



# **Mikrobiologische Bodensanierung**

## **– Theorie und Praxis –**

**15.–17. Dezember 1993**  
**Kongreßzentrum Igls**

Herausgeber/Editors:  
R. Margesin, M. Schneider, F. Schinner

**TAGUNGSBERICHTE / CONFERENCE PAPERS**  
**BD. 11 / VOL. 11**

Wien / Vienna 1994

Bundesministerium für Umwelt,  
Jugend und Familie



Federal Ministry for Environment,  
Youth and Family

**Impressum:**

Medieninhaber und Herausgeber: Umweltbundesamt (Federal Environmental Agency)  
Spittelauer Lände 5, A-1090 Wien (Vienna), Austria  
Die unverändert abgedruckten Einzelreferate geben die  
Fachmeinung ihrer Autoren wieder.

Druck: Riegelnik, Wien.

© Umweltbundesamt, Wien, 1994  
Alle Rechte vorbehalten (all rights reserved)  
ISBN 3-85457-151-8

## **Inhaltsverzeichnis**

Vorwort R. Margesin, F. Schinner für die Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie .....	i
Vorwort M. Schneider für das Umweltbundesamt .....	iii
Microbiological Soil Remediation – Abstract .....	v

### **BIOLOGISCHE BODENREINIGUNG – EINE EINFÜHRUNG**

#### **Bodensanierung im Rahmen einer aufrechterhaltbaren Gesamtwirtschaft**

H. Wohlmeyer, Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie, Wien, A ..... 1

#### **Grenzwerte für den Bereich Altlasten – Interpretation, Bewertung, Bedarf**

H.-W. Wichert, VAB/Vermittlungsstelle der Wirtschaft für Altlastensanierungsberatung e.V., Köln, D ..... 11

#### **Biotechnologische Boden- und Altlastenreinigung aus der Sicht des Umweltbundesamtes**

H. Gaugitsch, M. Schamann und M. Schneider, Umweltbundesamt, Wien, A ..... 35

### **BERICHTE AUS WISSENSCHAFT UND FORSCHUNG**

#### **Vom Reagenzglasversuch zur biotechnologischen Bodensanierung – Probleme des Scaling-up and -down**

W. Dott und M. Steiof, Fachgebiet Hygiene, Technische Universität Berlin, D ..... 43

#### **Verfahrenstechnische Konsequenzen von Einflußfaktoren auf biologische Bodensanierungsverfahren**

R. Braun, E. Bauer, Ch. Pennerstorfer und G. Kraushofer, Institut für Angewandte Mikrobiologie, Universität für Bodenkultur, Wien, A ..... 61

#### **Feldversuche zur Mikrobiologischen Sanierung eines PAK-belasteten Bodens (ehemaliger Gaswerkstandort) in Solingen-Ohlings**

N. Steilen, b-d-s Boden- und Deponie-Sanierungs GmbH, Ismaning, D  
T. Heinkele, Institut für Bodenschutz und Rekultivierung, TU Cottbus, D  
W. Reineke, Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal, D ..... 89

#### **Aktivitäten von Pilzen zum Einsatz für die Bodensanierung**

W. Fritsche, Institut für Mikrobiologie, Universität Jena, D ..... 115

#### **Forschungsaktivitäten zur mikrobiologischen Bodensanierung und Umweltbiotechnologie am Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck**

F. Schinner, Institut für Mikrobiologie, Universität Innsbruck, A ..... 129

#### **Bioprozesse zur Sanierung von Boden und Wasser**

L. Diels, S. Van Roy, L. Hooyberghs und M. Carpels, Flämisches Institut für Technologieforschung (VITO), Mol, B ..... 137

## **PRAXIS DER BIOLOGISCHEN BODENSANIERUNG**

<b>Mikrobiologische Bodensanierung – Grundlagen und Fallbeispiele</b> G.A. Henke, Umweltschutz Nord GmbH & CO, Ganderkesee, D .....	143
<b>Bodensanierung mit Weißfäulepilzen</b> M. Röckelein, Preussag Noell Wassertechnik GbmH, Darmstadt, D .....	153
<b>Das Biopur®-Verfahren: Bioreaktor zur Behandlung von Grundwasser und Bodenluft</b> H.B.R.J. van Vree, J.H.M. Vijgen, E.H. Marsman, L.G.C.M. Urlings und B.A. Bult, TAUW Umwelt und Technologie GmbH, Moers, D .....	165
<b>Dynamische Bodenbearbeitung und intensive Prozeßkontrolle zur biologischen Sanierung kontaminierter Böden</b> R. Eisermann, B. Daei, Lobbe-Xenex GbmH, Iserlohn, D .....	179
<b>Bodensanierung durch gesteuerte Mietentechnologie</b> M. Stracke, Proterra Gesellschaft für Umwelttechnik Ges.m.b.H, Wien, A .....	187
<b>Biologische Bodensanierung im Bodenreinigungszentrum Arnoldstein</b> H. Wentner, ALTEC-Alpine Umwelttechnik Ges.m.b.H., Leoben, A .....	195
<b>Anwendung mikrobiologischer Abfallbehandlungsverfahren im Hause Freundenthaler &amp; Co Umwelttechnik</b> P. Braun, Freundenthaler & Co GmbH Umwelttechnik KG, Inzing, A .....	199
<b>Biologische Bodensanierung im Erdtechnologie- und Behandlungszentrum Edt bei Lambach</b> E. Joas, D. Pressler und W. Zahn, ETB, Edt bei Lambach, A .....	201
<b>Biocrack – ein Nährstoffkonzentrat eröffnet neue Möglichkeiten der biologischen Bodensanierung</b> J. Bochberg, H. Warming, COGNIS Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie, Düsseldorf, D .....	207
<b>Einsatz kombinierter Technologien bei biologischen In-situ und On-site Sanierungen</b> P. Niederbacher, P.-J. Rissing, BGT Boden- und Grundwassererkundungs- und Sanierungsgesellschaft m.b.H., