-Einheitszelle der Pyrit (100)-Oberfläche.
Ausgefüllte Kreise stellen Fe-Atome dar und schattierte Kreise stellen Schwefel-Atome dar, über (grösser) und unter (kleiner) der Ebene der Fe-Atome.

reduziert. Mit Hilfe eines RTM können wir diese 3d-Elektronen «sehen», und deshalb auch die Fe(II)-Atome auf der Oberfläche sowie ihr «Verschwinden» bei fortschreitender Oxidation beobachten.

Mikrotopographie

Fig. 3A zeigt ein RTM-Bild eines Flächenausschnittes einer frischgespaltenen Pyritoberfläche, die 0.15 µm auf einer Seite misst. Die Oberfläche ist relativ fein (siehe Bildlegenden für Einzelheiten). Fig. 3B zeigt eine RTM-Aufnahme derselben Oberfläche (an einer etwas anderen Stelle). Die Bildfläche ist die gleiche wie in Fig. 3A, aber die Oberfläche scheint korrodiert zu sein. Es gibt dunkle und helle Bereiche. Schauen wir die Oberfläche etwas genauer an, um den Grund dafür zu finden.

Fig. 4 zeigt eine Aufnahme der Pyritoberfläche, eine Seite misst 0.02 µm. In den helleren Bereichen kann man allmählich die atomare Struktur des Pyrits erkennen. Nahaufnahmen von nicht- oxidierten Bereichen (Fig. 5) zeigen die von einer frischen Pyritoberfläche erwartete Struktur. Dabei stimmen die hellen Hügel mit Fe(II)-Atomen überein (vgl. Fig. 5 mit Fig. 1). Schwefelatome sind auch vorhanden, aber sie sind für das RTM unsichtbar, da sie das RTM unter diesen Bedingungen sehen können. In Fig. 4 erscheinen gewisse Bereiche dunkel; diese sind die Bereiche, in denen die Valenzelektronen des Fe(II) durch Oxidation verlorengegangen sind, nämlich dieselben Elektronen, die nach der Oxidation von den Spektren «verschwunden» sind. Interessanterweise kommen die oxidierten Stellen meistens in grösseren «Flecken» vor. Dies deutet auf eine Oxidation nicht nur infolge eines zufälligerweise verteilten Vorgangs sondern auf ein Nukleations- und Wachstumsprozess hin. Zudem kommen die Ränder der oxidierten Flecken häufig parallel zu gewissen kristallographischen Richtungen vor, oft die [110], [100] sowie äquivalente Richtungen (vgl. Fig. 4 versus Fig. 6).

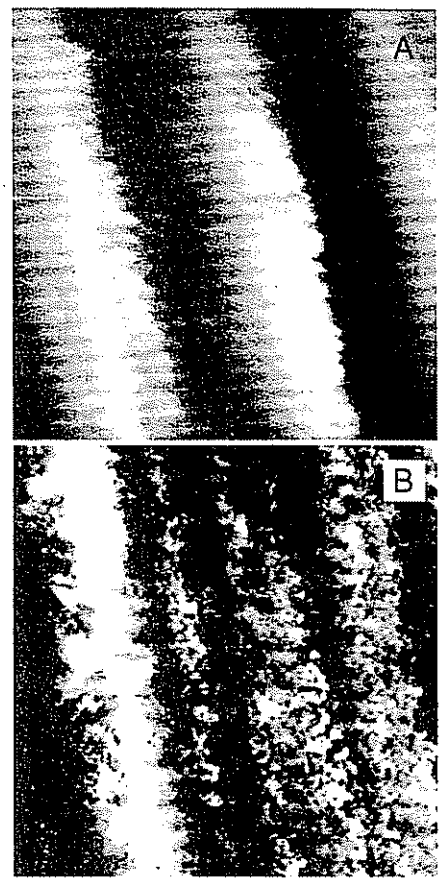


Fig. 3
(A): Rastertunnel-Mikroskopie-Bild (RTM) einer frischen Pyritoberfläche, an der Luft aufgenommen, mit einer Wolframspitze bei einer angesetzten Spannung von -316 mV und 1.0 nA.
Die Aufnahme misst 150x150 nm mit einer Relieftiefe (Vertikalrelief) von 1.5 nm (15Å, etwa 3 Atomschichten). Zwei Stufen, eine Atomschicht (links) und zwei Atomschichten (rechts) verlaufen beinahe vertikal durch die Aufnahme.
(B): RTM-Aufnahme einer Pyritoberfläche nach einem Tag an der Luft.
Die Bedingungen und die Aufnahmengrösse sind dieselben wie in A), ausser dass die Spannung -40 mV beträgt. Die Oberfläche scheint korrodiert zu sein.

Fe(III) und Oberflächenstruktur: relative Reaktivitäten für verschiedene Stellen?

Es ist wohlbekannt, dass bei der Oxidation des Pyrits das dreiwertige Eisen, Fe(III), eine wichtige Rolle als Oxidator spielt. Somit ist es sinnvoll zu behaupten, dass die Anzahl der nächstgelegenen Fe(III)-Stellen in der unmittelbaren Umgebung einer nicht-oxidierten Fe(II)-Stelle bei der Bestimmung der Gesamtwahrscheinlichkeit der Oxidation für verschiedene Fe(II)-Oberflächenstellen wichtig sind. In Fig. 6 besitzt eine Fe(II)-Stelle neben einer Reaktionsgrenze parallel zu [110], (Stelle 1), nur einen oxidierten unmittelbaren Nachbar, während nicht-oxidierte Stellen an einer «Kink-Stelle» (Stelle 2) oder entlang [100]-orientierte Reaktionsgrenzen (Stelle 3) zwei Fe(III) als unmittelbare Nachbarn besitzen. Durch diese Tatsache entsteht die Vermutung, dass Stellen 2 und 3 in Fig. 6 schneller oxidieren sollten als Stelle 1. Falls dies der Fall sein sollte, müsste die Oberfläche mit Stellen wie 1 angereichert sein. Dies bedeutet dasselbe, wie wenn wir behaupten würden, dass wir viele Reaktionsgrenzen sehen sollten, die parallel zu [110] orientiert sind und gleichwertige (äquivalente) Richtungen aufweisen. Dies kann tatsächlich beobachtet werden (siehe Fig. 4), aber viele Stellen wie 2 und 3 in Fig. 6 sind auch noch vorhanden. Wir folgern daraus, dass es keinen grossen Unterschied in der Reaktivität zwischen den verschiedenen Stellen gibt, die als Modell in Fig. 6 dargestellt sind, obschon Stellen wie 1 wahrscheinlich etwas weniger reaktiv sind als 2 und 3.

Es gibt noch viele weitere komplizierte Interpretationen, die gemacht werden können. Zum Beispiel haben wir hier bloss die erste Oberflächenoxidation untersucht. Die Langzeitoxidation besteht wahrscheinlich aus mehreren parallel verlaufenden Mechanismen. Die direkte Oxidation von Oberflächen-Fe(II), die Oxidation durch adsorbiertes Fe(III), und sogar die Leitung von Elektronen durch dünne Schichten von Fe(III)-Oxid könnten alle gleichzeitig geschehen. Es ist möglich, dass während des Oxidationsvorgangs verschiedene Mechanismen die Reaktionsgeschwindigkeit kontrollieren könnten. Ich habe auch Schwefel nicht berücksichtigt. Fe(III) ist auch ein wichtiger Oxidator von Schwefel. Eine verbesserte Beschreibung der reaktiven Fe-Stellen könnte auch zu einem besseren Verständnis und einer besseren Modellentwicklung der Schwefeloxidation führen. Hier möchte ich bloss zeigen, dass die RTM-Beobachtungen uns erlauben, Fragen zu formulieren bezüglich der relativen Reaktivität von verschiedenen Oberflächenstellen. Es können zum Beispiel potentiell wichtige Oberflächenstellen, wie diejenigen in Fig. 6, durch Anwendung quantenmechanischer Berechnungen untersucht werden, um die Wahrscheinlichkeiten von Elektronentransfers zu quantifizieren. Somit können wir anfangen, direkte Zusammenhänge zwischen der mikroskopischen Welt und den makroskopischen Oxidationsgeschwindigkeiten, den Experimenten und schliesslich dem Verhalten von Pyrit in natürlichen Systemen zu finden.

Fig. 4
RTM-Aufnahme einer Pyritoberfläche, die während einem Tag oxidierte (-40 mV, 1.0 nA).
Die Aufnahme misst 40x40 nm und die Tiefe (Vertikalrelief) beträgt 8 Å. Obschon die Aufnahme Störungen aufweist, sind einige Bereiche nicht oxidiert und die atomare Periodizität dieser Bereiche (heller) ist ersichtlich. Andere Bereiche sind oxidiert und erscheinen dunkel. Einige wenige einzelne oxidierte Stellen erscheinen innerhalb von nicht- oxidierten Stellen. Die Grenzen zwischen oxidierten und nicht-oxidierten Bereichen sind kristallographisch bestimmt.

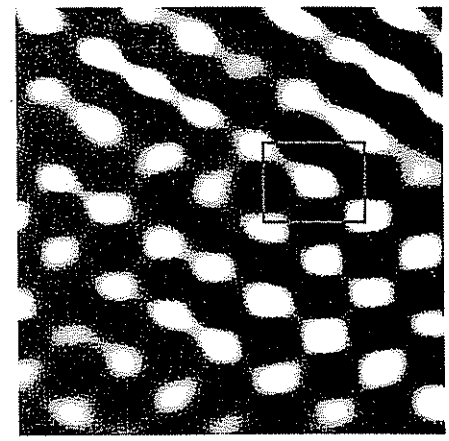


Fig. 5
RTM-Aufnahme einer frischen nicht-oxidierten Pyritoberfläche.
Vergleiche die Einheitszelle in dieser Aufnahme mit derjenigen, die in Fig.1 gezeichnet ist. Wir sehen nur Fe(II)-Atome an der Oberfläche, wie aus der elektronischen Struktur zu erwarten ist. Die Aufnahmengrösse misst 2x2 nm.

B) «Kink»-Stellen als aktive Stellen in der Auflösung von $CaCO_3$

In diesem Teil geht es um die «aktiven» Stellen bei der Auflösung und Fällung von Kalzit. Die Gleichgewichte und Kinetik der Lösungs-Festphase-Interaktionen von Kalzit spielen eine grosse Rolle: im globalen Kohlenstoffkreislauf sowie bei der lokalen Qualität des Wassers, bei der Verwendung von Kalzit zur Herleitung von paläeoklimatischen Bedingungen und bei der Funktion von Karbonaten bei der Adsorption von Spurenmetallen aus einer Lösung. Welche sind die «aktiven Stellen» bei der Auflösung und der Fällung von Kalzit und wie können wir ihre Anzahl voraussagen?

Wahrscheinlich das gängigste Modell des Kristallwachstums und der Kristallauflösung ist das Burton-Cab-

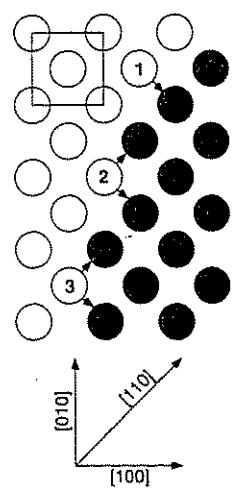


Fig. 6
Ein Modell verschiedener Fe(II)-Stellen entlang einer Grenze zwischen einem nicht-oxidierten Bereich (leere Kreise stellen (Fe(II) dar) und einem oxidierten Bereich (ausgefüllte Kreise stellen Fe(III) dar).
Stelle 1 besitzt ein Fe(III) als unmittelbarer Nachbar, hingegen 2 und 3 haben zwei oxidierte unmittelbare Nachbarn. Somit ist die Wahrscheinlichkeit, dass Stellen 2 und 3 oxidiert werden höher als für Stelle 1. Eine Einheitszelle ist oben links angegeben (vgl. Fig. 1), und die kristallografischen Hauptrichtungen sind eingezeichnet.

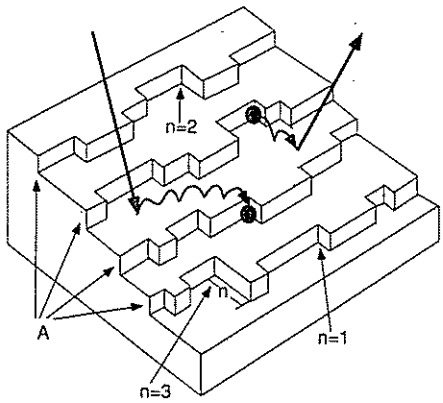


Fig. 7
Modell einer Kristalloberfläche, die vier Stufen zeigt (A-Pfeile).
Entlang jeder Stufengrenze gibt es sogenannte «Kink»-Stellen verschiedener Grössen, die durch n definiert sind. Die Grösse einer Kink-Stelle könnte 1, 2, 3 oder mehrere kristallografische Einheiten betragen. Gelöste Stoffe aus einer Lösung könnten an die Kink-Stellen adsorbieren, über die Oberfläche diffundieren und sich während ihres Wachstums daran heften oder sich wieder abtrennen, über die Oberfläche wieder diffundieren und desorbieren. Oberflächendiffusions-Abstände auf Mineralien scheinen sehr kurz zu sein [6,7].
Das Anhaften und das Abtrennen von einer Kink-Stelle verschiebt die Kink-Stelle; die Bewegung der Kinks wiederum verursacht die Verschiebung der Stufen. Die allgemeine Wachstumsrate oder die Auflösung im dargestellten Bereich ist abhängig von der Anzahl Kink-Stellen, nicht nur von der Gesamtoberfläche.

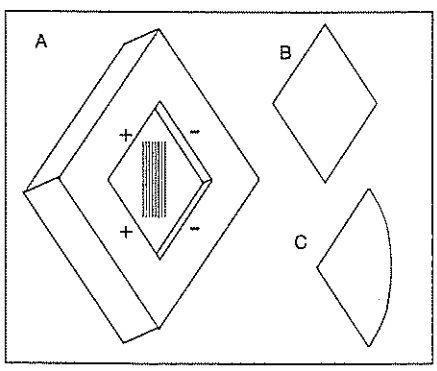


Fig. 8
A) Modell eines Kalzitkristalls (Rhomboid) mit einer Grube in der Mitte eines flachen Bereiches. Während der Auflösung oder des Wachstums [6] bewegen sich Stufen, die mit + bezeichnet sind, schneller als Stufen, die mit - bezeichnet sind. Die senkrechten Linien sind parallel zu den Atomreihen, die in Fig. 9 ersichtlich sind.

B) Die Form einer Grube in einer Lösung, die weit unter dem Sättigungspunkt liegt.

C) Die Form einer Grube auf einer Oberfläche, die sich von unterhalb des Sättigungspunktes her dem Lösungsgleichgewicht nähert. Die «-»-Stufen sind spontan gebogen, was auf die spontane Bildung von Kink-Stellen hinweist.

rera-Franck (BCF)-Modell, in dem die Adsorptions- und Desorptionsgleichgewichte eine *steady-state* Population von adsorbierten Spezies etablieren. Diese können sich über die Oberfläche bewegen und mit Kink-Stellen interagieren (dh. sich anhaften oder sich loslösen; siehe Fig. 7). Es konnte gezeigt werden, dass Kink-Stellen meistens die in der Einführung erwähnten «aktiven» Stellen sind [5]. Wir würden ein besseres Verständnis des «>SOH_{aktiv}» erreichen, wenn wir die Anzahl von Kink-Stellen voraussagen könnten, die am ehesten unter den verschiedenen Bedingungen vorkommen.

Direkte *in-situ*-Aufnahmen von Oberflächen- Mikrotopografien während der Auflösung und des Wachstums von Kalzit [6] haben gezeigt, dass (Auflösungs- und Wachstums-) Stufen tatsächlich über die Oberfläche vor- und rückschreiten in Übereinstimmung mit dem BCF Modell. Interessanterweise bewegen sich die Stufen in verschiedenen kristallographischen Orientierungen auf dem Kalzit mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Fig. 8 zeigt, welche Stufen sich schnell bewegen und welche langsam. Dies deutet darauf hin, dass einige Kink-Stellen entweder reaktiver oder in grösserer Anzahl vorhanden sind als andere. Zudem wurde beobachtet, dass sich Ätzlöcher mit der in Fig. 8b gezeigten Form spontan in diejenige von Fig. 8c entwickeln, sobald das Lösungsgleichgewicht erreicht wird. Dies bedeutet, dass Kink-Stellen sich viel einfacher entlang den (-)-Stufen als entlang den (+) Stufen bilden könnten. Welche Bildungsenergie haben die Kink-Stellen der zwei Stufen?

Bildungsenergie von Kinkstellen

Direkte, *in-situ* Beobachtungen der Stufen mit Hilfe von atomarer Kraftmikroskopie, wobei die Oberfläche mit Wasser äquilibriert ist, ergab Aufnahmen, die mit Fig. 9 vergleichbar sind. Die Kalzitstruktur kann knapp erkannt werden. Die Stufe ist nicht parallel zur nominalen Stufenrichtung. Sie ist gebogen und zeigt eine Anzahl von Kink-Stellen. Gemäss einer ersten Schätzung kann die Bildungsenergie der Kink-Stelle mittels der messbaren mittleren Distanz zwischen Kink-Stellen, x_o, berechnet werden:

$$E = kT \ln [(2x_0/a) - 2]$$

wobei a die kristallografische Konstante in der Stufenrichtung und k und T ihre üblichen Bedeutungen haben [8].

Aus den Aufnahmen wurde das x_0 gemessen und die Energien der Kink-Stellen berechnet. Die Bildungsenergie von Kink-Stellen der (+)-Stufen müsste über 8 kJ mol^{-1} betragen, entlang den (-)-Stufen beträgt sie ungefähr 2 kJ mol^{-1}. Eine weitere statistische Behandlung von Kink-Stellen entlang (-)-Stufen [9] (Fig. 10) ergab Bildungsenergien von über 3 kJ mol^{-1}, je nach Grösse des Kinks. Somit zeigen zwei verschiedene Modelle, dass die Bildungsenergien von Kinks auf Kalzit im Wasser sehr klein sind, wahrscheinlich weniger als 10 kJ mol^{-1}. Diese Zahlen

Fig. 9
Atomare Kraftmikroskopie-Aufnahme (AFM) einer Kalzitoberfläche im Lösungsgleichgewicht mit Wasser (Probe von der Aussenluft abgeschlossen).
Im Gegensatz zur Raster-Tunnel-Mikroskopie entsteht das Bild bei der atomaren Kraftmikroskopie durch atomare Kräfte und nicht durch Leitung (Übertragung) von Elektronen. Hier sind die Kräfte vorwiegend elektrostatischer Natur [9], im Bereich von 10^{-10} Newton. Unter diesen Bedingungen sind die Umgebungsvibrationen riesig und bilden einen Hauptbestandteil des Hintergrundgeräusches. Die Bildgrösse misst 10x15 nm, Atomreihen sind erkennbar. Eine Stufe verläuft durch das Bild von unten links bis oben rechts. Die erwartete Richtung der Stufe ist gekennzeichnet. Kink-Stellen, die einen Teil der Stufe bilden, die parallel zu den Atomreihen verläuft (und nicht diagonal), sind erkennbar (einige sind durch Pfeile markiert). In vielen vergleichbaren Aufnahmen konnten sie gezählt werden.

müssen jedoch als Annäherungen betrachtet werden, da sie statistisch gesehen auf einer kleinen Anzahl Beobachtungen basieren.

Oberflächen ändern mit der Zeit

Da es solche niedrige Bildungsenergien gibt, erwarten wir die spontane Bildung von Stufen und Kink-Stellen auf Kalzitoberflächen in Wasser bei Raumtemperatur. Dies erklärt die spontane Biegung von Stufen, die in Fig. 8 gezeigt werden (die spontane Biegung bei Erreichung des Lösungsgleichgewichts zeigt auch, dass die Kink-Population von den Umgebungsbedingungen unter dem Sättigungspunkt abhängig ist). Zudem zeigt Fig. 11 die spontane Bildung von kleinen Vertiefungen auf einer ursprünglich flachen Oberfläche, die der Luft ausgesetzt wurde. Um Fig. 11 zu bekommen, wurde ein Kalzitkristall an der Luft gespalten. Die frische Oberfläche war – atomar gesehen – flach ausser ein paar Stufen von oben links nach unten rechts. Nach 3,5 Stunden an der Luft (Fig. 11A) hatten sich Vertiefungen oder Gruben gebildet auf der Oberfläche, meistens entlang den Stufen. Nach 6 Stunden an der Luft (Fig. 11B), hatten sich auch Gruben in den flachen Terrassen zwischen den Schritten gebildet. Diese spontane thermische Stufe und die Kink-Bildung entsprechen tiefe Kink-Bildungsenergien.

Unter Anwendung von Kenntnissen über Bildungsenergien von Kink-Stellen können weiterhin mehrere Modelle eingesetzt werden, um die Kink-Stellen-Populationen als Funktion der Übersättigung, der Temperatur und anderer Variablen zu berechnen.

Somit können wir unseren Ausdruck «>SOH$_{aktiv}$» in Gleichung (2) quantifzieren. Zum Beispiel, falls es uns allmählich gelingt, das Verhältnis [>SOH$_{aktiv}$]/[>SOH$_{total}$] zu quantifizieren und zu verstehen, wie dieses Verhältnis bei verschiedenen Bedingungen variiert, könnten wir Auflösungs- Modelle auf nicht-steady-state Bedingungen erweitern und sie damit bei der Beschreibung von natürlichen nicht-steady-state Systemen auch flexibler machen.

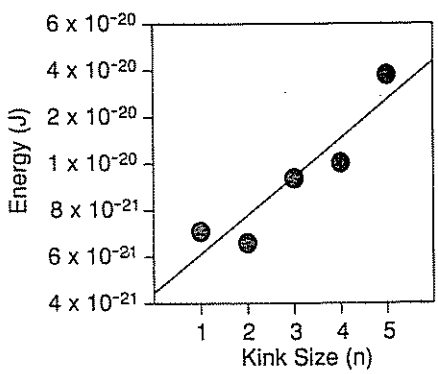


Fig. 10
Ein Plot der Kink-Energie versus die Kink-Grösse, n (n ist in Fig. 7 definiert).
Die Energien wurden aus statistischen Daten mittels der Boltzmann-Gleichung nach N(n)/N(0)=exp[En/kT] berechnet. N(n) bedeutet die Anzahl von Kinks verschiedener Grössen n. N(0) ist die Gesamtanzahl von möglichen Kink-Stellen (d.h. Stellen entlang den Stufen). Die resultierenden Bildungsenergien berücksichtigen somit weder die Energie, die nötig ist, um eine ganze Oberfläche zu bilden (ca. 24 kJ mol^{-1} von Einheitszellen) noch die Energie, die nötig ist, um diejenigen Stufen, entlang welcher die Kinks entstehen, zu bilden. (Letztere wird als der Kink-Bildungsenergie ähnlich geschätzt, weil die Bildung eines Kinks die Bildung eines Stufenteils voraussetzt).

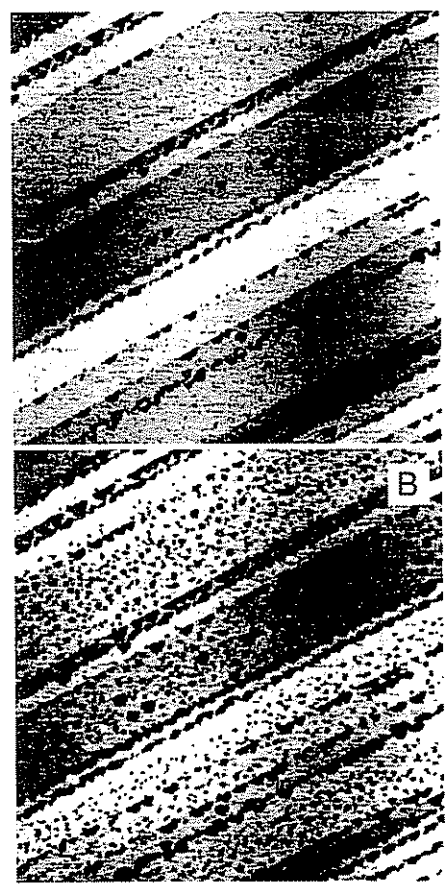


Fig. 11
Beide Bilder sind atomare Kraftmikroskopie-Aufnahmen von Microtopografien, 8x8 mm. Die Relieftiefe ist 4 nm.
(A): Eine Kalzitoberfläche, nachdem sie während 3,5 Stunden der Luft ausgesetzt wurde. Viele Gruben sind entstanden, die meisten entlang den Stufen.
(B): Nach 6 Stunden an der Luft haben sich auch Gruben in den flachen Terrassen zwischen den Stufen gebildet.

Ausblick

Zwei Beispiele, wie mikroskopische Beobachtungen verwendet werden können, um makroskopische Modelle zu beschreiben, habe ich in diesem Artikel diskutiert, insbesondere, was wir unter der Symbolik des Ausdruckes «>SOH» an einer Oberflächenstelle verstehen. Jedes physikalisch realistische Modell muss mit mikroskopischen Beobachtungen kongruent sein, nicht nur bezüglich seiner Struktur (wie spektroskopische Untersuchungen gezeigt haben) sondern auch energiemässig, als Populationsverteilungen und Bindungsenergien. Neue mikroskopische Techniken erlauben uns, allmählich diese Gegebenheiten zu quantifizieren und damit die Oberflächen und Oberflächenstellen besser zu beschreiben, die sich als Hauptreagenzien in natürlichen Systemen verhalten. Wir hoffen, dass nicht nur die Speziierung von gelösten und adsorbierten *Spezies* vorausgesagt werden kann, sondern auch die der *Oberflächenstellen* selber, damit wir diejenigen Mechanismen und Verläufe herausfinden können, die bei heterogenen Reaktionen wichtig sind.

Ab Oktober 1994 bis Juli 1995 hält sich Carrick Eggleston am Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, als Postdoktorand auf, danach tritt er die Stelle eines Assistenzprofessors am Dept. of Geology and Geophysics, University of Wyoming, Laramie, Wyoming, USA, an. An der EAWAG wird Stefan Hug die Arbeiten mit RTM und ATM weiterführen (vgl. S. 26).

[1] Stumm, W. *Chemistry of the Solid-Water Interface.* Wiley, 1992.
[2] Ennaoui A., Fiechter S., Jaegermann W. and Tributsch H., *J. Electrochem. Soc.* 133 (1), 97–106, 1986.
[3] Li E.K., Johnson K.H., Eastman D.E. and Freeouf J.L., *Phys. Rev. Lett.* 32, 470–472, 1974.
[4] Tossell J.A., Vaughan D.J. *Theoretical Geochemistry: Application of Quantum Mechanics in the Earth and Mineral Sciences.* Oxford, 1992.
[5] Wehrli, B., *J. Coll. Interf. Sci.* 132, 230–242, 1989.
[6] Gratz A.J., Hillner P.E. and Hansma P.K., Geochim. Cosmochim. Acta 57, 491–499, 1993.
[7] Eggleston C.M. and Stumm W. Geochim. Cosmochim. Acta 57, 4843–4850, 1993.
[8] Frenkel J., J. Physics, USSR, 9(5), 392–398, 1945.
[9] Eggleston C.M. EOS, 74(43), 626, 1993.

Hansruedi Siegrist

Nährstoffelimination in Belebungsanlagen

Zum Schutze der Nordsee wird innerhalb der EG in Zukunft eine weitgehende Entfernung der Nährstoffe Phosphor und Stickstoff angestrebt. Heute sind in der Schweiz ein grosser Teil der Kläranlagen auf Nitrifikation und chemische Phosphatfällung ausgebaut. Diese Anlagen können aus betrieblichen und energetischen Gründen bei zukünftigen Sanierungen mit einer Denitrifikation ergänzt werden, teilweise ist dies auch ohne Beckenerweiterungen möglich. Zwecks Einsparung von Fällungsmittel und Verminderung der Klärschlammenge sollte gleichzeitig mit der Einführung der Denitrifikation eine mögliche biologische P-Entfernung in Kombination mit einer chemischen Restfällung geprüft werden.

Einleitung

Bedingt durch die Eutrophierung der küstennahen Gewässer der Nordsee werden die grösseren Kläranlagen in der Schweiz gemäss den EG-Richtlinien vom 21. Mai 1991 die Stickstofffracht auf einen bestimmten Grenzwert oder um 70–80% reduzieren müssen. Um den Stickstoff zu eliminieren, können die bereits heute auf Nitrifikation ausgebauten Belebungsanlagen mit Denitrifikation ergänzt werden. Zur Verbesserung der Schlammeigenschaften, Verminderung von Bläh- und Schwimmschlamm und Reduktion der Belüftungsenergie werden in Zukunft auch kleinere und mittlere Kläranlagen eine limitierte vorgeschaltete Denitrifikation betreiben.

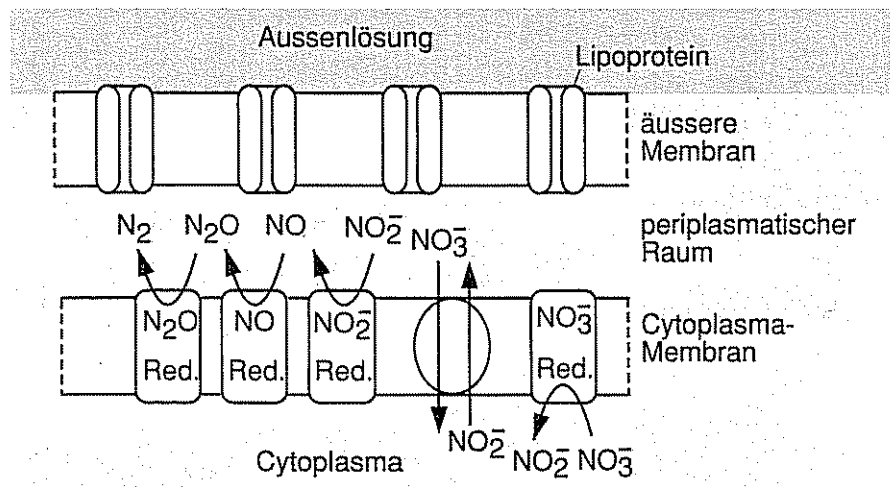
In der Schweiz werden bis heute nur wenige kommunale Kläranlagen mit einer gezielten Denitrifikation betrieben. Es existieren daher keine gesicherten Erfahrungen, um Kläranlagenerweiterungen mit einer vorgeschalteten Denitrifikation zu dimensionieren.

Gleichzeitig mit der Einführung einer ganzjährigen vorgeschalteten Denitrifikation sollte zur Verminderung der Fällmittelmenge und des Klärschlammanfalls ein teilweiser Ersatz der chemischen Phosphatfällung durch eine mögliche biologische Elimination des Phosphors geprüft werden.

Verfügt eine Kläranlage über einen nachgeschalteten Filter, kann durch Zugabe einer leichtabbaubaren organischen Verbindung (z.B. Methanol) ein Teil des Nitrats im Filter denitrifiziert werden. Dabei würde jedoch eine biologische Phosphorelimination in der Belebung entfallen, da tiefe Nitratwerte bzw. eine gut funktionierende Denitrifikation Voraussetzung für die biologische Phosphorelimination sind.

Stickstoffelimination durch die heterotrophe Denitrifikation

Die Denitrifikation ist ein Wachstumprozess von heterotrophen Bakterien, die organische Verbindungen (CH_2O) abbauen und dabei Nitrat über meh-



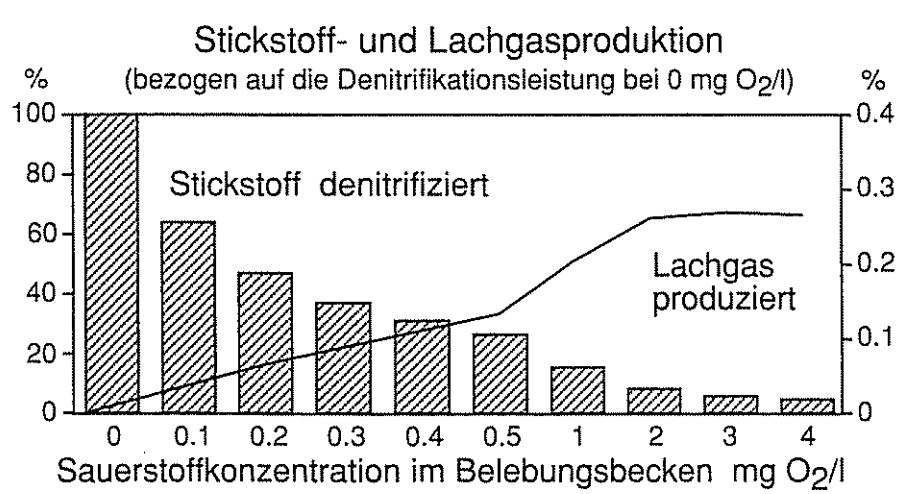


Fig. 1
Oben: Die Enzyme der Denitrifikationsatmungskette sind bei Gram-negativen Bakterien in der Cytoplasmamembran lokalisiert. Die Nitratreduktase besitzt ihre aktive Stelle an der Innenseite der Membran. Der Transport von Nitrat durch die Cytoplasmamembran erfolgt durch ein Transportsystem im Austausch gegen Nitrit. Die aktiven Stellen der Nitrit-, NO- und N_2O-Reduktase befinden sich an der Aussenseite der Cytoplasmamembran im periplasmatischen Raum [3].

Unten: Die Lachgasreduktase (N_2O) wird durch tiefe Sauerstoffkonzentrationen wesentlich stärker inhibiert als die Nitrit- und Nitrat-Reduktase, was zu erhöhten Lachgasemmissionen bei ungenügender Sauerstoffversorgung führt (Berechnungen mit einem durch Experimente kalibrierten Modell [4]).

rere Schritte zu molekularem Stickstoff reduzieren (Fig. 1 oben):

$$4\,NO_3^- + 5\,CH_2O \Rightarrow CO_2 + 4\,HCO_3^- + 2\,N_2 + 3\,H_2O$$

Bei der Denitrifikation wird 50% des bei der Nitrifikation erforderlichen Säurepufferungsvermögens (HCO_3^-) wieder zurückgewonnen, was bei tiefen Bikarbonatwerten zu stabileren pH-Verhältnissen führt. Etwa 70% der mit Sauerstoff wachsenden heterotrophen Bakterien können unter anoxischen (nitrathaltig, ohne molekularen Sauerstoff) Bedingungen Nitrat reduzieren.

Die Leistung der Denitrifikation und der biologischen Phosphorelimination ist daher stark abhängig von den leichtabbaubaren, gelösten, organischen Verbindungen im zufliessenden Abwasser. Durch die Voroxidation des Abwassers im Kanalisationssystem und die starke Verdünnung des Abwassers durch Fremdwasser ist der leichtabbaubare organische Anteil des kommunalen schweizerischen Abwassers jedoch gering und es können Erfahrungen von ausländischen Anlagen nicht direkt übernommen werden. Siegrist und Gujer [1] beschreiben ein statisches Modell zur Dimensionierung der Denitrifikation unter Berücksichtigung der Abwasserzusammensetzung, des Sauerstoffeintrages, des Anlageschemas und der Temperatur. Dieses Modell wird in den Kläranlagen Neugut in Dübendorf und Zürich-Werdhölzli überprüft. Gleichzeitig wird auch das dynamische Verhalten der Nitrifikation/Denitrifikation *online* verfolgt und mit dem in mathematischen Modellen simulierten Verhalten verglichen.

Erste Versuche in den Kläranlagen Zürich-Werdhölzli und Zürich-Glatt haben gezeigt, dass mit typisch schweizerischem kommunalem Abwasser (BSB/N-Verhältnis ca. 4) trotz beträchtlichen Sauerstoffeinträgen in die Denitrifikationszone (6–12 g O_2/m^3 Zulauf) mit 30% Denitrifikationsvolumenanteil 60–70% Stickstoffelimination erreicht werden kann [2]. Die Eliminationsleistung bezieht sich auf die Stickstofffracht im Zulauf und berücksichtigt auch die Stickstoffinkorporierung in die Biomasse. Mit zusätzlichen Massnahmen (Verminderung des Sauerstoffeintrags durch Zulauf und Rücklauf, Anpassung der Belüftung an den Bedarf der Nitrifikation, Verminderung der Vorklärbekkenvolumen, ev. Zugabe von leichtabbaubarem Substrat) sind auch höhere Eliminationsleistungen erreichbar.

Bedenken, dass die Denitrifikation zu erhöhten Lachgasemmissionen führen könnte, erwiesen sich als unbegründet. Bei nicht klar definierten Redoxzuständen, wie sie z.B. im Einlaufbereich (ungenügende Sauerstoffversorgung) von rein nitrifizierenden Belebungsanlagen vorkommen können, sind die Lachgasemmissionen am grössten. Die Lachgasreduktase wird durch kleine Sauerstoffkonzentrationen wesentlich stärker gehemmt als die Nitrat- und Nitritreduktase, was zu einer Akkumulation von Lachgas bei tiefen Sauerstoffkonzentrationen führen kann, während bei gut ausgebildeten Denitrifikationszonen die Lachgasemmission weniger als 0.1% der denitrifizierten Stickstofffracht beträgt (Fig. 1 unten).

Verfahrenstechnik der Denitrifikation

Im wesentlichen lassen sich bei der Stickstoffelimination im Belebungsverfahren zwei Grundtypen von Verfahrensschemata unterscheiden [5]:

- Nitrifikation und Denitrifikation *in getrennten* Becken. Dazu gehören die vorgeschaltete Denitrifikation und die Kaskadendenitrifikation.
- Nitrifikation und Denitrifikation *im ungeteilten* Becken, wobei eine *zonale* oder *zeitliche* Trennung der Prozesse möglich ist. Hierzu gehören die simultane und intermittierende Denitrifikation, sowie die alternierende Denitrifikation und der sequenzielle Batchreaktor (SBR, Einbeckenanlage im Aufstaubetrieb).

Bei der *vorgeschalteten Denitrifikation* wird der vordere Teil des Belebungsbeckens ohne Belüftung betrieben und der Belebtschlamm mit Rührer in Suspension gehalten. Nitrat gelangt über den Schlammrücklauf in den anoxischen Beckenteil. Mit einer zusätzlichen internen Rezirkulation vom Ende des aeroben Beckens zum Anfang des anoxischen Beckens kann die Denitrifikationsleistung verbessert und das Nachklärbecken hydraulisch entlastet werden. Wenn es die räumlichen Verhältnisse erlauben, kann die vorgeschaltete Denitrifikation relativ einfach in bestehende nitrifizierende Anlagen integriert werden.

Bei der *Kaskadendenitrifikation* wechseln sich in Fliessrichtung anoxische und aerobe Beckenteile ab. Eine zusätzliche interne Rezirkulation ist nicht notwendig, da das Nitrat immer aus der vorhergehenden nitrifizierenden Zone stammt. Der Zufluss wird mit Vorteil gleichmässig auf die Denitrifikationszonen verteilt.

In der *simultanen Denitrifikation* laufen Nitrifikation und Denitrifikation gleichzeitig in verschiedenen Beckenzonen ab (Karusselanlagen). Bei der *intermittierenden Denitrifikation* sind die Nitrifikation und Denitrifikation zeitlich getrennt, finden jedoch im gleichen Reaktor statt.

Bei der *alternierenden Denitrifikation* erfolgen Denitrifikation und Nitrifikation alternierend in zwei miteinander verbundenen Becken (Bio-Denitro-Verfahren). Der Zufluss wird in das unbelüftete Becken geführt, während der Abfluss immer aus dem belüfteten erfolgt. Damit bei der Umschaltung kein anaerobes, ammoniumhaltiges Abwasser ins Nachklärbecken gelangt, wird jeweils in beiden Becken eine Belüftungsphase dazwischen geschaltet.

Beim *sequenziellen Batchreaktor* wird das Abwasser schubweise zugegeben, denitrifiziert, nitrifiziert und danach abdekantiert. Dieses Verfahren kann bei kleineren Einzugsgebieten mit Trennkanalisation (wenig Fremdwasser) eingesetzt werden.

Vereinfachtes Modell zur Beschreibung der biologischen Phosphorelimination

Die mikrobiologischen Mechanismen der Polyphosphatspeicherung sind bis heute nur zum Teil geklärt. Das von Verfahrensingenieurforschenden für den Belebtschlamm angenommene Modell [6, 7] (Fig. 2) konnte kürzlich in Reinkultur von Ubukata und Takii nachgewiesen werden, jedoch nur für ein auf Aminosäuren wachsendes Bakterium [8]. Eine engere Zusammenarbeit von Mikrobiologie und Ingenieurwissenschaften ist daher wünschenswert, um auch die in Mischkulturen vorkommenden mikrobiologischen Mechanismen genauer zu beschreiben und zu einem aussagekräftigen Modell zu kommen.

Das von den Verfahrensingenieuren postulierte Modell geht davon aus, dass im Belebtschlamm ein phosphorakkumulierender Organismus (PAO) existiert, welcher für seine Akkumulation zwei verschiedene Redoxzustände benötigt (Fig. 2):

- Unter anaeroben Bedingungen (ohne Nitrat) wird das in der Zelle gespeicherte Polyphosphat anaerob freigesetzt und als Orthophosphat ausgeschieden. Die dabei anfallende biochemisch nutzbare Energie wird für die Zellerhaltung und für die Aufnahme von leicht abbaubarem Substrat verwendet. Da das Bakterium dieses Substrat unter anaeroben Bedingungen nicht verwerten kann, wird es von der Zelle in langkettigen Verbindungen (z.B. Polyhydroxycarbonsäuren) gespeichert.
- Unter aeroben und zum Teil auch anoxischen Bedingungen wird das anaerob gespeicherte Substrat zwecks Energiegewinnung veratmet und für das Zellwachstum verwendet. Parallel wird ein Teil der anfallenden Energie für die Speicherung von Polyphosphat aufgewendet.

