Nitrifikation in Fließgewässern – Fallstudie Glatt

Von W. GUJER

Eidgenössische Anstalt für Wasserversorgung, Abwasserreinigung und Gewässerschutz
(EAWAG) an der ETHZ, Dübendorf

Manuskript eingegangen am 8. September 1976

ABSTRACT

Cumulative frequency distributions of ammonium concentrations in Swiss rivers demonstrate that today ammonium standards are exceeded in relatively small rivers only. A predictive, mechanistic nitrification model for rivers is developed and discussed. The model is applicable in rivers with small hydraulic radii (< 1 m) and reasonable flow velocities (~ 1 m/sec). In a case study for the river Glatt the model is applied (verified) and used as a predictive tool.

1. Einleitung

Die Nitrifikation in einem Fließgewässer gehört zu den Selbstreinigungsmechanismen, die im Rahmen einer integralen Gewässerschutzplanung berücksichtigt werden sollen. Durch die Veränderung der Belastung unserer Fließgewässer mit organischen und anorganischen Stoffen verändert sich auch die Selbstreinigungsleistung dieser Gewässer. In dieser Arbeit soll versucht werden, die ursächlichen Zusammenhänge der Nitrifikation in Fließgewässern zu finden und die Grössenordnung der Nitrifikationsleistung abzuschätzen.

2. Ammonium als Qualitätsparameter in Schweizer Fließgewässern

Die Verordnung über Abwassereinleitungen [1] schreibt vor, dass in Schweizer Fließgewässern während 95% der Zeit das freie Ammoniak tiefer als $0,1 \text{ mg NH}_3/\text{l}$ sein muss. Zusätzlich darf im Falle einer Trinkwassernutzung das gesamte Ammonium nicht höher als $0,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$ liegen. Mit diesen beiden Vorschriften werden sowohl die Fischtoxizität des Ammoniaks wie auch die Trinkwasserhygiene und der Sauerstoffhaushalt eines Grundwasserträgers berücksichtigt.

In der Schweiz gelangt Ammonium hauptsächlich mit häuslichem Abwasser in die Gewässer. Industrielle Betriebe und landwirtschaftliche Unfälle (Jauche) sind nur lokal von Bedeutung. Die Verluste von Ammonium aus landwirtschaftlich genutztem Gebiet können annähernd vernachlässigt werden [2]. Das Wasser aus dem anaeroben Hypolimnion eines Sees kann Ammonium in beträchtlichen Konzentrationen enthalten, ins Fließgewässer gelangt dieses Ammonium aber nur für kurze Zeit, nach Beginn der Zirkulation des Sees.

Mit Hilfe einer weitgehenden biologischen Abwasserreinigung kann Ammonium zu Nitrat nitrifiziert werden. Ein gut nitrifiziertes häusliches Abwasser enthält Ammoniumkonzentrationen, die bedeutend tiefer liegen als die Ammoniumkonzentrationen, die heute in hoch belasteten Fließgewässern gemessen werden (vgl. Fig. 1 und 2) [3]. Ammonium in Fließgewässern ist ein Indikator für eine Belastung mit biologisch wenig intensiv gereinigtem, häuslichem Abwasser. In bezug auf Ammonium genügen die grossen Schweizer Flüsse durchwegs den Vorschriften (Fig. 1), hingegen werden heute kleinere Flüsse, die durch dichtbesiedeltes Gebiet führen, mit Ammonium (Fig. 1) und mit organischen Stoffen (Fig. 3) überlastet.

Von den beiden Grenzwerten für Ammonium/Ammoniak ist im allgemeinen in Schweizer Flüssen der Grenzwert für totales Ammonium der restriktivere (Fig. 4).

Symb.	Fluss	Ort	Jahr	Anzahl- werte	Probe	Quelle	$\text{NH}_4^{95\%}/\text{NH}_4^{50\%}$
① Δ	Reuss	Mellingen	74/75	52	7 Tage	[4]	4.3
② $\times$	Rhein	Rheinfelden	74/75	51	7 Tage	[4]	3.2
③ $\blacksquare$	Aare	Brugg	74/75	51	7 Tage	[4]	4.2
④ $\bullet$	Rhone	Porte du Scex	75	28	7 Tage	[4]	1.8
⑤ $\circ$	Limmat	Auslauf Zürichsee	74/75	23	Stich	[5]	2.5
⑥ $\odot$	Limmat	Wettingen	74/75	23	Stich	[5]	3.3
⑦ ∇	Sihl	Zürich	74/75	23	Stich	[5]	4.7
⑧ $\square$	Glatt	Fällanden	74	50	Stich	[6]	6.6
⑨ $\cdot$	Glatt	Glattfelden	74	50	Stich	[6]	2.8
⑩ $\blacktriangle$	Chriesbach	Dübendorf	74	50	Stich	[6]	3.8
⑪ $+$	Abwasser	Zürich	74/75	64	1 Tag	[3]	1.5

Fig. 1. Summenhäufigkeit der Ammoniumkonzentration in Schweizer Fließgewässern.
Fig. 1. Cumulative frequency distributions of ammonium concentrations in some Swiss rivers.

Fig. 2. Summenhäufigkeit der Ammoniumkonzentration im Ablauf von Belebtschlammanlagen. Fig. 2. Cumulative frequency distributions of ammonium concentrations in the effluent of activated sludge plants (mathematical simulation).

Erst bei pH-Werten von 8,5 bis 9,0 wird der Ammoniak-Grenzwert massgebend. Das bedeutet, dass Fliessgewässer, die im Zusammenhang mit Trinkwassernutzung stehen, weitergehende Gewässerschutzmassnahmen erfordern als solche ohne Trinkwassernutzung.

Die Kosten der zusätzlichen Gewässerschutzmassnahmen zur Verringerung von Ammonium-Frachten im häuslichen Abwasser sind relativ gering [8], sofern die Abwasserreinigungsanlagen neu erstellt werden. Die Anpassung von bestehenden Anlagen kann hingegen bedeutende Mehrkosten verursachen. Der Entscheid für die Anwendung des grosszügigeren Ammoniak-Grenzwertes oder des restriktiveren totalen Ammonium-Grenzwertes sollte daher nur auf Grund eines langfristigen Nutzungsplanes für ein ganzes Fliessgewässer-Grundwasser-System gefällt werden.

Fig. 3. Korrelation zwischen der Konzentration von Ammonium und gelöstem organischem Kohlenstoff in Schweizer Flüssen.

Fig. 3. Correlation of ammonium concentration and dissolved organic carbon concentration in some Swiss rivers.

Fig.4. Beziehung zwischen dem Grenzwert für freies Ammoniak (0,1 mg NH_3/l) und der totalen Ammoniumkonzentration ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3\text{-N}$). Berechnet nach Richtlinien [7].

Fig.4. Relationship between the tolerated limit for ammonia (0.1 mg NH_3/l) and the total ammonium concentration ($\text{NH}_4^+ + \text{NH}_3\text{-N}$).

3. Stickstoffumsetzungen im Fluss

In einem Fluss wird einerseits Ammonium durch Nitrifikation zu Nitrit/Nitrat oxidiert, andererseits wird durch die Produktion von Biomasse Ammonium in organischen Stickstoff umgewandelt. Auf Grund einer Massenbilanz für die Glatt (1974) wird die Nitrifikation auf ca. 600 kg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{Tag}$ geschätzt (Tab.1), während die Inkorporation von Stickstoff in die Biomasse nur ca. 65 kg N/Tag beträgt (Tab.1, ca. 5% N in produzierter Biomasse). Andere Stickstoffumformungen wie z. B. der Abbau von organischen Verbindungen, die Denitrifikation usw. sind im Rahmen dieser Arbeit nicht von Bedeutung.

Tabelle 1. Verteilung der Nitrifikation zwischen suspendierter Biomasse und Bewuchs (Schätzung für die Glatt, 1974).

Table 1. Distribution of nitrification between suspended biomass and attached growth.

	Biomasse in Glatt kg BM	Nitrifikation pro Biomasse ³⁾ kg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{kg BM}/\text{Tag}$	Nitrifizierte Fracht kg $\text{NH}_4\text{-N}/\text{Tag}$
Bewuchs von Oberflächen (Tab.3)	15000	0,036	533
Suspendierte Biomasse	4900 ¹⁾	-	-
aus Greifensee	1800	0,00	3
aus Kläranlagen	1200	0,01	12
aus Überläufen	300	0,00	0
Abschwemmungen	300	0,01	3
Rest (Bilanz zu 4900)	1300 ²⁾	0,04	52
Totale Nitrifikation	-	-	603

¹⁾ Abgeschätzt aus (TOC-DOC) der Glattuntersuchung [6]; bei 24 Stunden Fließzeit von Fällanden bis Glattfelden.

²⁾ Entspricht der Biomassenproduktion in der Glatt (ca. 1,3 g BM/ m^2Tag).

³⁾ Geschätzte Werte auf Grund der Kenntnis der Nitrifikationsleistung am Entstehungsort der Biomasse.

4. Nitrifikation in Schweizer Fließgewässern

4.1 Hydraulischer Radius

Schweizer Flüsse haben geringe hydraulische Radien (Querschnittsfläche/benetzter Umfang); entsprechend dominant ist die biologische Aktivität der

bewachsenen Oberflächen, verglichen mit der Aktivität der suspendierten Biomasse [9]. In der Glatt betrug 1974 die Nitrifikation der suspendierten Biomasse ca. 12% der totalen Nitrifikation, während der Beitrag des Bewuchses von Pflanzen und Steinen ca. 88% war (siehe Tab.1). Mit zunehmendem hydraulischem Radius nimmt der Einfluss der suspendierten Biomasse zu; grosse Schweizer Flüsse haben aber eine geringe Produktion von Biomasse (geringere Abwasserbelastung, siehe Fig.3) und führen daher weniger suspendierte Biomasse als die Glatt. In Schweizer Flüssen kann daher der Einfluss der suspendierten Biomasse vernachlässigt werden.

4.2 Nitrifikationsmodelle in der Literatur

Trotz «theoretischen» Begründungen sind publizierte Modelle für die Nitrifikation in Flüssen im Endresultat meist nur für bestimmte Flußstrecken gültig. Diese Modelle beruhen auf empirischen Erkenntnissen und berücksichtigen die kausalen Zusammenhänge der Nitrifikation zu wenig (Beispiele: [10, 11]). Solche Modelle erlauben nicht, den Einfluss von Gewässerschutzmassnahmen auf den Stickstoffhaushalt des Gewässers abzuschätzen, sie sind deshalb für die Gewässerschutzplanung wenig nützlich.

WOLF [12] schlägt für die Nitrifikation in Flüssen eine Reaktion 1.Ordnung vor, wobei die «Reaktionskonstante» vom hydraulischen Radius, von der Turbulenz, von der Verkrautung des Flusses und vom BSB₅ des Flusswassers abhängt. Sein Modell soll die Nitrifikation in mehreren Flüssen in Deutschland mit genügender Genauigkeit beschreiben. In Figur 5 wird der Flux von Ammonium in die bewachsene Oberfläche hinein mit Hilfe des Modelles von Wolf berechnet. Der Einfluss der Temperatur und des gelösten Sauerstoffes wird zu wenig genau berücksichtigt; die Verwendung des BSB₅ im Flusswasser ist zu wenig spezifisch.

Fig.5. Nitrifikationsleistung eines Flusses, berechnet nach WOLF [12].
Fig.5. Nitrification in a river as predicted by WOLF [12].

Aus der Erfahrung mit Tropfkörpern, die in der Abwasserreinigungspraxis speziell für die Nitrifikation von Abwasser verwendet werden, kann die Nitrifikationsleistung einer bewachsenen Oberfläche abgeschätzt werden [13]. Da die organische Belastung in einem Tropfkörper bedeutend höher ist als in einem Fluss, können die Resultate in Figur 6 nicht direkt auf ein Fließgewässer übertragen werden. Die Grössenordnung der Nitrifikationsleistung und der Einfluss der

Temperatur sowie der Ammoniumkonzentration können aber ungefähr abgeschätzt werden. Die konstante Nitrifikationsleistung bei hohen Ammoniumkonzentrationen wird durch das beschränkte Sauerstoffangebot verursacht.