Das oben postulierte phosphorakkumulierende Bakterium ist für das Wachstum auf Respiration und anaerob gespeichertes Substrat angewiesen. Der Belebtschlamm muss daher mehrere anaerobe/anoxische/aerobe Zyklen durchlaufen können. Die Wachstumsgeschwindigkeit ist geringer als diejenige der anderen heterotrophen Bakterien. Der Vorteil, den die phosphorakkumulierenden Organismen haben, besteht in der Möglichkeit Substrat in einer Umgebung zu speichern, die den anderen Bakterien kein Wachstum erlaubt. Andere Bakterien können das leichtabbaubare Substrat nur effizient verwerten, wenn ein entsprechender Elektronenakzeptor (Sauerstoff oder Nitrat) zur Verfügung steht, da sie die Möglichkeit zur Speicherung nicht besitzen.

In Mischkulturen kann im anaeroben Milieu ein klarer Zusammenhang zwischen dem Verschwinden von gelöstem CSB (Chemischer Sauerstoffbedarf) und der Zunahme des Orthophosphates im Wasser beobachtet werden. Die Bakterien nehmen nicht alle Substanzen gleich schnell auf. Besonders effizient werden kurzkettige Säuren, wie Essigsäure, Propionsäure oder Buttersäure aufgenommen. Diese unter aeroben oder anoxischen Bedingungen sehr gut abbaubaren Substanzen findet man in der Schweiz nur selten in grösseren Konzentrationen im Zulauf.

In Ausnahmefällen, z.B. bei langen Verweilzeiten in der Kanalisation oder im Vorklärbecken, kann durch Fermentation (Gärung) ein substantieller Anteil des CSB in Form von kurzkettigen Säuren für die Phosphatrücklösung zur Verfügung stehen. Der Anteil der leichtabbaubaren Stoffe könnte auch durch flüchtige Fettsäuren aus dem Betrieb einer Schlammversäuerung erhöht werden. Ansonsten muss durch eine genügende anaerobe Verweilzeit das Substrat durch Fermentation der partikulären Stoffe *in situ* «produziert» werden.

Für die biologische Phosphorelimination muss der Belebtschlamm abwechselnd aerob/anaeroben Bedingungen ausgesetzt sein (Fig. 3). Bei hohen Konzentrationen an leichtabbaubarem Substrat wird im anaeroben Becken sowohl das über den Rücklauf ins Becken gelangende Nitrat denitrifiziert, als auch Phosphat durch die phosphorakkumulierenden Bakterien rückgelöst. Inwieweit unter anoxischen Bedingungen Phosphatrücklösung und -aufnahme gleichzeitig auftreten, kann bis heute nicht klar quantifiziert werden.

Die Rolle des Nitrats ist im Moment noch unklar und bedarf noch weiterer Forschungsanstrengungen. Versuche zeigen, dass eine anoxische Umgebung die Phosphatrücklösung hemmen kann. Ist das Substratangebot gering, wird zuerst Nitrat denitrifiziert und erst danach kann Phosphat rückgelöst werden. Aus diesem Grund muss jede biologisch phosphoreliminierende Anlage auch über eine gute Denitrifikation verfügen.

Die von Appeldorn [9] beobachtete Hemmung der biologischen Phosphorelimination durch Stickoxid (NO) bei Konzentrationen grösser als 20 µM NO wird bei Anlagen mit kontinuierlichem Betrieb kaum zu Problemen führen, da die in einer vorgeschalteten Denitrifikation beobachtete NO-Konzentration ca. 1000 mal kleiner war [10].

Eine Verminderung der Denitrifikationsleistung aufgrund der Substratfixierung in der anaeroben Phase konnte in der Praxis bis heute nicht schlüssig nachgewiesen werden. Dies lässt vermuten, dass ein Teil der phosphorakkumulierenden Bakterien auf der Basis von gespeichertem Substrat denitrifizieren und bereits unter anoxischen Bedingungen Phosphor aufnehmen können.

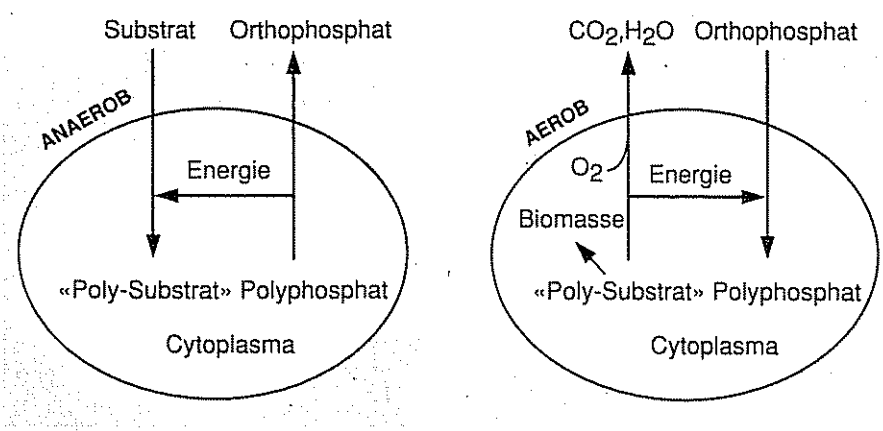


Fig. 2
Schematische Darstellung der anaeroben und aeroben Prozesse in phosphorakkumulierenden Bakterien.

Verfahrenstechnik der biologischen Phosphorelimination

Es werden grundsätzlich zwei Verfahrenstypen unterschieden:

- Beim *Hauptstromverfahren* findet die Phosphatrücklösung in einem der Denitrifikation/Nitrifikation vorgeschalteten anaeroben Becken im Abwasserhauptstrom statt und der Phosphor wird in Form von Polyphosphat mit dem Überschussschlamm entfernt.
- Beim *Nebenstromverfahren* wird ein Teil des Rücklaufschlammstromes

über ein separates Becken geführt, wo unter anearoben Bedingungen (unter Zugabe von vorgeklärtem Abwasser) das Polyphosphat rückgelöst wird. Da danach das gelöste Phosphat relativ konzentriert vorliegt kann es nach Abtrennung und Rückführung des polyphosphatarmen Belebtschlammes mit Kalk oder Eisen gefällt werden (Phostripverfahren).

Maurer und Gujer [11] beschreiben ein statisches Modell, mit dem die Leistung der biologischen Phosphorelimination unter Berücksichtigung der Abwasserzusammensetzung, des Sauerstoffeintrages, des Anlageschemas und der Temperatur berechnet werden kann. Dieses Modell wird in der Kläranlage Neugut in Dübendorf und in einer Laboranlage verifiziert. Die Task Group on Mathematical Modelling der IAWQ (International Association on Water Quality) entwickelte ein dynamisches Modell zur Beschreibung der biologischen Phosphorelimination [12], dass ebenfalls im Labor und in der Kläranlage Neugut für schweizerisches kommunales Abwasser überprüft wird.

Vorwiegend aus patentrechtlichen Gründen finden sich in der Literatur eine grosse Vielzahl von verschiedenen Fliessschemata für das Hauptstromverfahren. Als Beispiel werden in Fig. 3 die Konzentrationsprofile von verschiedenen Substanzen in dem an der *U*niversität *C*ape *T*own entwickelten UCT-Verfahren beschrieben. Der Rücklaufschlamm wird zuerst in die anoxische Zone geleitet. Ein zusätzlicher Rücklauf in den Zulauf bringt den nitratarmen Schlamm in das anaerobe Becken und der biologisch gespeicherte Phosphor kann ohne das störende Nitrat rückgelöst werden. Mit einer internen Rezirkulation zwischen der aeroben und anoxischen Zone kann die Denitrifikationsleistung erhöht werden.

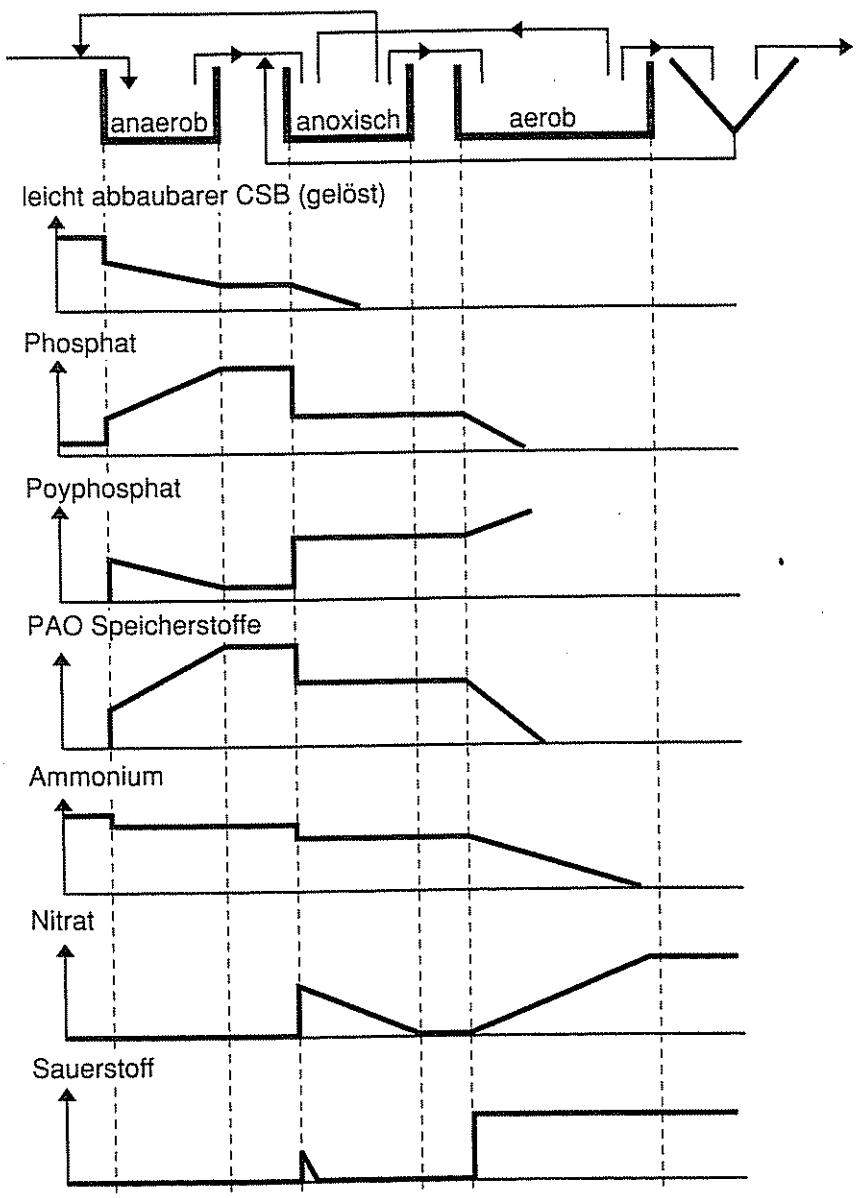


Fig. 3
Konzentrationsverlauf verschiedener Substanzen in einer biologisch Phosphor-eliminierenden Belebungsanlage (UCT-Verfahren). Die Kurven sind qualitativ und die scharfen Sprünge vor dem anaeroben und anoxischen Becken deuten Vermischungseffekte durch die Rücklaufströme an.
anaerob = ohne O_2, ohne NO_3
anoxisch = ohne O_2, mit NO_3

Da mit dem dünnen schweizerischen Abwasser die von der Gewässerschutzverordnung geforderten Phosphat-Ablaufwerte mit einer biologischen P-Elimination kaum stabil eingehalten werden können, ist eine Restfällung mit Eisen oder Aluminiumsalzen notwendig. Das Fällungsmittel darf jedoch erst nach Abschluss der Phosphataufnahme im hinteren Teil des aeroben Beckens zudosiert werden und sollte über eine *online* Orthophosphatmessung im Ablauf der Belebung gesteuert werden. Wird dreiwertiges Eisen- oder Aluminiumsalz als Fällungsmittel verwendet, könnte auch in den Ablauf der Belebung dosiert werden. Die Fällung des Restphosphors in einer eventuell vorhandenen Flockungsfiltration würde die Belebung vollständig vom Fällungsschlamm entlasten.

Da durch die biologische Phosphorelimination die Fällschlammenge deutlich vermindert wird, kann erwartet werden, dass die Integration der biologischen Phosphorelimination in eine gut denitrifizierende Anlage nicht zu einer wesentlichen Vergrösserung der Beckenvolumina führt. Das unbelüftete Beckenvolumen würde auf Kosten des belüfteten Beckenvolumens vergrössert.

Nährstoffelimination und Schlammbehandlung

Während der Stabilisierung (Faulung) des Klärschlammes wird der in Proteinen gebundene Stickstoff als Ammonium freigesetzt, wobei parallel stöchiometrisch die gleiche Menge an Bikarbonat entsteht. Wird der ausge-

faulte Schlamm entwässert, beträgt die Ammoniumrückbelastung ca.15–20% der Zulauffracht (Fig. 4).

Bei einer Anlage mit biologischer Phosphorelimination ist eine gemeinsame Eindickung von Primärschlamm und Sekundärschlamm nicht möglich. Bei den anaeroben Verhältnissen im Vorklärbecken und im Voreindicker würde sich das biologisch gespeicherte Phosphat zu einem grossen Teil wieder rücklösen und die Wasserstrasse erneut belasten. Der Überschussschlamm muss daher getrennt und sofort nach der Entnahme vorentwässert werden. Wird der vorentwässerte Überschussschlamm gemeinsam mit dem Primärschlamm ausgefault, wird ein Teil des Phosphats im Faulturm rückgelöst. Das in der Zelle gespeicherte, negativ geladene Polyphosphat wird hauptsächlich durch Magnesium- und Kaliumkationen stabilisiert. Parallel mit der Rücklösung des Phosphats werden diese Kationen ebenfalls freigesetzt.

Im Faulturm werden daher bereits etwa 30% des rückgelösten Phosphats als Magnesium ammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4$) gefällt und 40–50% durch Silikat- und Metalloxidoberflächen gebunden [13]. Sind keine aus der Phosphatfällung stammenden Eisen- oder Aluminiumsalze vorhanden, bleiben 20–30% des freigesetzten Phosphats in gelöster Form im Faulwasser zurück. Werden in der Belebung etwa 50% des Phosphors als Polyphosphat gebunden, würde dies zu einer 10–15% Rückbelastung der Wasserstrasse führen.

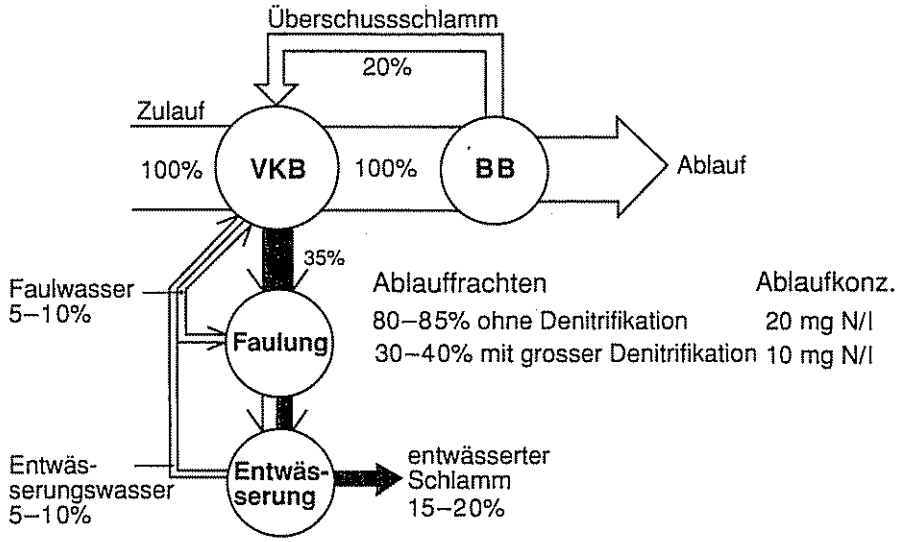


Fig. 4
Stickstofffrachten in einer Kläranlage mit Schlammentwässerung.
(VKB = Vorklärbecken, BB = Belebungsbecken)

Die Ausfällung von $MgNH_4PO_4$ kann in den Faulwasserleitungen nach der Biogasentspannung (Verminderung des CO_2-Partialdruckes, pH-Erhöhung) gleichzeitig mit der Ausfällung von Kalziumkarbonat zu verstärkten Verkrustungen führen [14]. Ob eine magnetische Behandlung des Faulwassers mögliche Verkrustungen in den Rohrleitungen verhindern kann, wird gegenwärtig an der EAWAG innerhalb einer Dissertation untersucht.

Inwieweit eine Restfällung mit Eisen in der Belebung den gelösten Phosphor im Faulwasser vermindert und den im Faulturm gebildeten Schwefelwasserstoff bindet, ist heute noch nicht klar und bedarf weiterer Untersuchungen.

In bereits bestehenden Anlagen mit biologischer Phosphorelimination wurden unterschiedliche Phosphat-Rücklösungsraten beobachtet. Bei deutschen Kläranlagen wurde meistens nur eine geringe Phosphorkonzentration (50–100 mg P_{tot}/l) im Faulwasser beobachtet mit Phosphorrückbelastungen von weniger als 10% [15]. Hingegen wurden in einer südafrikanischen Anlage bis zu 130 mg PO_4-P/l Faulwasser gemessen [16], was zusammen mit dem partikulär gebundenen Phosphor zu erheblichen Rückbelastungen führte.

Wenn keine Restfällung in der Belebungsstufe notwendig ist, gibt es mehrere Möglichkeiten, die P-Rückbelastung aus der anaeroben Schlammbehandlung zu vermindern:

- Direkte Entwässerung des Überschussschlammes oder Vorentwässerung und Vermischung mit ausgefaultem Primärschlamm im Schlammstapler. Bedingt durch das hohe Schlammalter im Belebungs-

Laufende Projekte an der EAWAG auf dem Gebiete der Nährstoffelimination

- Kinetik der Lachgasproduktion bei denitrifizierenden Kläranlagen
  (R. von Schulthess, W. Gujer)
- Versäuerung von Frischschlamm zur Produktion von leichtabbaubarem Substrat für die biologische Phosphorelimination. Rücklösungs- und Fällungsprozesse bei der mesophilen Faulung von Bio-P-Anlagen
  (D. Wild, W. Gujer, H. Siegrist)
- Populationsdynamik in der Mischbiozönose
  (I. Purtschert, W. Gujer)
- Dynamische Modellierung der biologischen Phosphatelimination
  (M. Maurer, W. Gujer)
- Untersuchung der Denitrifikation und der biologischen Phosphatelimination in den Kläranlagen Werdhölzli und Neugut
  (D. Baschnagel, C. Bernhard, I. Brunner, G. Koch, M. Kühni, H. Siegrist, W. Gujer)
- Mikrobiologie der erhöhten biologischen Phosphatelimination in kommunalen Abwasserreinigungsanlagen
  (R. Hesselmann, H.P. Kohler, A.J.B. Zehnder)
- Physiologische Regulation der Polymerakkumulation in Bakterien
  (S. Frank, T. Egli).
- Wirkungsweise und Einsatzgebiet von magnetischen Wasserbehandlungsgeräten
  (R. Müller, B. Wehrli, H. Siegrist).

becken (16–20 Tage) ist der Belebtschlamm meistens schon relativ stark mineralisiert und eine zusätzlich Faulung würde kaum noch eine Verminderung der Schlammenge erbringen. Dieses Vorgehen ist jedoch nur möglich, wenn der Schlamm nachher getrocknet oder nicht landwirtschaftlich verwertet wird, da die Hygienisierungsstufe umgangen wird.

- Behandlung des ausgefaulten Schlammes oder des Faulwassers mit Eisen- oder Magnesiumsalzen zur Fällung des gelösten Phosphors.
- Entfernung des als Polyphosphat gebundenen Phosphors aus dem Belebtschlamm im Nebenstrom (Phostripverfahren) und Fällung des gelösten Phosphats mit Kalk, Magnesium oder Eisen. Der phosphatarme vorbehandelte Überschussschlamm kann dann gemeinsam mit dem Primärschlamm eingedickt und ausgefault werden.

Zusammenfassung

Zur Verminderung der Stickstofffracht, Verbesserung der Schlammeigenschaften und Reduktion der Belüftungsenergie werden in Zukunft mittlere und grössere Kläranlagen eine limitierte *vorgeschaltete Denitrifikation* betreiben. Erste Versuche haben gezeigt, dass mit dem in der Schweiz üblichen kommunalen Abwasser trotz beträchtlichen Sauerstoffeinträgen in die vorgeschaltete Denitrifikationszone bei 30% unbelüftetem Beckenvolumen 60–70% Stickstoffelimination erreicht werden kann. Durch die Denitrifikation wird ein Teil des in der Nitrifikation benötigten Säurepufferungsvermögen wieder zurückgewonnen, was bei weichem Wasser zu stabileren pH-Verhältnissen führt. Bedenken, dass die Denitrifikation zu erhöhten Lachgasemmissionen führen könnte, erwiesen sich als unbegründet.