Theoretische Modelle von biologischen Filmen sind kompliziert und noch kaum praktisch anwendbar [14].

Fig. 6. Nitrifikationsleistung von Tropfkörpern [13].
Fig. 6. Nitrification in trickling filters [13].

4.3 Nitrifikationsmodell für Fließgewässer

Die Nitrifikationsleistung eines Schweizer Fließgewässers kann abgeschätzt werden, wenn ein möglichst gutes Modell für die Bestimmung der Nitrifikationsleistung eines biologischen Filmes vorhanden ist. Im Fließgewässer setzt sich dieser Film aus heterotrophen, autotrophen und phototrophen Organismen zusammen, die sich in ihrem Wachstum gegenseitig beeinflussen. Die autotrophen Nitrifikanten werden im allgemeinen nur einen äusserst geringen Anteil an der Biomasse in einem Fließgewässer haben, entsprechend stark wird ihre Aktivität vom Wachstum der heterotrophen und der phototrophen Organismen beeinflusst.

Die Wachstumskinetik der nitrifizierenden Organismen wurde im Zusammenhang mit der Nitrifikation im Belebtschlammprozess eingehend beschrieben [3]. Gelöster Sauerstoff, Substratkonzentration, pH-Wert, Temperatur u.a.m. beeinflussen sowohl das Wachstum wie auch die Aktivität dieser Organismen.

Im Anhang wird ein Modell hergeleitet, mit dem wenigstens annähernd die Nitrifikationsleistung eines biologischen Filmes abgeschätzt werden kann:

$$F_{\text{NH}_4} = \varepsilon^2 \cdot D_{\text{NH}_4} \cdot \frac{\hat{\mu} \cdot \gamma_{\text{BM}}}{P} \cdot \left[s_0 + K_s \ln \frac{K_s}{K_s + s_0} \right], \quad (1)$$

wobei

F_{NH_4} Ammoniumflux in den biologischen Film hinein [$\text{M L}^{-2} \text{T}^{-1}$]

ε Porosität des biologischen Filmes [-]

D_{NH_4} Diffusionskoeffizient für Ammonium [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]

- $\hat{\mu}$ Maximale Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten [T^{-1}]
 γ_{BM} Dichte des biologischen Filmes [$M L^{-3}$]
 P Biomassenproduktion pro Fläche [$M L^{-2} T^{-1}$]
 s_0 Ammoniumkonzentration an der Oberfläche des biologischen Filmes [$M L^{-3}$]
 K_s Sättigungskonstante im Monod-Modell für die Nitrifikanten [$M L^{-3}$]
 BM Biomasse, die an der Selbstreinigung beteiligt ist [$M L^{-2}$]

In Gleichung (1) wird a) der Transport von Ammonium durch Diffusion berücksichtigt ($\varepsilon^2 \cdot D_{NH_4}$), b) die Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten ($\hat{\mu}$) mit derjenigen der restlichen Biomasse (P/γ_{BM}) verglichen und c) die abnehmende Ammoniumkonzentration im Film berücksichtigt ($s_0 + K_s \ln [K_s/(K_s + s_0)]$).

Gleichung (1) ist nur gültig, wenn genügend Sauerstoff für die Nitrifikation zur Verfügung steht. Auf Grund einer Diffusionsrechnung [14] kann, bei Vernachlässigung des Sauerstoffverbrauches der heterotrophen Organismen, Gleichung (1) angewandt werden, wenn:

$$\text{Zufuhr von } O_2 > \text{Zufuhr von } NH_4^+ \text{ oder } D_{O_2} s_{O_2} > 4,57 \cdot D_{NH_4} s_0, \quad (2)$$

wobei

- D_{O_2} Diffusionskoeffizient für Sauerstoff [$L^2 T^{-1}$]
 s_{O_2} Sauerstoffkonzentration an der Oberfläche des biologischen Filmes [$M L^{-3}$]
 $4,57$ Stöchiometrischer Sauerstoffbedarf für die Nitrifikation von 1 mg NH_4^+-N [—]

Bei den relativ hohen Fließgeschwindigkeiten in den Schweizer Fließgewässern kann angenommen werden, dass die Substratkonzentrationen an der Oberfläche des biologischen Bewuchses (s_0, s_{O_2}) den mittleren Konzentrationen im Fluss entsprechen. Bei geringer Turbulenz ist die Annahme aber nicht zulässig [15].

Die Parameter in Gleichung (1) können mit Hilfe von Literaturangaben geschätzt werden:

1. In Figur 7 sind die Parameter, die das Wachstum der Nitrifikanten (*Nitrosomonas*) im Flusswasser der Themse beschreiben, aufgetragen [16].

Fig. 7. Kinetische Konstanten für das Wachstum von Nitrifikanten (*Nitrosomonas*).

Fig. 7. Kinetic constants for the growth of nitrifiers (*Nitrosomonas*).

Fig. 8. Produktion von heterotropher Biomasse in Modell-Gerinnen [17].
Fig. 8. Production of heterotrophic biomass in model flumes [17].

2. Die Produktion von heterotrophen Organismen kann in Abhängigkeit der Jahreszeit auf Grund der Angaben von EICHENBERGER [17] geschätzt werden (Fig. 8).

3. Tabelle 2 gibt berechnete Diffusionskoeffizienten für Ammonium und Sauerstoff in Funktion der Temperatur [18].

Tabelle 2. Berechnete Diffusionskoeffizienten für NH_4^+ und O_2 im Wasser (aus HAUG und MCCARTY [18]).

Table 2. Calculated molecular diffusion coefficients for NH_4^+ and O_2 .

Temperatur °C	D_{NH_4} cm^2/Tag	D_{O_2} cm^2/Tag
5	0,93	1,32
10	1,10	1,56
15	1,28	1,82
20	1,48	2,11
25	1,69	2,41

4. Die Dichte des biologischen Filmes wird von EICHENBERGER [17] je nach Art des Bewuchses als $< 50 \text{ g TS/l}$ bis $> 160 \text{ g TS/l}$ angegeben. Im Rahmen dieser Arbeit wird γ_{BM} als 100 g TS/l angenommen. Da die Biomasse neben Trockensubstanz (TS) auch Wasser enthält, wurde die Porosität ε mit 0.7 geschätzt ($\varepsilon^2 = 0,5$).

In Figur 9 wurde der Ammonium-Flux in Funktion der Biomassenproduktion, der Temperatur und der Ammoniumkonzentration im Fluss, berechnet. Die eingezeichneten Grenzen werden folgendermassen begründet:

1. Die Produktion von phototrophen Organismen kann kaum unterbunden werden. EICHENBERGER [17] macht Angaben über die Grössenordnung dieser Produktion.

2. Nimmt man an, dass das Flusswasser mit Sauerstoff gesättigt ist, so kann die obere Grenze der Nitrifikationsleistung mit Hilfe von Gleichung (2) berechnet werden, wobei zusätzlich noch die heterotrophe Atmung und die Photosynthese berücksichtigt werden müssen.

3. Bei hoher Biomassenproduktion steigt die Wachstumsgeschwindigkeit der heterotrophen Organismen über die mögliche Wachstumsgeschwindigkeit der autotrophen Nitrifikanten, so dass diese aus dem biologischen Film ausgewaschen

werden. Die in Figur 9 eingezeichnete Grenze beruht auf der Annahme, dass nur 10 g Biomasse pro m^2 an der Selbstreinigung im Fluss beteiligt sind. Diese Annahme beruht auf der Tatsache, dass die Eindringtiefe des Ammoniums, wie sie mit dem Nitrifikationsmodell berechnet werden kann, nur ca. 100 μm beträgt.

4. Auf Grund der Angaben in den Figuren 3 und 8 ist es unwahrscheinlich, dass in einem Fluss gleichzeitig eine hohe Ammoniumkonzentration und eine tiefe Biomassenproduktion gefunden werden.

Figur 9 ist lediglich eine Anwendung des eigentlichen Nitrifikationsmodelles. Wo immer möglich soll Gleichung (1) verwendet werden, wobei die Parameter dieser Gleichung (ε , D_{NH_4} , P , γ_{BM} , $\hat{\mu}$, K_s , s_0) dem Gewässertyp angepasst werden müssen.

Fig. 9. Anwendungsbeispiel des Nitrifikationsmodelles.
Fig. 9. Sample application of the nitrification model.

Figur 9 zeigt, dass eine nennenswerte Nitrifikation nur bei Temperaturen über 5 °C erwartet werden kann. Das hier vorgeschlagene Modell schätzt die Nitrifikationsleistung in der Grössenordnung ähnlich wie publizierte Modelle (Fig. 5 und 6), es hat aber den Vorteil, dass die kausalen Zusammenhänge, die die Nitrifikationsleistung bestimmen, deutlich im Modell erscheinen. Damit kann das Modell auch in der Gewässerschutzplanung verwendet werden, da die Extrapolation aus einem Erfahrungsfeld heraus weniger spekulativ ist als bei rein empirischen Modellen.

5. Fallstudie Glatt

Die Abwasserbelastung der Glatt unterhalb des Greifensees ist sehr hoch. Die Einwohnerdichte im Einzugsgebiet ist mit 1000 E/km² deutlich über dem Schweizer Durchschnitt. Bei Niedrigwasser beträgt das Verhältnis zwischen natürlicher Wasserführung und Abwassermenge ca. 2:1. In den Jahren 1973/74 wurde der chemische Zustand der Glatt von der EAWAG intensiv überwacht [6] und der Einfluss von verschiedenen Gewässerschutzmassnahmen auf den zukünftigen Zustand der Glatt abgeschätzt [8].

5.1 Massenbilanzen für anorganischen Stickstoff

In den Tabellen 3 und 4 wurde versucht, Massenbilanzen für Ammonium und Nitrat in der Glatt für das ganze Jahr 1974 respektive den Monat Juli 1974 zu erhalten. Die Frachtkoeffizienten für Zulauf und Ablauf wurden auf Grund der Einzelwerte der Glattuntersuchung der EAWAG [6] berechnet (frachtgewogene Mittelwerte), diejenigen für das Einzugsgebiet wurden auf Grund der Angaben von GÄCHTER und FURRER [2] geschätzt; und diejenigen für die Bevölkerung mit Hilfe von detaillierten Schätzungen der Leistungen der einzelnen Abwasserreinigungsanlagen ermittelt.

Die Grössenordnung der Nitrifikation wurde mit Hilfe des Nitrifikationsmodelles und mit einer Schätzung der für die Nitrifikation zur Verfügung stehenden aktiven Fläche bestimmt. Dabei hängt die aktive Fläche von der Unebenheit der Flußsohle (Rauhigkeit) und der Verkrautung des Flusses ab. Vor allem in bezug auf die Verkrautung ist die angenommene Vergrösserung der Fläche rein spekulativ, da die Verkrautung der Glatt nur visuell beurteilt wurde. Die Nitrifikationsleistung der aktiven Fläche wurde mit Hilfe der Figur 9 für mehrere Abschnitte der Glatt bestimmt.

Bei der Erstellung der Massenbilanzen in den Tabellen 3 und 4 wurde angenommen, dass weder Ammonium noch Nitrat mit dem Grundwasser ausgetauscht werden. Auf Grund von Massenbilanzen für kurze Abschnitte der Glatt muss aber vermutet werden, dass Ammonium zwischen Fällanden und Opfikon in die Glatt gelangt und zwischen Opfikon und Glattfelden aus der Glatt verlorengeht. Je nach Flußsystem muss die Infiltration von Grundwasser genauer berücksichtigt werden. Im Falle der Glatt scheinen sich die Effekte der Infiltration und der Exfiltration etwa aufzuheben.

Auf Grund der Massenbilanzen in den Tabellen 3 und 4 scheint es, dass das vorgeschlagene Nitrifikationsmodell mindestens die Grössenordnung der Nitrifikation richtig schätzt. Die Tatsache, dass das Modell nur mit Literaturangaben aus-

kommt und nicht für die Glatt speziell geeicht werden musste, lässt vermuten, dass die Nitrifikationsleistung eines Flusses unter verschiedenen Bedingungen geschätzt werden kann. Damit steht für die Gewässerschutzplanung ein Werkzeug zur Verfügung, mit dem auch Prognosen für den zukünftigen Zustand eines Flusses gemacht werden können.