Da durch die *biologische Phosphorelimination* die Fällschlammenge deutlich vermindert wird, kann erwartet werden, dass die Integration der biologischen Phosphorelimination in eine gut denitrifizierende Anlage nicht zu einer wesentlichen Vergrösserung der Beckenvolumina führt. Das unbelüftete Beckenvolumen würde auf Kosten des belüfteten Beckenvolumens vergrössert. Die Eindickung des Überschussschlammes muss jedoch seperat erfolgen, da die anaeroben Bedingungen im Vorklärbecken zu einer teilweisen Rücklösung des biologisch gebundenen Phosphates führen würden.

Die mikrobiologischen Mechanismen der Polyphosphatspeicherung sind bis heute nur zum Teil geklärt. Denitrifikation und biologische Phosphorelimination sind stark abhängig von den leichtabbaubaren, gelösten, organischen Verbindungen im zufliessenden Abwasser. Durch die Voroxidation des Abwassers im Kanalisationssystem und die Verdünnung des Abwassers durch Fremdwasser ist der leichtabbaubare organische Anteil des kommunalen schweizerischen Abwassers meist gering und es können Erfahrungen von ausländischen Anlagen nicht direkt übernommen werden. In den nächsten 2–3 Jahren werden daher an der EAWAG in verschiedene Projekten die Denitrifikation und die biologische Phosphorelimination sowie die Wechselwirkungen mit der Schlammbehandlung untersucht.

[1] Siegrist H. and Gujer W. (1994), Nitrogen removal in activated sludge systems including denitrification in secondary clarifiers, 17th Biennal International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 247–256.

[2] Purtschert I. und Bühler R. (1993), Denitrifikationsversuche auf der Kläranlage Glatt, Diplomarbeit an der Abt. VIII der ETH Zürich.

[3] Stouthamer A.H., Dissimilatory reduction of oxidized nitrogen compounds, In: *Biology of anaerobic microorganisms*, Edited by A.J.B. Zehnder, pp. 245–303, John Wiley & Sons, New York,1988.

[4] von Schulthess R., Wild D., Gujer W. (1994), Nitric and nitrous oxides from denitrifying activated sludge at low oxygen concentration, 17th Biennal International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 93–102.

[5] Siegrist H. (1993) Gestaltung und Leistung von denitrifizierenden Anlagen, 35. VSA-Fortbildungskurs über Nährstoffelimination in der biologischen Abwasserreinigung, Engelberg.

[6] Wentzel M. C., Ekama G.A., Marais G.v.R. (1992), Processes and Modelling of Nitrification Denitrification Biological Excess Phosphorus Removal Systems – a Review, Wat. Sci. Tech, 25., 59–82.

[7] Tsuno H., Somiya I., Matsumoto M., A kinetic model for biological phosphorus removal incorporating intracellular organics and phosphorus pools. In: *Advances in Water Pollution Control: Biological Phosphate Removal from Wastewaters*, Edited by R. Ramadori, pp. 99–110. Pergamon Press, Oxford, 1987.

[8] Ubukata Y. and Takii S. (1994), Induction method of excess phosphate accumulation for phosphate removing bacteria isolated from anaerobic/aerobic activated sludge, 17th Biennal International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 121–126.

[9] Appeldorn, K.J., Ecological aspects of the biological phosphate removal from waste waters, Ph.D. Thesis, Wageningen, Netherlands, 1993.

[10] von Schulthess R. (1994) Die Emmission von Lachgas (N_2O in denitrifizierenden Belebungsanlagen, Diss. ETH Nr. 10790.

[11] Maurer M. and Gujer W. (1994), Prediction of the performance of enhanced biological phosphorus removal plants, 17th Biennal International Conference, Budapest, Vol 1, pp. 207–216.

[12] Henze M., Gujer W., Mino T., Matsuo T., Wentzel M.C., and Marais G.v.R. (1994) «Activated sludge Model No. 2», IAWQ Scientific and Technical Reports, No. 3, IAWQ, London, in press.

[13] Jardin N. and Pöpel H.J., Phosphate fixation in sludges from enhanced biological P-removal during stabilization, In: *Chemical water and wastewater treatment III*, Edited by R. Klute and H.H. Hahn, pp. 353–372, Springer Verlag, Berlin, 1994.

[14] Borgerding J. (1972), Phosphate deposits in digestion systems, J. Wat. Poll. Control Fed., 5, 813–819.

[15] Baumann P. (1991) Untersuchung der biologischen Phosphatelimination bei gleichzeitiger Stickstoffelimination auf der Kläranlage Waiblingen, Korrespondenz Abwasser, 38, 192–198.

[16] Pitman A.R., Deacon S.L., Alexander W.V. (1991), The thickening and treatment of sewage sludges to minimize phosphorus release, Wat. Res., 25, 1285–1294.

Buchhinweise

Peter Reichert

Concepts underlying a Computer Program for Identification and Simulation of Aquatic Systems

1994, ISBN 3-906484-08-4

Schriftenreihe der EAWAG Nr. 7

Peter Baccini

Deponierung fester Rückstände aus der Abfallwirtschaft

Endlager-Qualität am Beispiel Kehrichtschlacke

1994, Fr. 52.70, ISBN 3-7281-2108-8

vdf Hochschulverlag AG an der ETH
Auslieferung: Wirtschaft und Handel Verlags AG,
Postfach 566, CH-6314 Unterägeri
Tel. 042/72 10 26, Fax 042/72 13 33

Barbara Sulzberger

Aquatische Partikel und die photochemische Umwandlung von Schadstoffen

Natürliche aquatische Systeme sind heterogen: Neben gelösten Stoffen enthalten sie Partikel, welche Oberflächen für die Adsorption von Schadstoffen bilden. Es gibt eine Vielzahl von aquatischen Partikeln; mineralische, organische und biologische. Für die photochemische Umwandlung von hydrophilen Schadstoffen spielen vermutlich vor allem mineralische Partikel eine wichtige Rolle, insbesondere Eisen-(III)oxide und Eisen(III)hydroxide.

Adsorption von Schadstoffen an aquatische Partikel

Je nach chemischer Beschaffenheit der aquatischen Partikel und der Schadstoffe gibt es unterschiedliche Arten der Adsorption (oder Sorption) von Schadstoffen an die Oberfläche von Partikeln. Hydrophobe Schadstoffe sorbieren vor allem an die Oberfläche von partikulärem organischen Material (lebende Mikroorganismen, Abbauprodukte von Mikroorganismen, kondensierte Huminstoffe) oder an die Oberfläche von mineralischen Partikeln, die mit Humin- oder Fulvinstoffen bedeckt sind. Bei dieser Art der Sorption handelt es sich um eine Verteilung einer hydrophoben Substanz zwischen der wässrigen und der organischen Phase. Dadurch kann der photochemische Abbau der Substanz entweder verlangsamt oder auch beschleunigt werden.

Bei der Adsorption von hydrophilen Schadstoffen an die Oberfläche von oxidischen Mineralien (Eisen(III)-, Mangan(III,IV)-, Titan(IV)oxide oder -Hydroxide) handelt es sich meist um die Bildung von Oberflächenkomplexen [1]. Diese Art der spezifischen chemischen Wechselwirkung erwarten wir vor allem bei jenen Verbindungen, welche stabile Komplexe mit den entsprechenden Übergangs-Metallen bilden.

Neben hydrophoben Wechselwirkungen an der Oberfläche von organischen Partikeln und Oberflächenkomplex-Bildung an der Oberfläche von «blanken» Mineralien gibt es noch weitere Arten der Adsorption: Elektronische Wechselwirkungen von hydrophoben Substanzen an Siloxanoberflächen von Tonmineralien [2] und Adsorptions-Prozesse, welche auf rein elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen.

Die folgenden Beispiele illustrieren die Rolle der Oberflächenkomplexbildung an der Oberfläche von Eisen-(III)(hydr)oxiden für die lichtinduzierte Oxidation von hydrophilen Substanzen. Dabei möchte ich aufzeigen, dass die lichtinduzierte Umwandlung von anfänglich adsorbierten Stoffen an den Eisen-Redoxkreislauf gekoppelt ist und dass es sich dabei um ein komplexes Wechselspiel zwischen Oberflächenprozessen und solchen, die sich in Lösung abspielen, handelt.

Durch Eisen katalysierte lichtinduzierte Umwandlungsprozesse in Oberflächengewässern

Weshalb müssen wir überhaupt Eisen(III)(hydr)oxide und nicht bloss gelöste Eisenspezies für die photochemische Umwandlung von Schadstoffen in Betracht ziehen? Der Grund ist die äusserst geringe Löslichkeit von dreiwertigem Eisen in natürlichen Gewässern, wobei diese vom pH-Wert und der Konzentration und Art von Eisen(III)-Komplexbildnern abhängt. Beispiele von Eisen(III)(hydr)oxiden, die in Oberflächengewässern vorkommen, sind γ-FeOOH (Lepidokrokit), α-FeOOH (Goethit), α-Fe_2O_3 (Hämatit) und amorphes Eisen(III)hydroxid. Wie oben erwähnt, weisen Verbindungen, welche stabile Komplexe mit Eisen(III) bilden, auch eine grosse Tendenz auf, an der Oberfläche von Eisen(III)(hydr)oxiden Oberflächenkomplexe zu bilden. Ein Beispiel einer solchen Substanz ist EDTA.

Da EDTA in Kläranlagen kaum abgebaut wird, ist sein Schicksal in natürlichen Gewässern von Interesse. Dies wurde in der Glatt eingehend untersucht [3]. In diesen Fluss gelangt EDTA als gelöster Eisen(III)EDTA-Komplex, da in den Kläranlagen entlang der Glatt Eisen(III)-Salze für die Phosphatfällung verwendet werden. Unter Einfluss des Sonnenlichts wird Eisen(III)EDTA photochemisch aufgespalten, wobei EDTA oxidiert und Eisen(III) reduziert wird.

Die Frage stellt sich nun nach dem Schicksal von EDTA, falls dessen Eintrag in ein natürliches Gewässer nicht in Form des Eisen(III)EDTA-Komplexes erfolgt. Wir sind dieser Frage nachgegangen und haben Laborexperimente über den photochemischen EDTA-Abbau in Gegenwart von γ-FeOOH durchgeführt [4]. EDTA wird spezifisch an die Oberfläche von γ-FeOOH adsorbiert. Unter Einfluss des Lichtes wird es oxidiert, wobei eines der Oxidationsprodukte Formaldehyd ist, siehe Fig. 1. Die photochemische Oxidation von EDTA geht mit der Reduktion von

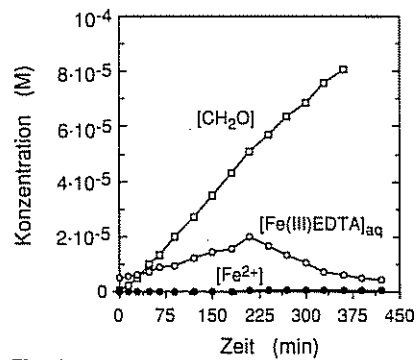


Fig. 1
Konzentrationsverläufe von CH_2O und Fe(II) während der photochemischen Oxidation von EDTA in einer belichteten γ-FeOOH-Suspension (0.05 g/L) unter Luftsauerstoff bei pH 7. Anfängliche Konzentration von unkomplexiertem EDTA: 10^{-4} M. Als Lichtquelle wurde polychromatisches Licht einer Xenon-Hochdrucklampe mit einer Lichtintensität von ca. 0.5 kW pro m^2 verwendet.

Eisen(III) einher. Das dabei entstehende zweiwertige Eisen wird aber bei pH 7 durch Sauerstoff und andere Oxidationsmittel mit hoher Rate wieder zu dreiwertigem Eisen oxidiert. Bei der photochemischen Oxidation von EDTA in einem solchen heterogenen System handelt es sich um ein kompliziertes Wechselspiel von Redoxreaktionen an der Oberfläche von γ-FeOOH und Redoxreaktionen in Lösung. Zum Beispiel entsteht und zerfällt dabei auch gelöstes Fe(III)EDTA, Fig. 1 (siehe auch Bericht S. 23/24).

Durch Eisen katalysierte lichtinduzierte Umwandlungsrozesse in atmosphärischem Wasser

Im Wolken- und Nebelwasser spielt Eisen eine wichtige Rolle bei der Oxidation von Bisulfit (HSO_3^-) durch Sauerstoff [5–7]. Im Unterschied zu schweizerischen Oberflächengewässern sind atmosphärische Wässer häufig sauer; zum Beispiel wurden im Dübendorfer Nebelwasser pH-Werte von 3 bis 7 gemessen [7]. Bei tiefen pH-Werten findet man einen grossen Anteil an gelöstem zweiwertigem Eisen [7] und man kann annehmen, dass der Redoxkreislauf zwischen gelösten Eisenspezies für die Bisulfit-Oxidation eine wichtige Rolle spielt. Dieser, sowie der Einfluss von Kupfer auf die eisenabhängige S(IV)-Oxidation, wurde eingehend untersucht [5].

Eisen wird vermutlich als partikuläres Eisen von der Erdoberfläche in die Atmosphäre eingetragen. Solche eisenhaltigen Aerosole werden ins atmosphärische Wasser aufgenommen und unter Einfluss des Sonnenlichtes umgewandelt und schliesslich aufgelöst. Neben andern im atmosphärischen Wasser vorhandenen Reduktionsmitteln ist auch Bisulfit an der reduktiven Auflösung der atmosphärischen Eisen(III)(hydr)oxide beteiligt [6]. Es wurde gezeigt [6], dass Bisulfit an der Oberfläche von Eisen(III)(hydr)oxiden Oberflächenkomplexe bildet und unter Lichteinfluss vorerst zum Radikal SO_3^- oxidiert wird, welches mit Sauerstoff und Wasser weiter zu Schwefelsäure reagiert. Dabei wird das Eisen(III)(hydr)oxid reduktiv aufgelöst:

$$HSO_3^- + \equiv Fe^{III}OH \leftrightarrows \equiv Fe^{III}OSO_2^- + H_2O$$

$$\equiv Fe^{III}OSO_2^- \xrightarrow{h\nu} SO_3^- + \equiv Fe(II)$$

$$SO_3^- + O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + O_2^-$$

$$\equiv Fe(II) + 2\,H^+ \rightarrow Fe^{2+} + \equiv$$

(Das Symbol ≡ stellt die rekonstituierte Oberfläche eines Eisen(III)(hydr)oxids dar.)

Der aquatische Eisenkreislauf in Gegenwart von Oxalat

Der aquatische Eisenkreislauf in Gegenwart von Oxalat wurde in homogenen wie auch in heterogenen Systemen eingehend untersucht [8, 9, 10]. Oxalat, wenn auch kein Schadstoff, ist aus verschiedenen Gründen ein interessantes Untersuchungsobjekt. Im atmosphärischen Wasser findet man relativ hohe Konzentrationen dieser Verbindung [9] und Oxalat ist eine geeignete Modellsubstanz für Humin- oder Fulvinstoffe, welche in Oberflächengewässern die entscheidende Rolle beim Eisenkreislauf spielen.

Die mir wichtig scheinenden Reaktionen des Eisenkreislaufs in Gegenwart von Oxalat und Licht sind vereinfacht in Fig. 2 dargestellt. Daraus ist ersichtlich, dass Oxalat via Redoxkreislauf des Eisens, welcher durch Licht angetrieben wird, zu CO_2 oxidiert wird. Partikuläre wie auch gelöste Eisen(III)-Spezies werden dabei zu Eisen(II)-Spezies reduziert, welche durch verschiedene Oxidationsmittel (in Fig. 2 mit Ox bezeichnet) wieder zu dreiwertigem Eisen oxidiert werden.

Im Zentrum des Eisenkreislaufes in Fig. 2 steht der gelöste Eisen(III)-Oxalat Komplex. Dieser kann über verschiedene Reaktionswege gebildet werden. Der primäre Reaktionsweg ist die photochemische reduktive Auflösung des Eisen(III)(hydr)oxids unter Photooxidation von Oxalat und anschliessender Oxidation von Fe^{2+} und Komplexierung des dabei gebildeten Eisen(III). Sobald eine genügend hohe Stationärkonzentration an photochemisch gebildetem Fe^{2+} vorhanden ist, kommt die chemische Auflösung der Festphase in Gang. Wir stellen uns vor, dass dabei Fe^{2+} an der Oberfläche des Eisenhydroxids einen ternären Oberflächenkomplex ($\equiv Fe^{III}C_2O_4Fe^{II+}$) mit Oxalat als Brückenliganden bildet und dass eine Elektronentransfer-Reaktion innerhalb dieses Oberflächenkomplexes schliesslich zur Bildung von gelöstem Fe(III)Oxalat führt. Bei dieser Art der Auflösung wird Oxalat nicht oxidiert und es entsteht auch kein Fe^{2+}; gelöstes zweiwertiges Eisen wirkt dabei lediglich als Katalysator.

Die auf verschiedenen Reaktionswegen gebildeten Eisen(III)-Oxalat Komplexe werden unter Lichteinfluss photolysiert. Dabei entstehen Fe^{2+} und CO_2. Wie schnell sich das Rad zwi-

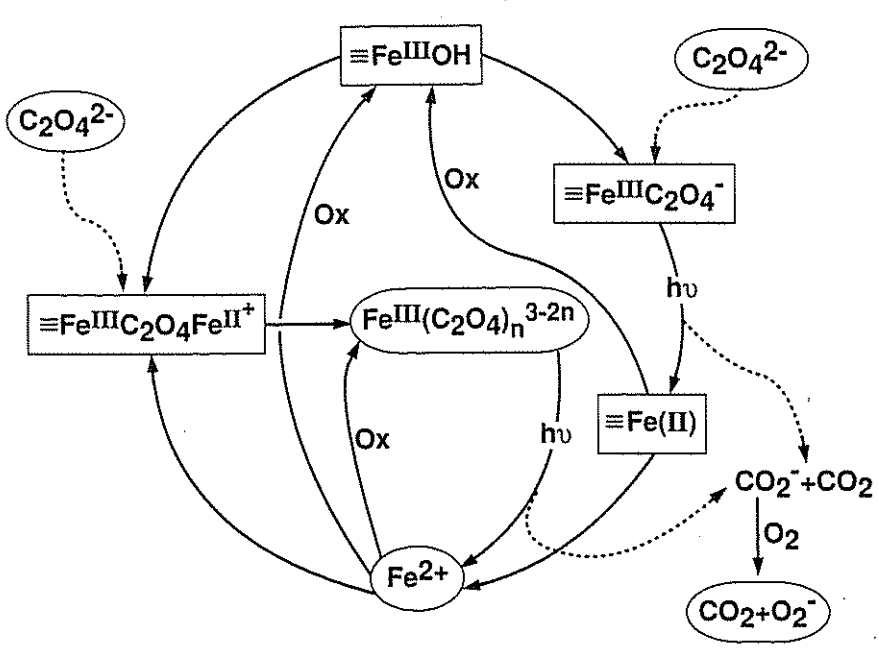


Fig. 2
Vereinfachte Darstellung des aquatischen Eisen-Redoxkreislaufes in Gegenwart von Oxalat und Licht. Die chemischen Spezies mit rechteckiger Umrandung sind Oberflächenspezies, wobei das Symbol ≡ die Oberfläche eines Eisen(III)(hydr)oxids symbolisiert, und die oval umrahmten Spezies sind gelöste Spezies. Ox steht für Oxidationsmittel von Fe(II)-Spezies.

schen gelösten reduzierten und oxidierten Eisenspezies dreht (innerer Kreislauf in Fig. 2), hängt von verschiedenen Faktoren ab: vom pH-Wert und der Konzentration von Oxalat, von der Lichtintensität und von der Konzentration von reaktiven Sauerstoff-Spezies, insbesondere der Radikale O_2^-/HO_2 [9].

Wie Fig. 2 illustriert, ist die Kinetik von eisenabhängigen Umwandlungsprozessen äusserts komplex, und es ist eine grosse Herausforderung, kinetische Modelle unter Einbezug der Festphasen zu entwickeln.

Schlussfolgerungen

Fragt man nach der Rolle von aquatischen Partikeln bei der photochemischen Umwandlung von Schadstoffen, so stellt sich zunächst die Frage: Wie ist die Verteilung des betrachteten Schadstoffes zwischen partikulärer und wässriger Phase in einem gegebenen natürlichen aquatischen System. Sodann muss abgeklärt werden welcher Art die Adsorption an die Festphase ist: Handelt es sich beispielsweise um Oberflächenkomplex-Bildung oder um hydrophobe Wechselwirkung? Dies hängt, wie oben ausgeführt, nicht nur von der chemischen Beschaffenheit des betrachteten Schadstoffes, sondern auch von jener der Feststoffe in einem gegebenen Umweltsystem ab. Nun folgt die Frage: Führt die Adsorption des betrachteten Schadstoffes zu einer Beschleunigung oder zur Verlangsamung der photochemischen Umwandlung im Vergleich zu jener im homogenen wässrigen System. Will man also voraussagen, welche photochemischen Reaktionen in einem gegebenen Umweltsystem die grösste Rolle spielen, so müssen die entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten mit Laborexperimenten bestimmt und Konzentrationen von Umweltfaktoren, z.B. von partikulärem Eisen, im betrachteten Umweltsystem gemessen bzw. abgeschätzt werden, ein wahrer «Challenge» für Umwelt-PhotochemikerInnen!