Tabelle 3. Abschätzung der Massenbilanz für anorganischen Stickstoff.
Table 3. Estimation of mass balance for inorganic nitrogen (river Glatt, average 1974).

Fließstrecke Zeit	Glatt, Fällanden-Glattfelden 1974				
	Einheiten	Frachtkoeffizient		Fracht ¹⁾	
Aktivität		NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄	NO ₃
Zulauf	4,0 m ³ /sec	0,37 mg/l	0,89 mg/l	128	305
Einzugsgebiet	238 km ²	50 kg/km ² J	1500 kg/km ² J	33	978
Bevölkerung	231000 E	5,3 g/ET	3,7 g/ET	1234	845
Industrie	-	-	-	-	-
Totale Belastung	-	-	-	1395	2128
Nitrifikation					
Länge	29,8 km				
Breite	15 m				
Rauhigkeit	× 1,5				
Verkrautung	× 1,5				
Aktive Fläche	1006000 m ²	-0,53 g/m ² /Tag	+0,53 g/m ² /Tag	-533	+533
Aufnahme in Biomasse	1300 kg BM/Tag	0,05 kg N/kg BM	-	-65	-
Ablauf	8,3 m ³ /sec	1,05 mg/l	3,69 mg/l	-750	-2643
Bilanz (zu-weg)	-	-	-	+47	+18

¹⁾ Frachten in kg N/Tag.

Tabelle 4. Abschätzung der Massenbilanz für anorganischen Stickstoff.
Table 4. Estimation of mass balance for inorganic nitrogen (river Glatt, July 1974).

Fließstrecke Zeit	Glatt, Fällanden-Glattfelden Juli 1974, Temperatur = 20°C				
	Einheiten	Frachtkoeffizient		Fracht ¹⁾	
Aktivität		NH ₄ -N	NO ₃ -N	NH ₄	NO ₃
Zulauf	4,6 m ³ /sec	0,04 mg/l	0,47 mg/l	16	187
Einzugsgebiet	238 km ²	50 kg/km ² J	1500 kg/km ² J	33	978
Bevölkerung	231000 E	3,5 g/ET	5,0 g/ET	809	1155
Industrie	-	-	-	-	-
Totale Belastung	-	-	-	858	2320
Nitrifikation					
Länge	29,8 km				
Breite	15 m				
Rauhigkeit	× 1,5				
Verkrautung	× 2				
Aktive Fläche	1340000 m ²	-0,3 g/m ² /Tag	+0,3 g/m ² /Tag	-402	+402
Aufnahme in Biomasse	1000 kg BM/Tag	0,05 kg N/kg BM	-	-50	-
Ablauf	8,7 m ³ /sec	0,46 mg/l	3,36 mg/l	-346	-2526
Bilanz (zu-weg)	-	-	-	+60	+196

¹⁾ Frachten in kg N/Tag.

5.2 Einfluss der Temperatur auf die Ammoniumfracht

In Figur 10 sind die Monatsmittel der Ammoniumfracht, in Funktion der Temperatur in der Glatt, aufgetragen. Die Temperatur erweist sich als dominanter Parameter für die Grösse der Ammoniumfracht sowohl in Glattfelden wie auch im Auslauf des Greifensees (Fällanden). Die Hysterese der Ammoniumfracht in Fällanden wird durch die anaeroben Verhältnisse während der Sommerstagnation im Hypolimnion des Greifensees verursacht. Wenn die oberen Schichten des Sees abkühlen, wird ammoniumreiches Wasser aus den tieferen Schichten nach oben gemischt, sobald sich im Frühling das Oberflächenwasser erwärmt, fliesst nur noch ammoniumarmes Oberflächenwasser ab.

Fig. 10. Zusammenhang zwischen der Wassertemperatur und der Ammoniumfracht in der Glatt.
Fig. 10. Dependence of ammonium load in the river Glatt upon the river water temperature.

In Figur 10 sind auch die geschätzte Bruttobelastung des Systems Glatt und die Abwasserreinigungsanlagen eingezeichnet. Die Nitrifikationsleistung der Kläranlagen überwiegt schon heute die Nitrifikationsleistung der Glatt. Wegen der starken Temperaturabhängigkeit der Nitrifikation (siehe Fig. 7 und 9) fliesst im Winter annähernd die gesamte Ammoniumbelastung der Glatt unverändert ab. Um die Glatt vor dem Einfluss von hohen Ammoniumfrachten zu schützen, ist daher die Nitrifikation in den Kläranlagen hauptsächlich im Winter von Bedeutung.

Aus Figur 10 geht deutlich hervor, dass Gewässerschutzplanung nicht mit Jahresmittelwerten auskommt, mindestens für Ammonium muss der Einfluss der jahreszeitlichen Schwankungen berücksichtigt werden.

5.3 Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen

In Figur 1 ist die Häufigkeitsverteilung der Ammoniumkonzentration in der Glatt sowohl im Auslauf des Greifensees (8) wie auch in Glattfelden (9) dargestellt. Beide Probenahmestellen erfüllen die Bedingungen der Verordnung über Abwassereinleitungen, in bezug auf den Schutz der Trinkwassernutzung, nicht. In Glattfelden liegt nur ein Monatsmittelwert (Juli) unter dem Grenzwert von $0,5 \text{ mg NH}_4\text{-N/l}$ (Fig. 11). Mit abnehmender Temperatur steigt die Ammoniumkonzentration stark an.

Fig. 11. Monatsmittel der Ammoniumkonzentration in der Glatt.

Fig. 11. Monthly averages of ammonium concentration in the river Glatt.

In Figur 12 sind die berechneten Einzelwerte der freien Ammoniakkonzentration aufgetragen. 14% der Werte liegen über dem heute gültigen Grenzwert. Wegen der zunehmenden Dissoziation des Ammoniums bei hohen Temperaturen (siehe Fig. 4) werden die extremen Ammoniakkonzentrationen, trotz tiefsten Ammoniumkonzentrationen, im Sommer beobachtet.