[1] W. Stumm (1992), *Chemistry of the Solid-Water Interface*, Wiley-Interscience, New York.

[2] S. B. Haderlein and R. P. Schwarzenbach (1993), Adsorption of substituted nitrobenzenes and nitrophenols to mineral surfaces, *Environ. Sci. Technol.* 27, 316–326.

[3] F. G. Kari (1994), Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus, Dissertation ETH Zürich, Nr. 10698.

[4] G. Karametaxas, S. Hug, and B. Sulzberger, Photodegradation of EDTA in presence of colloidal iron, *Environ. Sci. Technol.*, submitted.

[5] D. L. Sedlak and J. Hoigné (1994), Oxidation of S(IV) in atmospheric water by photooxidants and iron in the presence of copper, *Environ. Sci. Technol.*, accepted.

[6] Hoffmann, M. R. (1990), Catalysis in aquatic environments, In: *Aquatic Chemical Kinetics*, W. Stumm, Ed., Wiley-Interscience, New York.

[7] N. Kotronaru and L. Sigg (1993), SO_2 oxidation in atmospheric water: Role of Fe(II) and effect of ligands, *Environ. Sci. Technol.* 27, 2725–2735.

[8] Y. Zuo and J. Hoigné (1992), Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron(III)-oxalato complexes, *Environ. Sci. Technol.* 26, 1914–1922.

[9] D. L. Sedlak and J. Hoigné (1993), The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters, *Atmospheric Environment* 27A, 2173–2185.

[10] C. Siffert and B. Sulzberger (1991), Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate: A case study, *Langmuir* 7, 1627–1634.

Unser Hausbach – Hochwasser vom 19. Mai 94 und Überlegungen

Der Chriesbach durchfliesst ein einstmals sumpfiges Gebiet, heute allerdings in einem stark befestigten Bett. Die hohe Bevölkererungsdichte schliesst eine Wiederherstellung der ehemaligen Sumpflandschaft von vornerein aus.

Der Bach enthält viel gereinigtes Abwasser und weist daher hohe Nährstoffkonzentrationen auf. Der Pflanzenbestand ist erstaunlich reichhaltig: 20 verschiedene Arten führen aber stellenweise zu starker Verkrautung.

Durch starke Hochwasser wird die Gewässersohle natürlicher Bäche regelmässig aufgerissen und «durchgespült». Die Konzentrationen an Schwebstoffen (an der Farbe gut sichtbar) werden dadurch stark erhöht. Dementsprechend werden bei Hochwasser hohe Frachten an partikulär gebundenen Stoffen (z.B. Gesamtphosphor oder Schwermetalle) transportiert, was sich beim Einmünden in einem See negativ auswirken kann. Andererseits bleibt dadurch der ökologisch ausgesprochen wichtige Porenraum der Gewässersohle (Hyporheal) für Kleintiere bewohnbar.

Beim Chriesbach dagegen funktionieren diese Mechanismen nicht. Das Bild vom 6. Juni 1994 rechts zeigt, dass selbst die Kraft des sehr starken Hochwassers vom 19. Mai 1994 (links) nicht ausreichte, um die Gewässersohle aufzubrechen und die Verkrautung mit flutenden Hahnenfuss zu eliminieren.

Zum Teil ist dafür die massive Verbauung verantwortlich. Die Gewässersohle weist ein geringes Gefälle auf und ist verdichtet, verschlammt und massiv verkrautet, ihre tierische Besiedlung verarmt. Weil die Wasserpflanzen (insbesondere *Ranunculus fluitans*) die

Fortsetzung auf Seite 29

Fotos: Dr. Andreas Frutiger

Links: Chriesbach am regnerischen 19.5.94.

Rechts die gleiche Stelle, 3 Wochen später

PEAK = Praxisorientierte EAWAG-Kurse

PEAK – Rückblick und Ausblick

Am 13. September 1993 startete die erste PEAK-Veranstaltung im Forschungszentrum für Limnologie in Kastanienbaum. 13 TeilnehmerInnen aus Verwaltung und Privatwirtschaft absolvierten den einwöchigen Anwendungskurs «Die Bedeutung von Gewässermorphologie und Gewässertypus für Wasserorganismen».

Seither fanden programmgemäss die angekündigten Kurse sowie der Infotag 1993 statt. KursleiterInnen und ReferentInnen haben mit Begeisterung und grossem Elan die Veranstaltungen vorbereitet und durchgeführt. Das positive Echo der AbsolventInnen führte zu einem grossen Andrang zu den Kursen. Jedenfalls waren die Kurse A2/94 «Chemische Umweltanalytik: Konzepte und Methoden» und V2/94 «Metalle in der aquatischen und terrestrischen Umwelt» schon kurz nach deren Ausschreibung ausgebucht. Der Anwendungskurs A2/94 wird vom 19. bis 21. Oktober 1994 und nochmals vom 29. Nov. bis 1. Dez. 1995 wiederholt, während die InteressentInnen für eine Wiederholung des Vertiefungskurses über Metalle (V2/94) auf noch später vertröstet werden müssen.

PEAK dient vor allem der Vermittlung neuer Ergebnisse und Erkenntnisse aus der aktuellen EAWAG-Forschung. Wiederholungen sind also eher die Ausnahme.

Es uns ein Anliegen, die Kurse inhaltlich und didaktisch optimal zu gestalten. Wir nehmen daher Kritik, Wünsche und Anregungen sehr gerne entgegen. Wir selber profitieren vom Wissen und den Erfahrungen der TeilnehmerInnen und betrachten die Veranstaltungen auch als Möglichkeit, neue wertvolle Kontakte aufzubauen.

Nicht alle an der EAWAG bearbeitete Themen können genügend oft in PEAK-Veranstaltungen präsentiert werden. Unsere MitarbeiterInnen beteiligen sich deshalb auch an Weiterbildungskursen anderer Institutionen und halten Vorträge bei den verschiedensten Anlässen.

Programm 1994 (Veranstaltungen ab Mitte September)

Die Kurse finden mehrheitlich an der EAWAG in Dübendorf statt, der Infotag an der ETH in Zürich.

20. Sept. 1994	**Umweltarchive – Ordnung und Chaos**
Infotag 1994	Natürliche und vom Menschen verursachte Ablagerungen als Grundlage für umweltverträgliche Entwicklungen Leitung: Theresa Büsser, Michael Sturm
19.–21. Okt. 1994	**Chemische Umweltanalytik: Konzepte und Methoden**
PEAK-Anwendungskurs A2'/94	(1. Wiederholung des Kurses A2/94 vom 23.–25. März 1994) Moderne Konzepte und Fortschritte der chemischen Analytik von Wasser, Boden und Luft; von der Probenahme bis zur Dateninterpretation. Der Kurs ist ausgebucht. Kursleitung: Walter Giger, Christoph Moor, Marc Suter

Programm 1995

Ab Herbst 1994 bietet die ETH Zürich das Nachdiplomstudium «Siedlungswasserwirtschaft und Gewässerschutz» an. Ein Teil dieses NDS findet in konzentrierter Form statt, in sogenannten Blockmodulen (mehrtägigen, in der Regel 2-wöchigen Kursen zu ausgewählten Themen). Verschiedene PEAK-Veranstaltungen können als Blockmodul in das Nachdiplomstudium integriert werden. Die NDS-AbsolventInnen müssen insgesamt Kurse im «Wert» von 20 Kreditеinheiten besuchen. Ein Leistungsnachweis und damit der Besuch der vollständigen Kurse ist für sie obligatorisch. Für die übrigen Teilnehmenden ist der zweite Teil der Kurse fakultativ.

Das zweite Datum gilt für alle, welche einen Leistungsnachweis erbringen möchten. Mit *NDS* sind die Kurse bezeichnet, die in das Nachdiplomstudium eingebaut werden können; in Klammern ist die erreichbare Anzahl Kreditеinheiten *(KE)* angegeben.

Programm und Auskünfte erhalten Sie von Heidi Gruber oder Herbert Gürtinger.

EAWAG
Sekretariat PEAK
Überlandstrasse 133
8600 Dübendorf
Tel 01/823 53 93
Fax 01/823 53 75

PEAK Programm 1995 (KE = Krediteinheit)

6.–10. (–17.) März 1995 — **Systemanalyse und Reaktortechnik**

PEAK-Anwendungskurs A3/95
NDS (5 KE)

Systeme der Abwasserreinigung. Konzeption, Modellierung und Steuerung von chemischen Reaktoren.

Kursleitung: Markus Boller, Willi Gujer, Hansruedi Siegrist

12.–16. Juni 1995 — **Wasserversorgung und Siedlungshygiene in Entwicklungsländern**

PEAK-Vertiefungskurs V4/95

Technische, soziale und medizinische Grundlagen der Wasserversorgung. Entsorgung und Wiederverwendung von Fäkalien, Abwasser und Siedlungsabfällen.

Kursleitung: Roland Schertenleib, Martin Strauss, Martin Wegelin

3.–7. (–14.) Juli 1995 — **Trinkwasserchemie und Trinkwasseraufbereitung**

PEAK-Vertiefungskurs V5/95
NDS (5 KE)

Grundlagen, Probleme und Anwendungen der Trinkwasserchemie. Theorie und Technik der Trinkwasseraufbereitung.

Kursleitung: Markus Boller, Urs Von Gunten, Jürg Hoigné

11.–22. Sept. 1995 — **Fliessgewässer: Ökologie und Wasserbau**

PEAK-Anwendungskurs A4/95
NDS (5 KE)

Moderne Ansätze zur Beurteilung und Bewertung von Fliessgewässern, Methoden für die interdisziplinäre Bearbeitung von wasserbaulichen Vorhaben und Konzepte zur Bachgestaltung.

Kursleitung: Michael Hütte, Armin Peter, Matthias Oplatka (VAW)

September 1995 — **Die Methode der Stoffflussanalyse für die regionale Ressourcenwirtschaft**

PEAK-Vertiefungskurs V6/95
NDS (2 KE)

Umgehen mit Knappheiten in der regionalen Ressourcennutzung (z.B. Wasser, Biomasse, Mineralien), Früherkennungsinstrumenten, Ressourcenplanung und Stadtentwicklung.

Kursleitung: Peter Baccini, Barbara Gamper

September 1995 — **Thema noch nicht festgelegt**

Infotag 1995

26.–28. Sept. 1995 — **Die Problematik chemischer Verunreinigungen im Grundwasser**

PEAK-Basiskurs B3/95
NDS (2 KE)

Sedimentologische und hydrogeologische Systemparameter, Konzepte der Grundwasserströmung und des Stofftransports im Grundwasser, Stimulus-Response-Prinzip, Erkundungsmethoden im Feld (Geophysik, Bohrungen, Tracer).

Kursleitung: Peter Huggenberger, Eduard Höhn, Urs Von Gunten

2.–6. (–13.) Okt. 1995 — **Umweltbiotechnologie für den Schadstoffabbau**

PEAK-Vertiefungskurs V7/95
NDS (5 KE)

Mikrobielle Transformationen organischer Verbindungen in der Umwelt. Biochemie und Molekularbiologie des Abbaus ausgewählter Schadstoffe. Einfluss von Wachstums- und Umweltbedingungen auf das Abbau-Verhalten. Aspekte der *in situ* Bestimmung von Biodegradation.

Kursleitung: Thomas Egli, Christof Holliger

29. Nov.–1. Dez. 1995 — **Chemische Umweltanalytik: Konzepte und Methoden**

PEAK-Anwendungskurs A2/95

(2. Wiederholung des Kurses A2/94 vom 23.–25. März 1994) Moderne Konzepte und Fortschritte der chemischen Analytik von Wasser, Boden und Luft; von der Probenahme bis zur Dateninterpretation

Kursleitung: Walter Giger, Christoph Moor, Marc Suter

Abteilung für Ingenieurwissenschaften:

Neues aus der Gruppe für Siedlungshydrologie

Personelle Veränderungen...

Im Sommer 1993 wurden zwei Mitarbeiter der Gruppe für Siedlungshydrologie als Professoren berufen: *Wolfgang Schilling* an die Technische Universität Trondheim in Norwegen, *Matthias Grottker* an die Fachhochschule in Lübeck. *Vladimir Krejci*, der innerhalb der Abteilung für Ingenieurwissenschaften seit Jahren für die konzeptionelle Verbesserung der Siedlungsentwässerung und deren konsequente Erforschung eintritt, befindet sich für das Jahr 1994 in einem «sabbatical leave» in seiner Heimatstadt Prag, wo er eine Gruppe für Siedlungshydrologie aufbauen soll. Mindestens eine weitere Anstellung, die aus Projektgeldern finanziert ist, läuft im Sommer 94 aus.

Im Januar sind zwei neue Mitarbeiter zur Gruppe gestossen, die versuchen sollen, die entstandenen Lücken zu schliessen und vor dem Hintergrund ihres bisherigen Werdegangs neue Akzente zu setzen.

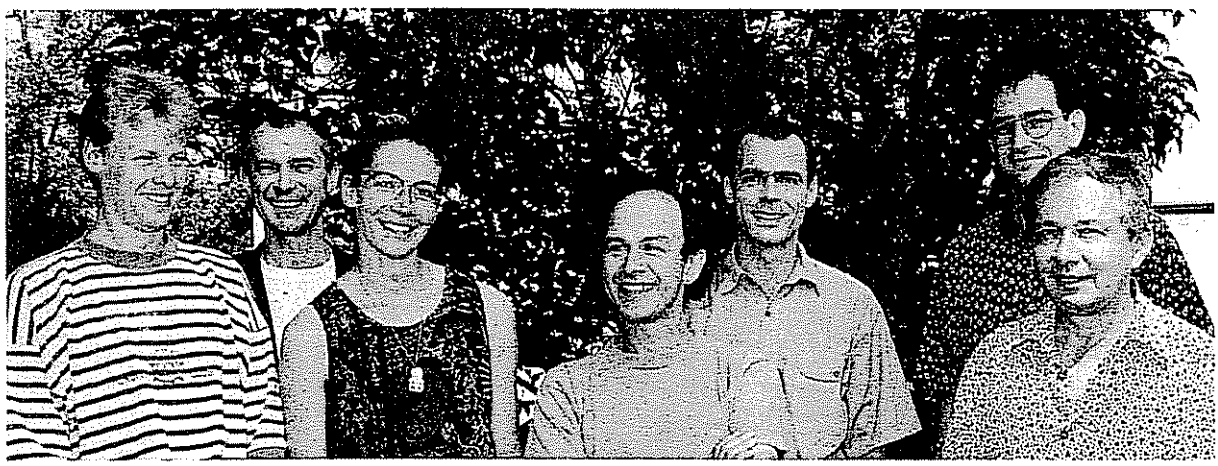
Peter Krebs hat an der ETH Bauingenieurwesen studiert, das Nachdiplomstudium für Siedlungswasserbau und Gewässerschutz der EAWAG absolviert und an der VAW (Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie) über Strömungen in Nachklärbecken promoviert. In den letzten Jahren war er an der Technischen Universität Karlsruhe als wissenschaftlicher Mitarbeiter im Bereich der numerischen und experimentellen Modellierung turbulenter, dichtebeeinflusster Strömungen tätig. 1991 wurde ihm der «Otto-Jaag-Gewässerschutzpreis», 1992 die «Pergamon Publications Medal» für seinen Kongressbeitrag anlässlich der IAWPRC-Biennale 1990 in Kyoto, Japan, verliehen.

Georg Smehil ist nach dem Vermessungsingenieurstudium an der Technischen Hochschule Prag im Jahr 1968 in die Schweiz emigriert. Seither hat er sich mit den Computeranwendungen im Bereich der Geo-Informationssysteme (GIS) im Vermessungswesen beschäftigt. Er war Leiter eines interdisziplinären Projektes, in dem Vermessungsgrundlagen der Stadt Zürich nach der numerischen Überarbeitung in ein digitales Netzinformationssystem übergeführt wurden und das Zürich zu einer der bestvermessenen Städte der Welt werden liess. Georg Smehil soll an der EAWAG das GIS, das sehr viel mehr Informationen verarbeiten kann als Vermessungsdaten, für die Belange der Siedlungshydrologie nutzbar machen.

...und Aufbau zukünftiger Forschungsaktivitäten auf bisher erarbeiteten Grundlagen

Die bestehende Gruppe, die sich gegenwärtig aus dem promovierten Physiker *Rolf Fankhauser*, der Biologin *Sonja Gammeter* (Doktorandin), dem Kulturingenieur *Peter Merz* (Doktorand) und dem Elektroingenieur *Bernd Harmuth* zusammensetzt, beschäftigt sich mit dem Abschluss des Projektes «integrierte Siedlungsentwässerung – Fallstudie Fehraltorf», in dem aufgezeigt wird, wie eine technisch und ökologisch optimierte Siedlungsentwässerung in der Schweiz konzipiert werden kann. Die Resultate dieser Studie wurden anlässlich der VSA Tagung vom 2. September in Zürich vorgestellt. Die erfassten Daten sollen in der Folge über die im Rahmen des Fehraltorf-Projektes behandelten Fragestellungen hinaus ausgewertet werden, namentlich im Hinblick auf die Auswirkungen räumlicher Variabilität der Regenintensität auf den Gebietsabfluss.

Der Weg des integrierten Ansatzes der Siedlungsentwässerung, der mit der Fehraltorf-Studie eingeschlagen wurde, soll weiterhin einen Schwerpunkt in der Forschung der Gruppe für Siedlungshydrologie darstellen und konsequent ausgebaut werden. Mit dem GIS können in diesem Zusammenhang Datenstrukturen bereitgestellt werden, die eine Korrelation der Topografie des Einzugsgebietes mit Angaben über die Versiegelung resp. Durchlässigkeit des Bodens, über Lage, Beschaffenheit und Gefälle des Kanalisationsnetzes sowie mit räumlich erfassten Regendaten erlauben. Im weiteren sollen z.B. Informationen über Grundwasserschutzzonen oder Verschmutzungspotentiale in Industriegebieten mit Hilfe des GIS in die integrierte Siedlungsentwässerungsplanung einbezogen werden. Durch geeignete Schnittstellen können Daten aus dem GIS für «urban hydrology»-Programme verfügbar gemacht



Vlnr: Bernd Harmuth, Georg Smehil, Sonja Gammeter, Rolf Fankhauser, Peter Krebs, Peter Merz und Vladimir Krejci

werden, während sie bis anhin mit viel Aufwand manuell erfasst werden mussten.

Die Methoden zur Erstellung regionaler Wasserbilanzen, die neben der Niederschlags-Abfluss Beziehung auch Versickerung, Grundwasserbildung und -nutzung, Interaktionen mit dem Vorfluter bei Hochwasser sowie Steuerungs-Optionen im Kanalsystem einschliessen, sollen etabliert und verfeinert werden. Dynamische Simulationen des Wasserhaushalts sollen letztlich um stoffliche Aspekte erweitert und als Instrument zur Ausarbeitung geeigneter Strategien für eine nachhaltige Bewirtschaftung von Wasser-Ressourcen eingesetzt werden.

Die folgenden Randbereiche der Siedlungsentwässerung zwischen verschiedenen spezialisierten Fachdisziplinen sollen übergreifend bearbeitet werden: die Auswirkungen der Entlastungsart und -häufigkeit auf Abfluss, Wasserqualität und Ökologie des Vorfluters, der Einfluss der Meteorwasserversickerung auf das Grundwasser in Zusammenarbeit mit der im Aufbau begriffenen Gruppe «Wasser als Ressource» und die Wechselwirkung zwischen Vorgängen in Kanalsystem und Abwasserreinigungsanlage in Zusammenarbeit mit der Gruppe für Verfahrenstechnik. Bisher wurde die Erkenntnis des jeweils anderen Fachbereichs als Randbedingung für die eigenen Untersuchungen als vorgegeben hingenommen, jedoch nicht angestrebt, das System als Ganzes zu optimieren. Kanalnetzsteuerung und Nutzung des Hauptsammelkanals vor der Kläranlage als Reaktorvolumen seien hier als Stichworte für kaum genutztes Optimierungspotential genannt.