Wie bei den Frachten ist es auch bei den Konzentrationen kaum möglich, Gewässerschutzplanung ausschliesslich auf Jahresmittelwerten zu fundieren. Die gegenläufigen Trends der Ammonium- und Ammoniakkonzentrationen zeigen, dass nur ein relativ spezifisches Studium der einzelnen Parameter zu den im speziellen Fall richtigen Gewässerschutzmassnahmen führt.

Fig. 12. Berechnete Konzentration von freiem Ammoniak in der Glatt.

Fig. 12. Calculated free ammonia concentrations in the river Glatt.

5.4 Prognose für das Jahr 2000

Nimmt man an, dass im Einzugsgebiet der Glatt, zwischen Greifensee und Glattfelden, 300 000 Einwohner leben, die alle an voll nitrifizierende Abwasserreinigungsanlagen angeschlossen sind, so ergibt sich bei gleichbleibender Qualität der Glatt in Fällanden (?) die Ammonium-Bilanz in Tabelle 5. Dabei wurde angenommen, dass dank weitergehender Reinigung der Abwässer die Glatt nicht mehr

verkrautet. Die Nitrifikationsleistung der Glatt ist wegen der tieferen Ammoniumkonzentration bedeutend kleiner als heute.

Die Ammoniumkonzentration in Glattfelden beträgt nach dieser Prognose im Mittel im Jahr 2000 0,33 mg $\text{NH}_4\text{-N/l}$. Da der 95%-Wert 2–4mal höher liegt (siehe Legende zu Fig. 1), wird der Grenzwert für Ammonium, auch bei voller Nitrifikation in den Kläranlagen, noch überschritten. Der Ammoniakgrenzwert von 0,1 mg $\text{NH}_3\text{/l}$ dürfte aber kaum mehr überschritten werden.

Tabelle 5. Abschätzung der Massenbilanz für anorganischen Stickstoff.

Table 5. Estimation of mass balance for inorganic nitrogen (prediction for 2000).

Fließstrecke Zeit	Glatt, Fällanden–Glattfelden Prognose 2000				
	Einheiten	Frachtkoeffizient		Fracht ¹⁾	
Aktivität		$\text{NH}_4\text{-N}$	$\text{NO}_3\text{-N}$	NH_4	NO_3
Zulauf	4,0 m ³ /sec	0,37 mg/l	0,89 mg/l	128	305
Einzugsgebiet	238 km ²	50 kg/km ² J	1500 kg/km ² J	33	978
Bevölkerung	300000 E	1 g/E/Tag	8 g/E/Tag	300	2400
Industrie	–	–	–	–	–
Totale Belastung	–	–	–	461	3683
Nitrifikation					
Länge	29,8 km				
Breite	15 m				
Rauhigkeit	× 1,5				
Verkrautung	× 1,0				
Aktive Fläche	670500 m ²	– 0,3 g/m ² /Tag	+ 0,3 g/m ² /Tag	– 201	+ 201
Aufnahme in Biomasse	500 kg BM/Tag	0,05 kg N/kg BM	–	– 25	–
Ablauf	8,3 m ³ /sec	0,33 mg/l	5,4 mg/l	– 235	– 3884
Bilanz (zu–weg)	–	–	–	0	0

¹⁾ Frachten in kg N/Tag.

6. Zusammenfassung

Die grossen Schweizer Fließgewässer erfüllen heute in bezug auf Ammonium weitgehend die Vorschriften der Verordnung über Abwassereinleitungen. Kleinere Flüsse, die durch dichtbesiedelte Gebiete führen, können mit Ammonium stark überlastet sein. Ein vorgeschlagenes Nitrifikationsmodell für Flüsse erlaubt, den Einfluss von Gewässerschutzmassnahmen auf die Ammoniumfrachten im Fluss abzuschätzen. Anhand einer Fallstudie wird für die Glatt die Anwendung des Nitrifikationsmodelles diskutiert. Dabei zeigt sich, dass die Gewässerschutzplanung nicht mit Jahresmittelwerten auskommen kann, sondern nach Jahreszeiten differenzierte Angaben braucht.

Die Nitrifikationsleistung der Schweizer Flüsse ist verglichen mit den möglichen Belastungen gering. In der Glatt werden bei einer mittleren Fließzeit von 24 Stunden nur ca. 40% der Ammonium-Belastung nitrifiziert. Sofern keine genügende Verdünnung der Abwässer möglich ist, ist eine Nitrifikation der Abwässer in Abwasserreinigungsanlagen erforderlich. Seen wirken im allgemeinen als Entkopplung der Ammoniumfrachten im Zulauf und im Ablauf.

RÉSUMÉ

Les grands cours d'eau suisses satisfont pour ainsi dire entièrement aux exigences posées par l'ordonnance sur les déversements d'eaux usées, en ce qui concerne l'ammonium. Les petits cours d'eau qui traversent des régions très peuplées peuvent être surchargés d'ammonium. Un modèle de nitrification proposé pour les rivières permet d'évaluer l'effet des mesures de protection des eaux sur les charges d'ammonium dans un cours d'eau. En s'appuyant sur l'étude d'un cas particulier, l'auteur discute l'application du modèle de nitrification pour la Glatt. Il en ressort qu'il ne suffit pas, pour la planification en matière de protection des eaux, de prendre en considération les moyennes annuelles, mais qu'il faut pour cela travailler avec des données différenciées par saison.

En regard des charges possibles, le degré de nitrification obtenu par les cours d'eaux suisses est bas. Dans la Glatt, la nitrification de la charge d'ammonium pendant une durée moyenne d'écoulement de 24 heures seulement n'est que de 40% environ. A moins qu'il ne soit possible de diluer suffisamment les eaux usées, ces dernières doivent être nitrifiées dans la station d'épuration. Les lacs ont en général pour effet de désaccoupler les charges d'ammonium dans l'affluent et l'effluent.