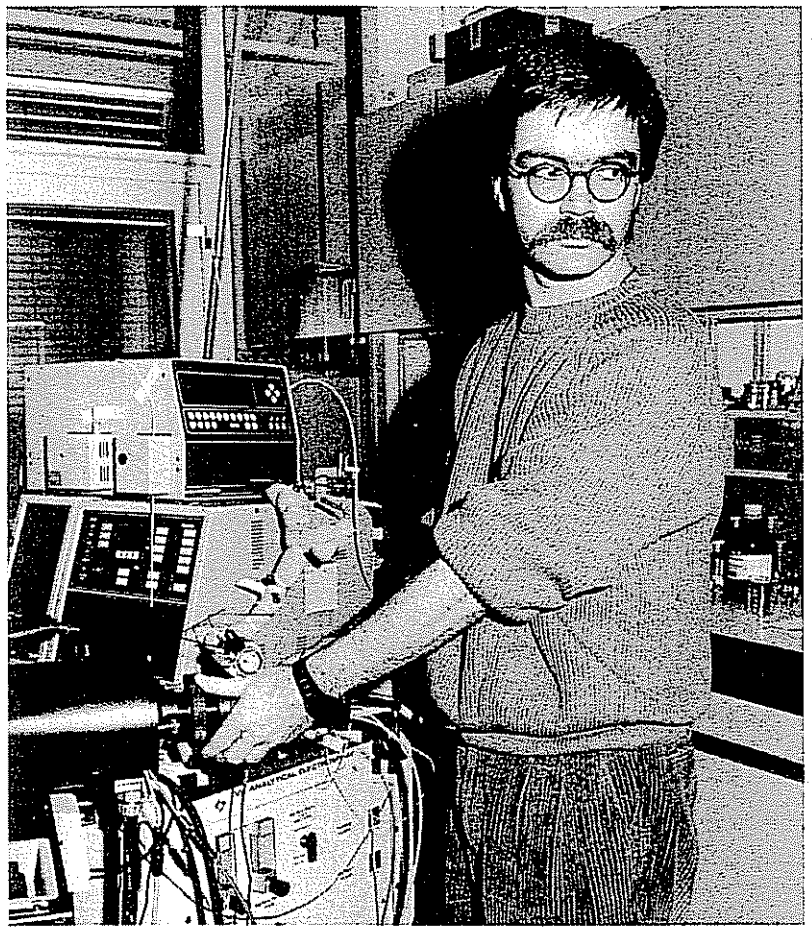
Die Gruppe für Siedlungshydrologie sieht sich damit heute in einer Phase des personellen Umbruchs, kann jedoch ihre zukünftigen Aktivitäten auf einer soliden Grundlage und einer inspirierenden Umgebung aufbauen.

Peter Krebs

Neue massenspektrometrische Techniken an der EAWAG

Die Umweltanalytik stürzt sich zunehmend auf die Massenspektrometrie (MS) als Mittel zur Identifikation und Quantifizierung von Problemstoffen ab. Gekoppelt mit der Gaschromatographie (GC), lassen sich leichtflüchtige Verbindungen bestimmen. Im Unterschied zu herkömmlichen Detektionsmethoden, wie zum Beispiel der Flammenionisation, bietet die Massenspektrometrie, je nach Ionisationsart, zusätzlich Informationen zu Molekulargewicht und Struktur einer Verbindung. Mit der Entwicklung von sanften Ionisationstechniken, wie der Elektrosprayionisation (ESI), wurde die Palette der mit MS detektierbaren organischen Verbindungen um die polaren und schwerflüchtigen Substanzen erweitert. Anionische und kationische Tenside, aromatische Sulfonsäuren, metallorganische Komplexe und Proteine lassen sich beispielsweise mit diesen Techniken untersuchen.

Auf Grund dieser Entwicklung wurde 1992 an der EAWAG ein Massenspektrometer installiert, welches, ergänzend zu den bereits bestehenden Geräten, Tandem-MS und hochauflösende MS ermöglicht und zudem die Kopplung mit der Flüssigchromatographie (LC-MS) erlaubt. Mittels Tandem-MS kann unter anderem eine Verbindung direkt aus einem Gemisch heraus bestimmt werden. Hochauflösende MS erlaubt Aussagen über mög-



Marc Suter beim Einschieben der ESI-Schubstange, mit Kontrollblick zur Steuerkonsole.

Wissenschaftlicher Werdegang: Studium der Chemie an der Universität Bern. 1982 Abschluss mit einer Diplomarbeit über MS Untersuchungen zu Umlagerungsreaktionen in der Gasphase [1]. Dissertation unter Prof. Schlunegger (Universität Bern) zum Thema «Entwicklung eines hybriden BE-Quistor-Quadrupol-MS» [2]. Postdoktorat bei Prof. Caprioli an der University of Texas (Houston) mit Schwerpunkt «Biochemische und medizinische Applikationen der MS» und Einblick in neue Techniken wie LC-MS, CZE-MS und MALDI [3]. Seit 1991 in der Gruppe von Prof. W. Giger an der EAWAG.

liche Summenformeln von Molekül- und Fragmentionen. Diese Eigenschaften werden von uns eingesetzt, um beispielsweise in Sedimenten die linearen von den verzweigten Alkylbenzolsulfonaten zu unterscheiden. ESI hingegen eignet sich für die Analyse von ionischen und polaren Verbindungen, die entweder direkt ins MS eingespritzt oder vorgängig mittels HPLC getrennt werden. Im Rahmen der von uns untersuchten Phototransformation der metallorganischen Verbindung Fe^{III}-EDTA, bietet ESI die Möglichkeit, direkt den intakten Komplex und mit Eisen komplexierte Transformationsprodukte zu bestimmen. Damit soll Information zum Abbaumechanismus gewonnen werden. ESI bietet aber auch die Möglichkeit, Moleküle mit Massen von bis zu 100 000 Dalton zu messen. Dies wird vor allem interessant, wenn Modifikationen von Enzymen untersucht werden.

Laufende Projekte:

- GC/MS/MS-Differenzierung von linearen und verzweigten Alkylbenzolsulfonaten in Sedimentkernen (Suter, Reiser, Giger).
- ESI-Untersuchung zur Phototransformation von Fe^{III}-EDTA. (Suter, Karametaxas, Sulzberger, Giger)
- Untersuchungen zum Bioabbau von Alkylpolyethoxylaten mittels LC-MS. (Suter, Zanette, Marcomini, Giger)
- ESI-Untersuchungen zur Inaktivierung von meta-ringspaltenden Dioxygenasen (joint project mit HP. Kohler).

Marc J.-F. Suter

[1] M.J.-F. Suter et al., Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes 86 (1988) 201–208.

[2] M.J.-F. Suter et al., Rapid Commmun. Mass Spectrom. 3 (1989) 62–66.

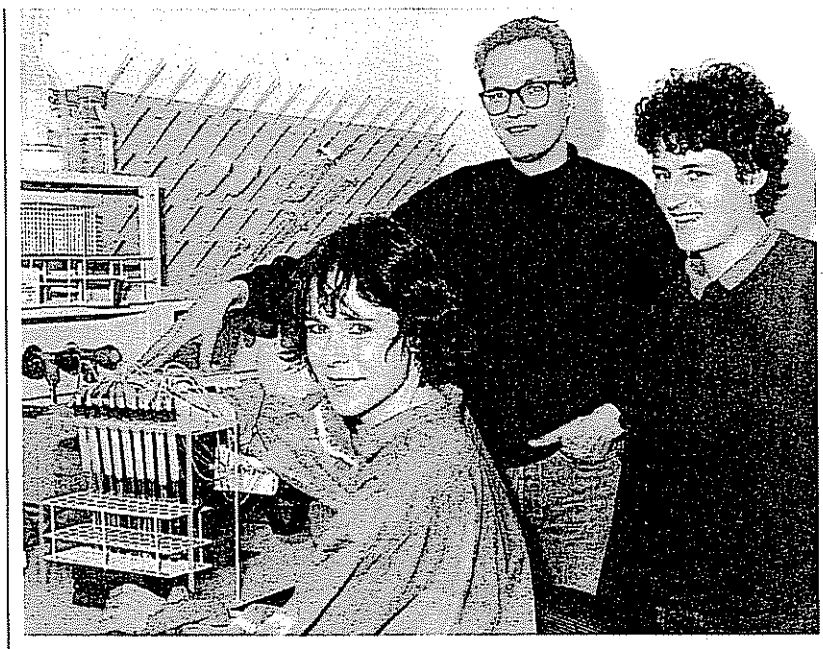
[3] M.J.-F. Suter, R.M. Caprioli, J. Am.Soc. Mass Spectrom., 3 (1992) 198–206. sowie M.J.-F. Suter et al., Techniques in Protein Chemistry III, Ed. R.H. Angeletti, Academic Press Inc., 1992, 447–55.

Zwei neue Forschungsgruppen an der Abteilung Mikrobiologie:

Oberflächengruppe

Bakterien stellt man sich landläufig als Kleinstlebewesen vor, die ebenso emsig wie zielstrebig in einer Flüssigkeit umherschwimmen. In natürlichen Systemen trifft dieses Bild jedoch nur auf einen kleinen Teil der Populationen zu, denn Böden und Sedimente, aber auch Gewässer, welche häufig reich an Partikeln sind, weisen eine Vielfalt von Grenzflächen zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase auf, zu denen sich Bakterien besonders hingezogen fühlen. Mit Wechselwirkungen zwischen Bakterien und diesen Phasengrenzen beschäftigt sich die seit dem vergangenen Sommer bestehende «Oberflächengruppe» innerhalb der Mikrobiologie.

Die bakterielle Adhäsion an Oberflächen (biologische oder unbelebte) initiiert die Bildung sogenannter Biofilme, komplexer immobilisierter Lebensgemeinschaften aus verschiedenartigen Mikroorganismen, die in eine Matrix aus ausgeschiedenen Polymeren eingebettet leben. Diese Lebensweise hat offensichtlich Vorteile für Bakterien, denn in der Natur tragen Biofilme den überwiegenden Anteil zur Mikroflora bei. Nachteile der Biofilmbildung ergeben sich jedoch für den Menschen, wenn es auch den meisten morgens nicht bewusst wird, dass sie sich beim Zähneputzen einen über Nacht gewachsenen Biofilm entfernen. Der mikrobielle Bewuchs medizinischer Implantate ist ebenso bedenklich wie die bakterielle Besiedelung der Innenwände von Trinkwasserleitungen. Aber solche bakterielle Adhäsion liesse sich umweltbiotech-



Anke Schäfer, Hauke Harms und Barbara Jucker (von links nach rechts) bei der Durchführung eines Säulenversuchs zum Transport von Bakterien durch poröses Medium

Hauke Harms studierte an der Universität Hamburg Biologie mit den Schwerpunkten Mikrobiologie, Biochemie und Botanik. In seiner Doktorarbeit, die unter der Anleitung von Prof. P. Fortnagel und Prof. W. Francke entstand, behandelte er den bakteriellen Abbau dioxinartiger Verbindungen. Anschliessend ging es ein Jahr lang um den «kalten» Abbau von Explosivstoffen. Dann untersuchte er zwei Jahre lang als «Fellow» der EERO (European Environmental Research Organization) die Aktivität schadstoffabbauender Mikroorganismen in Bodenmodellsystemen an der Landwirtschaftlichen Universität in Wageningen (Niederlande).

nologisch nutzen: so wird eine gezielte Immobilisierung spezialisierter schadstoffabbauender Bakterien am Ort der Kontamination von Böden oder Grundwasserleitern angestrebt. Generell erfordert die Übertragung der mit bakteriellen Flüssigkulturen erzielten Ergebnisse auf natürliche Systeme die Berücksichtigung bakterieller Adhäsion.

Wechselwirkungen auf molekularer Ebene zwischen Bakterien und Oberflächen untersucht *Barbara Jukker* in ihrer Doktorarbeit. Ihr Ziel ist die Identifizierung der an der bakteriellen Adhäsion beteiligten Kräfte Dazu analysiert sie momentan die chemische Zusammensetzung der Bakterienoberflächen. Infrarotspektroskopie und andere sensitive Messmethoden werden zum Einsatz kommen, um die beim Adhäsionsvorgang entstehenden Bindungen zwischen bakteriellen Oberflächenpolymeren und festen Oberflächen zu identifizieren.

Ziel der Doktorarbeit von *Anke Schäfer* ist es, den Einfluss von Bakterien auf den Schadstofftransport im ungesättigten (dreiphasigen) Boden zu studieren. Im Augenblick befasst sie sich mit dem Phänomen der Akkumulation von Bakterien an der Wasser/Luft Grenzfläche.

Geleitet wird die Gruppe von *Hauke Harms*, der sich mit Oberflächeneinflüssen auf die bakterielle Aktivität, z.B. der Fähigkeit zum Schadstoffabbau, beschäftigt. Dabei setzt er Bakterien ein, die dioxinartigen Verbindungen als Wachstumssubstrate nutzen und untersucht ihre Abbauleistung in Bodenmodellsystemen, das sind beispielsweise mit Glas, Teflon oder Sand gefüllte Säulen.

Hauke Harms

Gruppe Molekulare Ökotoxikologie

Organismen besitzen eine Anpassungsfähigkeit, die es ihnen erlaubt, unter ständig wechselnden Bedingungen zu wachsen, wie z.B. Schwankungen der Temperatur, des pH, der Salzkonzentrationen, der Lichtintensität oder der Verfügbarkeit von Nahrung. Optimale Stoffwechselaktivität erfordert gleichbleibende Bedingungen im Zellinnern (Homöostase). Zur Aufrechterhaltung der Homöostase besitzen Zellen daher komplexe Regelkreise, die Veränderungen in der Umgebung wahrnehmen oder Nährstoffe erkennen und diese äusseren Signale so übersetzen, dass sie als molekulare Signale durch die Zelle genutzt werden können. Letztlich führen diese Signale zu fein abgestimmten spezifischen Reaktionen des Zellstoffwechsels, so dass der Organismus in der veränderten Umgebung zurechtkommt.

Eine ständige Herausforderung für Organismen sind nicht nur sich ändernde natürliche Faktoren, sondern auch die verschiedensten toxischen Verbindungen. In gewissen Grenzen werden Organismen auch mit diesen Anfechtungen fertig und können ihre Zellhomöostase erhalten, wenn auch die Mechanismen vielfach unbekannt sind. Ist die Anpassungsfähigkeit der Organismen aus welchen Gründen auch immer erschöpft, oder sind die Konzentrationen der Gifte zu hoch, können irreversible Schädigungen der Zellen auftreten, die sich in Störungen des Stoffwechsels äussern und somit zum Zelltod führen können. Eine derartige Vergiftung von Zellen beeinträchtigt sowohl den einzelnen Organismus als auch die Population und damit letztlich das ganze Ökosystem.

Ziel der seit Januar 1994 bestehenden Forschungsgruppe «Molekulare Ökotoxikologie» ist es, Wechselwirkungen zwischen toxischen Verbindungen und Organismen auf molekularer Ebene zu verstehen. Ein Schwerpunkt wird die Untersuchung des Einflusses toxischer Verbindungen auf die *Anpassungsfähigkeit* von Organismen sein. In einem anderen Schwerpunkt soll dagegen das *Abwehrsystem* von Organismen, die toxischen Verbindungen ausgesetzt sind, untersucht werden.

Im Moment werden Grünalgen als Modellorganismen eingesetzt, um den Einfluss erhöhter Konzentrationen von Radikalen in der Zelle und ihrer Umgebung zu studieren. Solche Radikale entstehen bei chemischen Reaktionen in der Umwelt oder werden von Algen gebildet, wenn diese in Kontakt mit toxischen Verbindungen wie Schwermetallen, Nitroaromaten oder Herbiziden kommen oder mit UV bestrahlt werden.

Rik I. L. Eggen

Rik I. L. Eggen promovierte 1989 in der Abteilung Molekularbiologie an der Landwirtschaftlichen Universität Wageningen, Niederlande (Prof Dr. A. van Kammen, Prof. Dr. R. W. Goldbach) als Agrarwissenschaftler mit Untersuchungen über die Replikation von Pflanzenviren.
Von 1989 bis 1994 war er, zunächst als Postdoc und später als Dozent, in der Gruppe «Bakterielle Genetik» von Prof. Dr. W. M. de Vos an der Abteilung Mikrobiologie derselben Universität (Leitung: Prof. Dr. A. J. B. Zehnder) tätig. Während dieser Zeit befasste er sich mit Enzymen methanogener Bakterien und deren Regulation sowie Anpassungsmechanismen von Mikroorganismen, die bei 100 °C leben.

Abteilung Chemie:

Molekulare Grenzflächenchemie

Ziel der molekularen Oberflächenchemie ist das Verständnis von Oberflächenstrukturen und -Reaktionen auf molekularer und atomarer Ebene. Erst mit einem solch detaillierten Verständnis können Beziehungen zwischen Strukturen und Reaktivitäten hergestellt und Modelle entwickelt werden, die der Komplexität unserer Umwelt Rechnung tragen. Oberflächenreaktionen spielen sich in allen Kompartimenten der aquatischen Umwelt ab: in Sedimenten, Oberflächengewässern und in atmosphärischem Wasser. Einige Beispiele sind: Adsorption/Desorption und Transport von Schwermetallen und organischen Schadstoffen, Freisetzung und Zurückhaltung von Schadstoffen bei der Auflösung und Bildung von Mineralien, chemische und photochemische Transformationen, Bildung von reaktiven Sauerstoff Spezies, Adhäsion von Bakterien auf Oberflächen und Modifikation von Oberflächen durch Bakterien (Beispiel: Sulfat- und Eisen-reduzierende Bakterien) und zahlreiche Reaktionen auf biologischen Oberflächen.

Bisher durchgeführte Untersuchungen an der EAWAG

Das Interesse an molekularer Oberflächenchemie hat an der EAWAG Tra dition. Während der letzten Jahre wurde es möglich, mit spektroskopischen und anderen Methoden Oberflächenstrukturen direkt zu untersuchen. Hier gilt das Interesse vor allem Methoden, die in Gegenwart von Luft und Wasser (Umweltbedingungen) arbeiten. Mit der Forschungsgruppe von Prof. A. Schweiger (ETH Zürich) wurden magnetische Resonanzmethoden zur Aufklärung der Oberflächenstruktur von adsorbierten Schwermetallen (Cu, Cr) [1] eingesetzt. In Zusammenarbeit mit der Forschungsgruppe von Dr. A. Manceau (Université de Paris) wird EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy) zur Strukturaufklärung z.B. von Mangan-(hydr)oxiden eingesetzt [2]. Seit etwa vier Jahren verfügt die EAWAG über ein Rastertunnel- und Rasterkraftmikroskop (*RTM/RKM*, siehe Bericht von C. Eggleston in dieser Ausgabe ab S. 6) und über ein Fourier Transform Infrarot Gerät (*FTIR*).

Realisationen und laufende Entwicklungen

Mein gegenwärtiges Hauptinteresse gilt der weiteren Anwendung und Entwicklung von FTIR und RTM/RKM. Diese Methoden sind gewissermassen komplementär, indem FTIR zur Untersuchung von mehratomigen Oberflächenadsorbaten und RTM/RKM zur Untersuchung von atomaren und topographischen Oberflächenstrukturen geeignet ist. Nachfolgend möchte ich diese zwei Methoden und die laufenden Projekte kurz beschreiben.

FTIR misst Molekülschwingungen, die Aussagen über die Art und Struktur von Oberflächenadsorbaten erlauben. Im Laufe des letzten Jahres habe ich eine Methode entwickelt, mit der unter Verwendung von beschichteten ATR-Elementen (ATR=Abgeschwächte Total-Reflektion) Oberflächenspektren als Funktion von Lösungsvariablen gemessen werden können. Auf diese Weise können wir mit dem FTIR z.B. Adsorptionsisothermen gekoppelt mit spektraler (struktureller) Information messen. Mit Multikomponenten-Analysen haben wir gezeigt, dass Oxalat auf TiO_2 je nach pH-Wert und Konzentration der Lösung verschiedene Oberflächenkomplexe bildet [3]. Ebenfalls können wir mittels FTIR Festphasenumwandlungen direkt in wässeriger Umgebung verfolgen. Im Rahmen des Schwerpunktprojektes sollen solche Untersuchungen auf die Adsorption und Interkalation von organischen Verbindungen und Metallen auf Tonmineralien und zur Charakterisierung von Sedimenten herangezogen werden. Mit Forschungsgruppen der Mikrobiologie untersuchen wir die Haftung von Bakterien auf festen Oberflächen mittels ATR-IR.

RTM/RKM: Die RTM/RKM Methoden wurden durch C. Eggleston an der EAWAG eingeführt und werden von mir und allfälligen MitarbeiterInnen weitergeführt werden [4]. Mit RTM/RKM können Oberflächenveränderungen während chemischen und photochemischen Reaktionen verfolgt werden: z.B. Umstrukturierung von Eisenoxid-Oberflächen während der katalytischen Oxidation von organischen Stoffen, oder die Bildung von Cr(III) Phasen durch Reduktion von Cr(VI) auf Oberflächen. Diese Reaktionen sind wichtig für die Umwandlung von Mineralien, verbunden mit der Adsorption oder Freisetzung von Schwermetallen und organischen Schadstoffen. Ein weiteres Ziel ist die Abbildung von durch Mikroorganismen veränderten Oberflächen und von biologischen Oberflächen.