SUMMARY

Today's ammonium concentrations in large Swiss rivers are well within the admissible tolerance threshold. However, smaller rivers flowing through densely populated areas are likely to be overloaded with ammonium. A proposed nitrification model for rivers permits an evaluation of the influence of water pollution control measures on the ammonium load in the rivers. On the basis of a case study, the use of this nitrification model for the Glatt river is discussed. It is indicated that mean annual values are insufficient for planning water pollution control measures, and that different values based on seasonal variations are necessary. Nitrification in Swiss rivers is low when compared to possible ammonium inputs. At a mean time of flow of 24 hours, the Glatt river nitrifies only about 40% of its ammonium input. If wastewater cannot be sufficiently diluted, it will have to be nitrified in wastewater treatment plants. In general, lakes decouple ammonium loadings present in the inlet and in the outlet.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Schweizer Bundesrat, *Verordnung über die Einleitung von Abwässern*, 8. Dez. 1975.
- [2] GÄCHTER, R., und FURRER, O.J., *Der Beitrag der Landwirtschaft zur Eutrophierung der Gewässer in der Schweiz*, Schweiz. Z. Hydrol. 34, 41-70 (1972).
- [3] GUJER, W., *Design of a nitrifying activated sludge process with the aid of dynamic simulation*, 8th international Conference on Water Pollution Research, Sidney (1976).
- [4] ZOBRIST, J., DAVIS, J.S., und HEGI, H.R., *Charakterisierung des chemischen Zustandes von Fließgewässern*, in Vorbereitung.
- [5] Tiefbauamt der Stadt Zürich, Unveröffentlichte Daten aus einer Flussuntersuchung im Rahmen der Erweiterung der Kläranlage Werdhölzli, Zürich (1974/75).
- [6] ZOBRIST, J., DAVIS, J.S., und HEGI, H.R., *Charakterisierung des chemischen Zustandes der Glatt, Gas-Wasser-Abwasser* 56, 97-114 (1976).
- [7] Eidg. Departement des Innern, *Richtlinien zur Untersuchung von Abwasser*, 1969, 1971, 1973.
- [8] ROBERTS, P.V., und KREJCI, V., *Kosten-Nutzen-Analyse bei der Gewässerschutzplanung*, Vortrag am Kolloquium der Versuchsanstalt für Wasserbau, Hydrologie und Glaziologie (VAW) an der ETH Zürich am 5. Juni 1975.
- [9] WUHRMANN, K., *Selbstreinigung in Fließgewässern*, Europäisches Abwassersymposium München 1969, ATU-Berichtsheft, Nr. 23.
- [10] CURTIS, E.J.C., DURRANT, K., und HORMAN, M.M.I., *Nitrification in Rivers in the Trent Basin*, Water Research 9, 255-268 (1975).
- [11] WEZERNAK, C.T., und GANNON, J.J., *Evaluation of nitrification in streams*, Journal, SED, ASCE, 94: SA 5, 883-895 (Okt. 1968).
- [12] WOLF, P., *Simulation des Sauerstoffhaushaltes in Fließgewässern*, Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 53 (1974).

- [13] U.S. Environmental Protection Agency, *Process design manual for nitrogen control*, Technology Transfer (Okt. 1975).
- [14] WILLIAMSON, K., und McCARTY, P.L., *A model of substrate utilization by bacterial films*, J.W.P.C.F. 48, 9-24 (1976).
- [15] WUHRMANN, K., EICHENBERGER, E., LEIDNER, H.A., und WÜEST, D., *Über den Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf die Selbstreinigung in Fließgewässern*, Schweiz. Z. Hydrol. 37/2, 253-272 (1975).
- [16] KNOWLES, G., DOWNING, A.L., und BARRET, M.J., *Determination of Kinetic Constants for Nitrifying Bacteria in Mixed Culture, with the Aid of an Electronic Computer*, J. gen. Microbiol. 38, 263 (1965).
- [17] EICHENBERGER, E., *Ökologische Untersuchungen an Modellfließgewässern, III*, Schweiz. Z. Hydrol. 34, 155-172 (1972).
- [18] HAUG, R.T., und MCCARTHY, P.L., *Nitrification with the Submerged Filter*, Department of Civil Engineering, Stanford University, USA, Technical Report No. 149 (August 1971).

Anhang

Die Gleichung (1) im Kapitel 4.3 wird hergeleitet mit dem Ziel, ein Modell zu finden, mit dem die Grössenordnung der Nitrifikationsleistung eines Filmes von Mikroorganismen geschätzt werden kann. Es wird versucht, alle kausalen Zusammenhänge zu berücksichtigen; es wird nicht versucht, ein theoretisch exaktes Bild dieser Zusammenhänge zu geben. Die Wachstumskinetik von nitrifizierenden Bakterien kann auf Grund von Arbeiten über die Nitrifikation im Belebtschlammverfahren zuverlässig abgeschätzt werden. Eine genaue Beschreibung des Wachstums von Nitrifikanten in biologischen Filmen ist mathematisch aber so aufwendig, dass die Resultate kaum mehr anwendbar sind. Da zudem die Randbedingungen eines biologischen Filmes (Erosion von biologischem Material, Unebenheit der Filmoberfläche, Turbulenz des Wassers ...) nicht genau definierbar sind, wäre eine exakte Lösung von hauptsächlich akademischem Interesse.

Nimmt man an, dass der biologische Film in bezug auf seine bakterielle Zusammensetzung homogen ist, so wird die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit μ der Organismen im Film gleich:

$$\mu = \frac{P}{BM}, \quad (1)$$

wobei

P Biomassenproduktion pro Fläche [$M L^{-2} T^{-1}$]

BM Biomasse pro Fläche [$M L^{-2}$]

Die Biomasse BM setzt sich dabei zusammen aus phototrophen, heterotrophen und autotrophen Organismen.

Multipliziert man μ mit der Dicke des biologischen Filmes, so erhält man die Wachstumsgeschwindigkeit des Biomassenvolumens (pro Flächeneinheit):

$$\mu \cdot d_{BM} = \frac{P}{BM} \cdot \frac{BM}{\gamma_{BM}} = \frac{P}{\gamma_{BM}}, \quad (2)$$

wobei

d_{BM} Dicke des biologischen Filmes [L]

γ_{BM} Dichte der Biomasse [$M L^{-3}$]

Fig. 13. Wirkliches und linearisiertes Ammoniumprofil in einem nitrifizierenden biologischen Film.