Laufende Projekte

- *In situ* FTIR-Messungen von photochemischen Oberflächenreaktionen. Photochemischer Abbau von organischen Stoffen auf Titan- und Eisenoxiden.
- Kombination von quantitativen Oberflächenkomplexierungs-Modellen mit FTIR-Spektren, unter Einbezug der Oberflächenladung.
- Umwandlung von Festphasen bei der photokatalytischen Oxidation von organischen Stoffen an Eisenoxidoberflächen mit RSM/RKM und FTIR (mit C. Eggleston).
- Reduktive Auflösung von Manganoxiden in Gegenwart von Oxalat, Eisen(II) undLicht (mit B. Sulzberger, H.U. Laubscher und E. Shtamm).
- Adhäsion von Bakterien an festen Oberflächen, gemessen mit FTIR: mögliche Aussagen über strukturelle Wechselwirkungen (mit B. Jukker, H. Harms und A. Zehnder).
- Quantenmechanische Rechnungen zur Interpretation von IR-Spektren (mit Prof. G. Calzaferri, Universität Bern)..

Längerfristige Pläne und Ziele

Ein molekulares Verständnis von Oberflächenreaktionen in der Umwelt

und Umwelttechnologie wird eine Kombination von verschiedenen Methoden und ihre konsequente und sorgfältige Anwendung erfordern. In Zusammenarbeit mit anderen EAWAG- und externen Gruppen werden wir neue chemische und physikalische Methoden kontinuierlich evaluieren und auf umweltchemische Fragestellungen anwenden. Für das Studium von schnellen Reaktionsschritten auf Oberflächen erwägen wir die Anschaffung einer zeitauflösenden spektroskopischen Anlage an der EAWAG.

Langfristiges Ziel ist ein detailliertes Verständnis der Wechselwirkungen von natürlichen und anthropogenen Stoffen mit mineralischen und biologischen Oberflächen. Damit wollen wir die Stoffkreisläufe und das Schicksal von Stoffen in der Atmosphäre, in Gewässern und in Sedimenten besser verstehen. Risiken, wie sie z.B. von Altlasten ausgehen, sollen verlässlich abgeschätzt werden können. Ein molekulares Verständnis von Oberflächenreaktionen erlaubt auch die gezielte Entwicklung und Optimierung von Verfahren für die chemische und photochemische Aufbereitung von Trinkwasser, die Behandlung von belasteten Abwässern und die Sanierung von kontaminierten Böden. Zur Beurteilung von Kontaminationsrisiken und von Sanierungsmassnahmen benötigen wir ein detailliertes und ganzheitliches Verständnis von natürlichen und anthropogenen Kreisläufen, in denen Oberflächenreaktionen zweifellos eine entscheidende Rolle spielen.

Stephan Hug

[1] Aspects of the Molecular Structure in Surface Complexes; Spectroscopic Investigations. H. Motschi in Aquatic Surface Chemistry, W. Stumm, Ed., Wiley Interscience, New York, 19987.

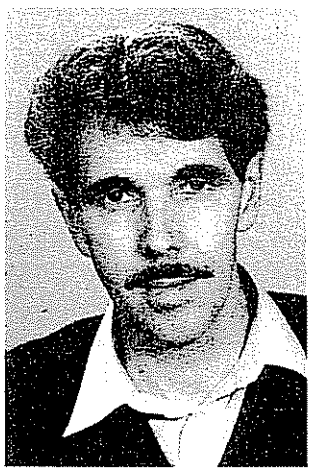
[2] Reaction products of manganese oxidation at the sediment-water interface. B. Wehrli, G. Friedl and A. Manceau, in Aquatic Chemistry, C.P. Huang et al., eds, ACS Advances in Chemisty, 1993.

[3] Quantitatve in Situ ATR-FTIR Measurements of Surface Adsorbates in Aqueous Systems as a Function of Solution Parameters: Multiple forms of Oxalate Complexes are formed on Anatase. S.J. Hug and B. Sulzberger, submitted to Langmuir.

[4] Raster-Tunnel und Raster-Kraft Mikroskopie. C. M. Eggleston and S.J. Hug, in Physikalisch-Chemische Untersuchungsmethoden in den Geowissenschaften. Springer-Verlag. (1993), in press.

Stephan Hug erhielt ein Ph.D. in physikalischer Chemie an der Universität von Kalifornien in Santa Cruz. Dort hat er mit nanosekunden-aufgelöster Laser-Spektroskopie natürliche und künstliche visuelle Pigmente, sowie angeregte Zustände von Polyenen und Polyen-Kationen untersucht Ein besonderes Interesse galt der kinetischen Auswertung von zeitaufgelösten spektralen Daten. Von 1990–92 war er Postdoc des Schweizerischen Nationalfonds an der Stanford University. Dort untersuchte er Elektronentransferübergange in Porphyrinen und Übergangsmetallkomplexen mit Stark-Spektroskopie (elektrisch Feld modulierte Spektroskopie). Seit Frühling 1992 arbeitet er an der Chemieabteilung der EAWAG.

Abschied von Paul Schlup



Am 12. Juli 1994 verschied unser Fotograf, mitten aus seinem arbeitsreichen Leben heraus, an den Folgen eines Herzinfarktes, im Alter von 53 Jahren.

1966 trat Paul Schlup in die noch kleinere und auf mehrere Gebäude verteilte EAWAG ein. Obwohl gelernter Fotograf wirkte er anfänglich fast mehr als Zeichner. Für die fotografischen Arbeiten stand ihm in der alten Villa an der Physikstrasse in Zürich auch nur eine kleine, abgeschrägte Dunkelkammer zur Verfügung. Doch vermochte die Einfachheit der Ausrüstung die Qualität seiner Arbeit in keiner Weise zu beinträchtigen. Mit dem Umzug unserer Anstalt dann nach Dübendorf, im April 1970, bekam auch der Fotodienst zwei Dunkelkammern, ein kleines Atelier und eine moderne Reproanlage.

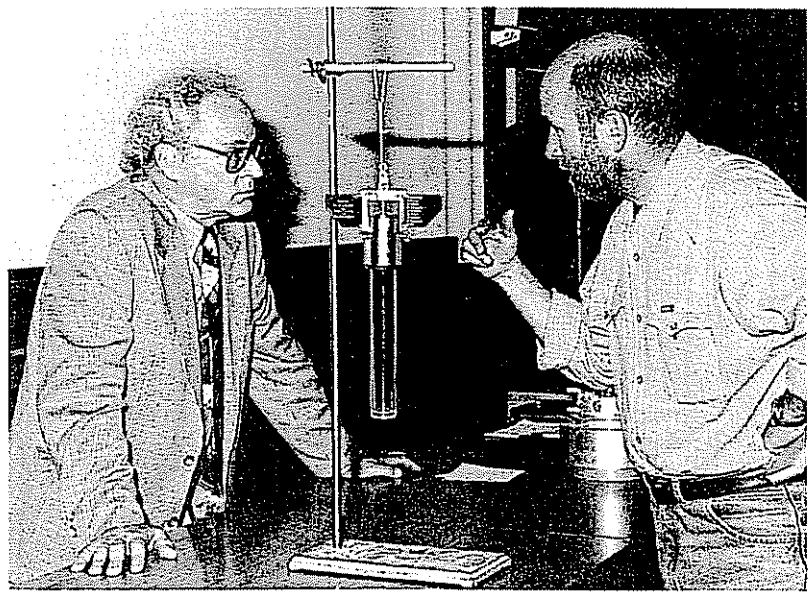
Alle, die Paul Schlups Dienste in Anspruch nahmen, waren immer wieder beeindruckt, sowohl von der Exaktheit der ausgeführten Arbeit, wie auch von seinem freundlichen Wesen und seiner Bereitschaft, selbst kurzfristige Termine noch berücksichtigen zu können. Und was er zugesagt hatte, das hielt er stets ein. Nicht einmal Krankheit konnte ihn an der Beendigung seiner versprochenen Arbeit hindern. Erst der Tod hat seinem ausgeprägten Pflichtbewusstsein ein viel zu frühes Ende gesetzt.

Mit Paul verlieren wir einen einfühlsamen Arbeitskollegen, der für kleine und grosse Nöte immer ein offenes Herz hatte und allen gerne mit Rat und Tat geholfen hat. Auch wenn seine ethische Grundhaltung von einem religiösen Ernst gegenüber Leben und Tod geprägt war, so konnte ihn dieser nicht hindern, auch ausgesprochen schalkhaft und fröhlich zu sein. Doch waren seine, vor allem in früheren Jahren oft ausgeheckten, kleinen Späss e eben auch von einer menschlichen Wärme geprägt.

Mit Paul haben wir einen hilfsbereiten Arbeitskollegen und Freund verloren, den man nicht vergessen kann, sondern sich seiner oft und mit Wehmut erinnern wird. Wir danken Dir für Dein Wirken.

Heinz Bachmann

Prof. Dr. H. Ambühl tritt in den Ruhestand

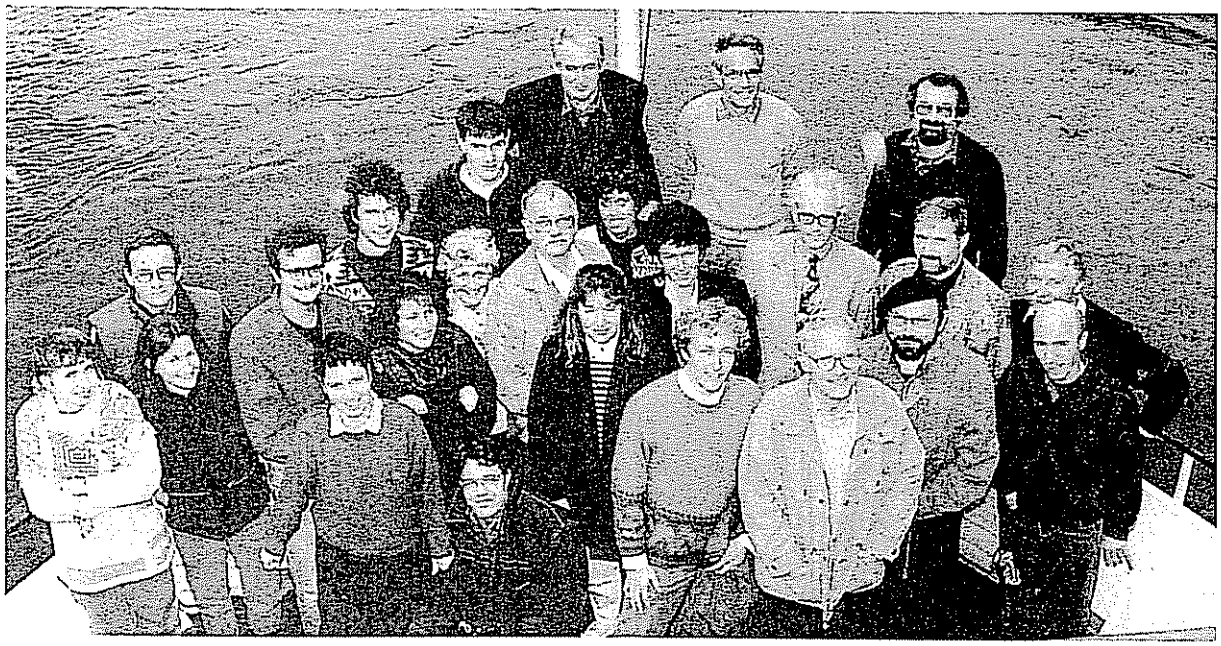


Am 25. Mai 1994 verabschiedete sich Herr Prof. H. Ambühl mit einer Vorlesung zur aktuellen Sedimentforschung der EAWAG und der ETH. Die überaus zahlreich erschienenen MitarbeiterInnen und Mitarbeiter der EAWAG und ehemalige Kolleginnen und Kollegen dankten mit langem Applaus für den großen Einsatz, den Heinz Ambühl in seiner Doppelfunktion als Leiter der limnologischen Abteilung an der EAWAG und als Lehrstuhlinhaber an der ETH erbracht hat. Sein Wirken hat die limnologische Forschung in der Schweiz und insbesondere das Hochschulfach Limnologie an der ETH entscheidend geprägt und verdient es, entsprechend gewürdigt zu werden.

Heinz Ambühl besuchte die Schulen in Aarau (Gemeinde-, Bezirks- und Kantonsschule). An der Kantonsschule Aarau hatte er mit Prof. Paul Steinmann einen Pädagogen, der es verstand, seine Schüler für Belange der Natur zu begeistern. Die Arbeiten Steinmanns über Felchen und die Tierwelt der Gebirgsbäche inspirierten Heinz Ambühl nicht nur zum Biologiestudium an der ETH, sondern auch zu eigenen Forschungen auf diesem Gebiet. Aus der Schule Steinmann stammen neben H. Ambühl eine ganze Reihe namhafter Gewässerökologen. Unter Professor Otto Jaag begann er seine Dissertation «Die Bedeutung der Strömung als ökologischer Faktor» an der ETH. In der spärlichen Freizeit, die ihm als damaligem Gewässerbiologen des Kantons Aargau blieb, beendete er seine Doktorarbeit, welche 1959 mit der selten verliehenen silbernen Medaille der ETH ausgezeichnet wurde. Als kantonaler Gewässerbiologe in einer Zeit, als die Gewässerschutzmassnahmen noch in den Kinderschuhen steckten, erkannte er die Bedeutung der praxisnahen Forschung. Die Sicherstellung von wissenschaftlichen Proben und eine exakte Analytik bei Verschmutzungen und Fischsterben hatten bei ihm Priorität. Die Analyse von Seewasser mit oftmals geringsten Nährstoffgehalten erforderten eine Präzision, die zu Beginn der Sechzigerjahre noch nicht erhältlich war. Statt diesen Umstand zu beklagen, hat er sich hingesetzt und eigene Methoden bzw. Geräte entwickelt und zur Praxisreife getrieben. Dabei kamen ihm (und uns) auch seine zahlreichen handwerklichen Fähigkeiten und sein großes Allgemeinwissen zugute. Die Optimierung der Mess- und Probenahmetechnik ist bis heute seine Domäne geblieben. Seine Ideen hat er während der Semesterferien bis zu werkstattreifen Plänen konkretisiert – seine eigene Art, «Ferienpläne» zu gestalten. In neuerer Zeit widmete er sich insbesondere der Entnahme ungestörter Frisch-Sedimentproben in Seen und deren unmittelbarer Aufbereitung.

Bild oben: Prof. Heinz Ambühl (links) im Gespräch mit Dr. Mike Sturm.

Auch als er 1960 als Abteilungsleiter (Abt. Hydrobiologie/ Limnologie) an die EAWAG/ ETH berufen wurde, hatte er stets ein offenes Ohr für die Belange der Praxis. Viele der von ihm geleiteten Diplomarbeiten oder Dissertationen basierten auf Fragestellungen des praktischen Gewässerschutzes. Auch infrastrukturelle Aufgaben, wie der Bau bzw. Ausbau der EAWAG in Dübendorf und Kastanienbaum, wurden maßgeblich von Heinz Ambühl koordiniert. Unter Professor Dr. O. Jaag übernahm er mehr und mehr Lehrverpflichtungen an der ETH. Im Oktober 1972 wurde er zum a.o. Professor für Hydrobiologie gewählt. Der engagierte Unterricht an der ETH, welcher mit aktuellen Beispielen aus der limnischen Forschung stets auf dem neuesten Stand gehalten wurde, hatte uneingeschränkte Priorität und verfehlte seine Wirkung auf die Studentenschaft nicht. Immer häufiger meldeten sich Studenten und Studentinnen zum Abschluß in Hydrobiologie bei Prof. H. Ambühl. Während in den sechziger Jahren noch eine bis zwei Diplomarbeiten pro Jahr durchgeführt wurden, hat sich diese Zahl mittlerweilen auf acht bis zehn pro Jahr erhöht. Auch die Zahl der Doktorarbeiten, die Prof. H. Ambühl als «Doktorvater» begleitete, ist mit 35 außerordentlich hoch. Die enorme Doppelbelastung als Abteilungsleiter und ETH-Professor forderte ihre Opfer und zehrte schliesslich auch an seiner Gesundheit. Von seinen vielseitigen Begabungen und umfassenden Kenntnissen in der limnologischen Forschung konnten seine Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern in hohem Masse profitieren. Die wenigen Ferientage, die er sich gönnte und ungezählte Wochenenden hat er zum Studium der Literatur verwendet und daraus an die zwanzigtausend Publikationen nach Keywords und Autor in einer eigenen, übersichtlichen Literaturdokumentation verarbeitet. Dieser Literaturnachweis und die reiche Erfahrung, die



Abschiedsfest der limnologischen Abteilung auf dem Schiff mit (vlnr):

vorderste Reihe: Christine Heller, Barbara Känel, Elisabeth Meyer. (Abteilungsleiterin a.i.), Alexander Imhof, Heinrich Eisenmann, Bruno Ribi, Urs Uehlinger, Daniel Steiner.
2. Reihe: Andreas Frutiger, Markus Naegeli, Ursina Hartmann, Doris Hohmann, Christa Jolidon, Heinz Ambühl, Hans Ruedi Bürgi, Robert Berger.
3. Reihe: Günther Frauenlob, Sieglinde Gäbel, Heinrich Bührer, Ursula Tobler.
zuhinterst: Rainer Zah, Fred Stössel, Heinz Bachmann, Peter Bossard.
Auf dem Bild fehlen: Beat Akeret, Nicole Augustin, Eva Bankay, Renata Behra, Marianne Bosli, Tine Bratrich, Peter Burgherr, Giulio Genoni, Urs Holliger, Hansueli Hurter, Richard Illi, Harry Keel, Xi Ma, Christoph Matthäi, Gabriella Meier, Silke Meyns, Thomas Moos, Monika Pfunder, Wolfgang Riss, Eva Tania Schellenberg, der Fotograf Paul Schlup†, Gaby Schweizer, Diana Soldo, Robert Spengler, Frank Sunder, Mauro Veronesi, Bettina Wagner, Marianne Walker.

H. Ambühl als Redaktor der «Schweizerischen Zeitschrift für Hydrologie» (heute «Aquatic Sciences») mitbrachte, hat die Präsentation und den wissenschaftlichen Gehalt vieler Dissertationen gesteigert. Eingereichte Manuskripte kamen üblicherweise mit zahlreichen ergänzenden Randbemerkungen und hilfreichen Korrekturen zurück.

Für voreilige Schlüsse und unsorgfältig recherchierte Arbeiten sowie für emotional gefärbte Mitteilungen in den Medien hatte er vernichtende Kommentare übrig, die in starkem Kontrast zu seiner sonst ausgesprochen konzilianten Art standen. Wenn er sich selbst mit sachlichen Themen an die Öffentlichkeit wandte, wußte er seine Anliegen verständlich zu formulieren, ohne Abstriche an der wissenschaftlichen Qualität zu machen.

Wissenschaftliche Erkenntnisse sind auf der Ebene der Ökosysteme nicht anhand ein- oder zweijähriger Untersuchungen zu gewinnen. Änderungen vollziehen sich in der Natur meist sehr langsam. Gesicherte Aussagen lassen sich daher nur mit langjährigen, seriös erhobenen Datenreihen machen. Unter H. Ambühls Abteilungsleitung wurden entlang einer trophischen Skala die Limnologie oligotropher, mesotropher, eutropher und hocheutropher Seen vergleichend untersucht.

Diese limnologischen Langzeitdaten, die neben wenigen anderen Zeitreihen einzigartig sind, eröffnen uns heute ungeahnte Möglichkeiten der Simulation und Prüfung von Hypothesen. Zahlreiche Computermodelle (mit dem quasi anonymen Vermerk «Daten EAWAG») wurden mit diesen Daten gefüttert und geeicht. Sie waren auch Grundlage für die Seemodelle, mit denen man die Wirkung seeinterner Maßnahmen an verschiedenen Mittellandseen simuliert hat.

Wir wünschen Heinz Ambühl alles Gute und hoffen, ihn auch nach seiner Pensionierung als anregenden Diskussionspartner an der EAWAG noch möglichst oft begrüssen zu können.

Hans Rudolf Bürgi

Fortsetzung von Seite 19: Unser Hausbach

Sohle stabilisieren und die Sedimentation feiner Partikel fördern, wird das Problem zusätzlich akzentuiert.

Um die hydraulische Leistungsfähigkeit des Gerinnes zu erhalten, werden die Wasserpflanzen regelmässig gemäht. Untersuchungen in der limnologischen Abteilung [1,2] haben ergeben, dass sich der Pflanzenbestand innert weniger Wochen wieder erholt und dass durch das Mähen zudem selektiv schnellwüchsige Pflanzen gefördert werden.

Als Referenz für eine Renaturierung kann ein frei fliessender Wiesenbach dienen. Dieser wäre beidseitig von Büschen und Bäumen gesäumt und hätte – zumindest innerhalb des vorgegebenen Raumes – die Möglichkeit frei zu mäandrieren und dabei seine Sohle von Zeit zu Zeit umzulagern. Mit einer derartigen Umgestaltung des Chriesbach könnte auch die Verkrautung eingedämmt werden, denn die Hauptursache dafür liegt nicht etwa am hohen Nährstoffangebot, wie oft angenommen wird, sondern am übermässigen Licht (keine Beschattung) und am fehlenden Geschiebetrieb.