Fig. 13. Real and linearized profile of the ammonium concentration in a nitrifying biological film.

In Figur 13a werden ein wirkliches und ein linearisiertes Ammoniumprofil miteinander verglichen. Zur Vereinfachung des Problem es wird hier das linearisierte Profil angenommen; bei der Anwendung des Resultates muss die Vereinfachung aber berücksichtigt werden. Bei genügender Turbulenz im Wasser ist die Annahme, dass die Ammoniumkonzentration an der Oberfläche des Filmes der durchschnittlichen Konzentration im Wasser entspricht, gerechtfertigt. Die Abweichung des linearisierten Profiles und des wirklichen Profiles bei tiefen Ammoniumkonzentrationen verändert das Endergebnis nur wenig.

Nimmt man an, dass die Nitrifikanten entsprechend der Kinetik von Monod wachsen, so kann die mittlere Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten, die derjenigen aller Organismen (μ) entspricht, wie folgt berechnet werden:

$$\mu = \frac{\hat{\mu}}{d_{\text{BM}}} \int_{d_{\text{BM}}-b}^b \frac{s(x)}{K_s + s(x)} dx \quad (3)$$

mit d_{BM} , b , $s(x)$ gemäss Figur 1 b und $\hat{\mu}$, K_s als Parameter des Monod-Modelles, wobei

$s(x)$ Ammonium-N-Konzentration [M L^{-3}]

$\hat{\mu}$ Wachstumsgeschwindigkeit der Nitrifikanten ohne Ammoniumlimitation [T^{-1}]

K_s Sättigungskonstante für Ammonium [M L^{-3}]

Es wird hier angenommen, dass das Wachstum der Nitrifikanten (*Nitrosomonas* und *Nitrobacter*) vereinfachend als Wachstum einer einzigen Organismenart beschrieben werden kann. Da hier nur die Elimination von Ammonium im Vordergrund steht und nicht die Oxydation von Nitrit, ist diese Annahme gerechtfertigt.

Gleichung (3) kann für die linearisierte Näherung des Ammoniumprofils in Figur 13 integriert werden:

$$\begin{aligned}
 s(x) &= s_0 \cdot \frac{x}{b} \\
 ds &= \frac{s_0}{b} \cdot dx \\
 \frac{\mu}{\hat{\mu}} \cdot d_{BM} \cdot \frac{s_0}{b} &= \int_0^{s_0} \frac{s}{K_s + s} ds \\
 &= s_0 + K_s \ln \frac{K_s}{K_s + s_0}
 \end{aligned} \quad (4)$$

Nach dem 1. Fickschen Gesetz hängt der Diffusionsflux von $\text{NH}_4\text{-N}$ durch die Filmoberfläche vom Gradienten der $\text{NH}_4\text{-N}$ -Konzentration an der Oberfläche ab:

$$\begin{aligned}
 F_{\text{NH}_4} &= D_{\text{NH}_4}^{\text{eff}} \left(\frac{ds}{dx} \right)_{x=b} \\
 &= D_{\text{NH}_4}^{\text{eff}} \cdot \frac{s_0}{b},
 \end{aligned} \quad (5)$$

wobei

F_{NH_4} Flux von $\text{NH}_4\text{-N}$ durch die Filmoberfläche [$\text{M L}^{-2} \text{T}^{-1}$]

$D_{\text{NH}_4}^{\text{eff}}$ Effektiver Diffusionskoeffizient für Ammonium in der Biomasse [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]

Nach Manheim (Earth and Planetary Science Letters 9, 307-309, 1970) kann die Diffusionskonstante in porösen Medien abgeschätzt werden:

$$D_{\text{NH}_4}^{\text{eff}} \approx \varepsilon^2 D_{\text{NH}_4}, \quad (6)$$

wobei

D_{NH_4} Diffusionskoeffizient von NH_4^+ in Wasser [$\text{L}^2 \text{T}^{-1}$]

ε Porosität des porösen Mediums oder der Biomasse [—]

Fasst man die Gleichungen (2), (4), (5) und (6) zusammen, so wird:

$$F_{\text{NH}_4} = \varepsilon^2 D_{\text{NH}_4} \frac{\hat{\mu} \cdot \gamma_{BM}}{P} \left[s_0 + K_s \ln \frac{K_s}{K_s + s_0} \right]. \quad (7)$$

Mit Gleichung (7) kann der Flux von Ammonium in den biologischen Film hinein und damit die Nitrifikationsleistung des Filmes berechnet werden. Die Zahl der Nitrifikanten im Film passt sich dem Substratangebot (NH_4 -Flux) an; da diese Anpassung (Gleichgewicht) aber Tage dauert, ist Gleichung (7) nicht geeignet, dynamische Verhältnisse zu simulieren. Es können nur mittlere Nitrifikationsleistungen berechnet werden.

Die Biomassenproduktion kann bei hoher organischer Belastung so gross werden, dass die Wachstumsgeschwindigkeit der heterotrophen Organismen über die mögliche Wachstumsgeschwindigkeit der autotrophen Nitrifikanten ansteigt; unter diesen Bedingungen werden sich die Nitrifikanten im Film nicht mehr ansiedeln können. Die Nitrifikanten können nicht schneller wachsen, als auf Grund der Monod-Gleichung bei maximal möglicher Substratkonzentration erwartet wird:

$$\mu_0 = \mu \frac{s_0}{K_s + s_0} \quad (8)$$

Die Wachstumsgeschwindigkeit der heterotrophen Organismen muss kleiner sein als μ_0 , da sich sonst kein Ammoniumgradient $(ds/dx)_{x=b}$ ausbilden kann und damit die Nitrifikationsleistung des Filmes zusammenbricht. Also

$$F_{NH_4} = 0, \text{ wenn } P > BM \cdot \mu \frac{s_0}{K_s + s_0} \quad (9)$$

Bei Anwendung des Nitrifikationsmodelles [Gleichung (7)] muss die Bedingung (9) berücksichtigt werden.

Anschrift des Autors:

Dr. W. Gujer, EAWAG, CH-8600 Dübendorf.