Diana Hornung

Diplomarbeiten 1993:
[1] Tania Schellenberg: «Ökologische Beurteilung und Renaturierungsmöglichkeiten des Chriesbaches»
[2] Sandra Hocevar: « Ökologische Bedeutung der Makrophyten im Chriesbach»

Separatdrucke können bei der Bibliothek EAWAG bestellt werden

EAWAG-Publikationen

Korrigenda

1702 **Müller, R.**: Trophic State and its Implications for Natural Reproduction of Salmonid Fish. Hydrobiologia 243/244, 261–268 (1992).

1800 **David, M.**: Estimation of the Yields of Tropospheric Degradation Products of Hydrochlorofluorocarbons (HCFCs) and Hydrofluorocarbons (HFCs). EAWAG, Dübendorf, 1993. 31 pp.

1810 **Hart, K.M., Tremp, J., Molnar, E., Giger, W.**: The Occurrence and the Fate of Organic Pollutants in the Atmosphere. Water Air & Soil Poll. 68, 91–112 (1993).

Neue Publikationen

1815 **Dönni, W.**: Verteilungsdynamik der Fische in einer Staustufe des Hochrheins mit besonderer Berücksichtigung der Ökologie des Aals (*Anguilla anguilla* L.). Diss. ETHZ Nr. 10287, Zürich 1993.

1816 **Zeh, M.**: Reproduktion und Bewegungen einiger ausgewählter Fischarten in einer Staustufe des Hochrheins. Diss. Nr. 10288, Zürich 1993.

1817 **Siegenthaler, C., Huggenberger, P.**: Pleistocene Rhine Gravel: Deposits of a Braided River System with Dominant Pool Preservation. In: «Braided Rivers», J.L. Best, C.S. Bristow (Eds.). Geol. Soc. Special Publ. 75, London 1993, pp. 147–162.

1818 **Huggenberger, P.**: Radar Facies: Recognition of Facies Patterns and Heterogeneities Within Pleistocene Rhine Gravels, NE Switzerland. In: «Braided Rivers», J.L. Best, C.S. Bristow, C.S. (Eds.). Geol. Soc., Special Publ. 75, London 1993, pp. 163–176.

1819 **Deng, Y., Stumm, W.**: Reactivity of Aquatic Iron(III) Oxyhydroxides – Implications for Redox Cycling of Iron in Natural Waters. Appl. Geochemistry *9*, 23–26 (1994).

1820 **Boller, M.**: Die Grundprinzipien der Filtration. Italienisch-Französisch-Schweizerische Fachtagung Turin, 9.–11.9.1993. Centro Congressi Unione Industriale, Torino 1993, S. 19–44.

1821 **Cirpka, O., Reichert, P., Wanner, O., Müller, S.R., Schwarzenbach, R.P.**: Gas Exchange at River Cascades: Field Experiments and Model Calculations. Environ. Sci. & Technol. *27*, 2086–2097 (1993).

1822 **Jenal-Wanner, U., Egli, T.**: Anaerobic Degradation of Nitrilotriacetate (NTA) in a Denitrifying Bacterium: Purification and Characterization of the NTA Dehydrogenase-Nitrite Reductase Enzyme Complex. Appl. Environ. Microbiol. *59*, 3350–3359 (1993).

1823 **Bendinger, B., Rijnaarts, H.H.M., Altendorf, K., Zehnder, A.J.B.**: Physicochemical Cell Surface and Adhesive Properties of Coryneform Bacteria Related to the Presence and Chain Length of Micolic Acids. Appl. Environ. Microbiol. *59*, 3973–3977. (1993)

1824 **Bouwer, E. J., Zehnder, A. J. B.**: Bioremediation of Organic Compounds – Putting Microbial Metabolism to Work. TIBTECH *11*, 360–367 (1993)

1825 **Bundi, U., Leu, D.**: Stickstoffhaushalt in der Schweiz: Konsequenzen für Gewässerschutz und Umweltentwicklung. Bericht der Eidg. Gewässerschutzkommission. Schriftenreihe Umwelt, Nr. 209, Bern, 1993. 74 S.

1826 **Eggleston, C.M., Stumm, W.**: Scanning Tunneling Microscopy of Cr(III) Chemisorbed on α-Fe_2O_3 (001) Surfaces from Aqueous Solution: Direct Observation of Surface Mobility and Clustering. Geochim. Cosmochim. Acta *57*, 4843–4850 (1993).

1827 **Jannasch, W.H., Egli, T.**: Microbial Growth Kinetics : A Historical Perspective. Antonie van Leeuwenhoek *63*, 213–224 (1993).

1828 **Egli, T., Lendenmann, U., Snozzi, M.**: Kinetics of Microbial Growth With Mixtures of Carbon Sources. Antonie van Leeuwenhoek *63*, 289–298 (1993).

1829 **Bondietti, G., Sinniger, J., Stumm, W.**: The Reactivity of Fe(III)(hydr)oxides: Effects of Ligands in Inhibiting the Dissolution. Colloids & Surfaces A: Physicochem. & Engng. Aspects *79*, 157–167 (1993).

1830 **Kappeler, J., Gujer, W.**: Verification and Applications of a Mathematical Model for «Aerobic Bulking». Water Res. *28*, 311–322 (1994).

1831 **Eggleston, C.M.**: Direct Scanning Tunneling Microscope (STM) Observation of Cr(III) Complexes on Hematite (001) Surfaces. Aquatic Sci. *55*, 240–249 (1993).

1832 **Jaeger, C.C.**: The Cultural Evolution of Rational Choice. Int. Sociology *8*, 497–503 (1993).

1833 **Kappeler, J., Gujer, W.**: Development of a Mathematical Model for «Aerobic Bulking». Water Res. *28*, 303–310 (1994).

1834 **Barry, R.C., Schnoor, J.L., Sulzberger, B., Sigg, L., Stumm, W.**: Iron Oxidation Kinetics in an Acidic Alpine Lake. Water Res. *28*, 323–333 (1994).

1835 **Frutiger, A., Schib, J.-L.**: Limitations of FST Hemispheres in Lotic Benthos Research. Freshwater Biology *30*, 463–474 (1993).

1836 **Frutiger, A.**: Reply to Statzner. Freshwater Biology *30*, 485–486 (1993).

1837 **Münnich, M.**: On the Influence of Bottom Topography on the Vertical Structure of Internal Seiches. Diss. ETHZ Nr. 10434, Zürich 1993.

1838 **Hoigné, J., Zuo, Y., Nowell, L.**: Photochemical Reactions in Atmospheric Waters: Role of Dissolved Iron Species. In: «Aquatic and Surface Photochemistry», G.R. Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby (Eds.). Lewis Publ. Boca Raton, 1994. pp. 75–84.

1839 **Bürgi, H.R.**: Das Plankton – bizarre, schwebende Wasserlebewesen. In: «Sempachersee». Mitt. Naturforsch. Ges. Luzern *33*, 105–121 (1993).

1840 **Stumm, W.**: From Surface Acidity to Surface Reactivity; Inhibition of Oxide Dissolution. Aquatic Sci. *55*/4, 273–280 (1993).

1841 **Akeret, B.**: Ein neuer Fundort von *Aldrovanda vesiculosa* L. in der Nordschweiz und einige Bemerkungen zu *Stratiotes aloides*, L. Bot. Helv. *103*, 193–199 (1993).

1842 **Xue, H., Sigg, L.**: Free Cupric Ion Concentration and Cu(II) Speciation in a Eutrophic Lake. Limnol. Oceanogr. *38*, 1200–1213 (1993).

1843 **Xue, H., Sigg, L.**: Zinc Speciation in Lake Waters and its Determination by Ligand Exchange With EDTA and Differential Pulse

Anodic Stripping Voltammetry. Anal. Chim. Acta *284*, 505–515 (1994).

1844 **Breedveld, M.W., Ludovicus C.D, Zevenhuizen, P.T.M., Zehnder, A.J.B.**: Response of Intracellular Carbohydrates to a NaCl Shock in *Rhizobium leguminosarum* biovar *trifolii* TA-1 and *Rhizobium meliloti* SU-47. J. Gen. Microbiol. *139*, 3157–3163 (1993).

1845 **Kotronarou, A., Sigg, L.**: SO_2 Oxidation in Atmospheric Water: Role of Fe(II) and Effect of Ligands. Environ. Sci. & Technol. *27* (13) 2725–2735 (1993).

1846 **Imboden, D.M.**: The Energy Needs of Today Are the Prejudices of Tomorrow. GAIA *2*, 330–337 (1993).

1847 **Häner, A., Mason, C.A., Hamer, G.**: Aerobic Thermophilic Waste Sludge Biotreatment: Carboxyclic Acid Production and Utilization During Biodegradation of Bacterial Cells Under Oxygen Limitation. Appl. Microbiol. Biotechnol. *40*, 904–909 (1994).

1848 **Häner, A., Mason, C.A., Hamer, G.**: Death and Lysis During Aerobic Thermophilic Sludge Treatment: Characterization of Recalcitrant Products. Water Res. *28*, 863–869 (1994).

1849 **Biesterveld, S., Oude Elferink, S.J. W.H., Zehnder, A.J.B., Stams, A.J.M.**: Xylose and Glucose Utilization by *Bacteroides xylanolyticus* X5-1 Cells Grown in Batch and Continuous Culture. Appl. Environ. Microbiol. *60*, 576–580 (1994).

1850 **Heijman, C.G., Holliger, C., Glaus, M.A., Schwarzenbach, R.P., Zeyer, J.**: Abiotic Reduction of 4-Chloronitrobenzene to 4-Chloroaniline in a Dissimilatory Iron-Reducing Enrichment Culture. Appl. Environ. Microbiol. *59*, 4350–4353 (1993).

1851 **Ochs, M., Cosovic, B., Stumm, W.**: Coordinative and Hydrophobic Interaction of Humic Substances with Hydrophilic Al_2O_3 and Hydrophobic Mercury Surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta *58*, 639–650 (1994).

1852 **Field, J.A., Field, T.M., Poiger, T. Giger, W.**: Determination of Secondary Alkane Sulfonates in Sewage Wastewaters by Solid-Phase Extraction and Injection-Port Derivatization Gas Chromatography/Mass Spectrometry. Environ. Sci. & Technol. *28*, 497–503 (1994).

1853 **Charlet, L., Dise, N., Stumm, W.**: Sulfate Adsorption on a Variable Charge Soil and on Reference Minerals. Agriculture, Ecosystems and Environment *47*, 87–102 (1993).

1854 **Uehlinger, U.**: Sauerstoff in der Glatt: Photosynthese, Respiration und Sauerstoffhaushalt in einem anthropogen stark beeinflussten Mittellandfluss (Glatt, Kt. Zürich). Gas, Wasser, Abwasser *74*, 123–128 (1994).

1855 **Hajdas, I., Ivy, S.D., Beer, J., Bonani, G., Imboden, D., Lotter, A.F., Sturm, M., Suter, M.**: AMS Radiocarbon Dating and Varve Chronology of Lake Soppensee: 6000 to 12000 ^{14}C Years BP. Climate Dynamics, *9*, 107–116 (1993).

1856 **Huggenberger, P., Meier, E., Pugin, A.**: Ground-probing Radar as a Tool for Heterogeneity Estimation in Gravel Deposits: Advances in Data-Processing and Facies Analysis. J. Appl. Geophys. *31*, 171–184 (1994).

1857 **Fent, K., Bucheli, T.D.**: Inhibition of Hepatic Microsomal Monooxygenase System by Organotins in Vitro in Freshwater Fish. Aquat. Toxicol. *28*, 107–126 (1994).

1858 **Peeters, F.**: Horizontale Mischung in Seen. Diss. Nr. 10476. Zürich 1994.

1859 **Urban, N.R.**: Retention of Sulfur in Lake Sediments. In: «Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs», L.A. Baker (Ed.). ACS Advances in Cemistry Series No. 237, Amer. Chem. Soc. 1994, pp. 323–369.

1860 **Kuhn, A., Johnson, A.C., Sigg, L.**: Cycles of Trace Elements in a Lake with a Seasonally Anoxic Hypolimnion. In: «Environmental Chemistry of Lakes and Reservoirs», L.A. Baker (Ed.). ACS Advances in Cemistry Series No. 237, Amer. Chem. Soc. 1994, pp. 473–497.

1861 **Poiger, T., Field, J.A., Field, T.M., Giger, W.**: Determination of Detergent-derived Fluorescent Whitening Agents in Sewage Sludges by Liquid Chromatography. Anal. Methods and Instrumentation *1*, No. 2, 104–113 (1993).

1862 **Ahel, M., Hrsak, D., Giger, W.**: Aerobic Transformation of Short-Chain Alkylphenol Polyethoxylates by Mixed Bacterial Cultures. Arch. Environ. Toxicol. *26*, 540–5488 (1994).

1863 **Hoigné, J.**: Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part I: Minimal Set of Analytical Data. Ozone Sci. & Engng. *16*, 113–120 (1994).

1864 **Hoigné, J., Bader, H.**: Characterization of Water Quality Criteria for Ozonation Processes. Part II: Lifetime of Added Ozone. Ozone Sci. & Engng. *16*, 121–134 (1994).

1865 **Leveau, J.H.J., de Vos, W.M., van der Meer, J.R.**: Analysis of the Binding Site of the LysR-Type Transcriptional Activator TcbR on the *tcbR* and *tcbC* Divergent Promoter Sequences. J. of Bacteriology *176*, 1850–1856 (1994).

1866 **Zuo, Y., Hoigné, J.**: Photochemical Decomposition of Oxalic, Glyoxalic and Pyruvic Acid Catalysed by Iron in Atmospheric Waters. Atmospheric Environ. *28*, 1231–1239 (1994).

1867 **Ahel, M., Giger, W., Koch, M.**: Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – I. Occurrence and Transformation in Sewage Treatment. Water Res. *28*, 1131–1142 (1994).

1868 **Ahel, M., Giger, W., Schaffner, C.**: Behaviour of Alkylphenol Polyethoxylate Surfactants in the Aquatic Environment – II. Occurrence and Transformation in Rivers. Water Res. *28*, 1143–1152 (1994).

1869 **Vojtyla, P., Beer, J., Stavina, P.**: Experimental and Simulated Cosmic Muon Induced Background of a Ge Spectrometer Equipped with a Top Side Anticoincidence Proportional Chamber. Nuclear Instruments & Methods in Physics Res. *B 86*, 380–386 (1994).

1870 **Boller, M., Schwager, A., Eugster, J., Mottier, V.**: Dynamic Behavior of Intermittent Buried Filters. Water Sci. Tech. *28*, No. 10, 99–107 (1993).

1871 **Zeh, M., Dönni, W.**: Restoration of Spawning Grounds of Trout and Grayling in the River High-Rhine. Aquatic Sci. *56*/1, 59–69 (1994).

1872 **Jaeger, C.C., Rust, A.J.**: Ethics as a Rule Systems: The Case of Genetically Engineered Organisms. Inquiry *3*, 65–84 (1993).

1873 **Lendenmann, U.**: Growth Kinetics of *Escherichia coli* with Mixtures of Sugars. Diss. ETHZ No. 10658, Zürich 1994.

1874 **Biesterveld, S., Zehnder, A.J.B., Stams, A.J.M.**: Regulation of Product Formation in *Bacteroides xylanolyticus* X5-1 by Interspecies Electron Transfer. Appl. & Environ. Microbiol. *60*, 1347–1352 (1994).

1875 **Fent, K.**: Einfluss von Umweltschadstoffen auf Fische. Wasser, Energie, Luft *86*, 26–30 (1994).

1876 **Bundi, U.**: Neue Ansätze für den Gewässerschutz. Von rein technischen zu integrierenden Schutzmassnahmen. Technische Rundschau 25.3.1994.

Publikationen

Publikationen

1877 **Bundi, U.**: Umfassende Umweltpolitik – Stickstoff-Problematik als Wegweiserin. VGL Information Nr. 1 (1994).

1878 **Bosma, T.N.P., Cottaar, F.H.M., Posthumus, M.A., Teunis, C.J., van Veldhuizen, A., Schraa, G., Zehnder, A.J.B.**: Comparison of Reductive Dechlorination of Hexachloro-1,3-butadiene in Rhine Sediment and Model Systems with Hydroxocobalamin. Environ. Sci. & Technol. *28*, 1124–1128 (1994).

1879 **Egli, T., Zehnder, A.J.B.**: Phosphate and Nitrate Renoval. Curr. Opinion in Biotechnol. *5*, 275–284 (1994).

1880 **Haderlein, S.B., Schwarzenbach, R.P.**: Sensing Reactive Mineral Surfaces in Natural Sediments by Nitroaromatic Model Compounds. In: «Transport and Reactive Processes in Aquifers», T. Dracos, F. Stauffer (Eds.). Balkema, Rotterdam 1994, pp. 67–72.

1881 **Ahel, M., Scully, F.E., Hoigné, J., Giger, W.**: Photochemical Degradation ob Nonylphenol and Nonylphenol Polyethoxylates in Natural Waters. Chemosphere *28*, 1361–1368 (1994).

1882 **Rothen, S.M.**: Carbon Dioxide Reduction in an Optimization Model – A Case Study for Switzerland. Swiss J. Economics & Statistics *130*/2, 145–170 (1994).

1883 **Höhener, P., Gächter, R.**: Nitrogen Cycling Across the Sediment–Water Interface in an Eutrophic, Artifically Oxygenated Lake. Aquatic Sci. *56*/2, 115–132 (1994).

1884 **Bloesch, J.**: A Review of Methods Used to Measure Sediment Resuspension. Hydrobiologia *284*, 13–18 (1994).

1885 **Gloor, M., Wüest, A., Münnich, M.**: Benthic Boundary Mixing and Resuspension Induced by Internal Seiches. Hydrobiologia *284*, 59–68 (1994).

1886 **Boller, M.**: Trends in Water Filtration Technology. J. Water SRT – Aqua *43*, 65–75 (1994).

1887 **Biber, M.V., dos Santos Afonso, M., Stumm, W.**: The Coordination Chemistry of Weathering: IV. Inhibition of the Dissolution of Oxide Minerals. Geochim Cosmochim Acta *58*, 1999–2010 (1994).

1888 **Wüest, A.**: Interaktionen in Seen: Die Biologie als Quelle dominanter physikalischer Kräfte. Limnologica *24*,/2, 93–104 (1994).

1889 **Behra, R.**: Interaction of Cadmium, Lead and Zinc With Calmodulin From Rainbow Trout, Sea Mussels And a Green Alga. The Sci. of the Total Environment, Suppl. 1993, pp. 647–653.

1890 **Güttinger, H.**: Combined Interpretation of Biological and Chemical Field Data to Evaluate Ecotoxicity of Chemical Substances. The Sci. of the Total Environment, Suppl. 1993, pp. 1539–1545.

1891 **Bundi, U.**: Stickstoffmanagement – Vehikel für integrierten Gewässerschutz. Gas, Wasser, Abwasser *74*, 482–487 (1994).

1892 **Biber, M.V., Stumm, W.**: An *In-Situ* ATR-FTIR Study: The Surface Coordination of Salicylic Acid on Aluminum and Iron(III) Oxides. Environ. Sci. & Technol., *28*, 763–768 (1994).

1893 **Huggenberger, P., Rauber, M., Stauffer, F.**: Integration of Geophysical and Sedimentological Information in the Stochastic Description of Inhomogeneities in Fluvial Gravel Deposits. In: «Transport and Reactive Processes in Aquifers». T. Dracos, F. Stauffer (Eds.). A.A. Balkema Rotterdam & Brookfield 1994, pp. 177–181.

1894 **Xue, H., Schnoor, J.L.**: Acid Deposition and Lake Chemistry in Southwest China. Water, Air & Soil Poilution *75*, 61–78 (1994).

1895 **Stumm W.**: Acquisition of Solutes ans Regulation of the Composition of Natural Waters. In:«Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives», G. Bidoglio, W. Stumm (Eds). ECSC, EEC, EAEC, Brussels & Luxembourg 1994, pp. 1–31.

1896 **Sigg, L., Xue, H.**: Metal Speciation: Concepts, Analysis and Effects. In:«Chemistry of Aquatic Systems: Local and Global Perspectives», G. Bidoglio, W. Stumm (Eds). ECSC, EEC, EAEC, Brussels & Luxembourg 1994, pp. 153–181.

1897 **Kari, F.G.**: Umweltverhalten von Ethylendiamintetraacetat (EDTA) unter spezieller Berücksichtigung des photochemischen Abbaus. Diss. ETHZ Nr. 10698, Zürich 1994.

1898 **Aeschbach-Hertig, W.**: Helium und Tritium als Tracer für physikalische Prozesse in Seen. Diss. ETHZ Nr. 10714, Zürich 1994.

BESTELLTALON

☐ Ich wünsche die EAWAG news in der folgenden Sprache regelmässig zu erhalten

☐ deutsch ☐ französisch ☐ englisch

☐ Ich gebe eine Adressänderung bekannt

(bisherige Adresse)

☐ Bitte schicken Sie mir die Publikationen (Nr.)

Datum und Unterschrift

Meine Adresse

EAWAG
Bibliothek
8600 Dübendorf
Schweiz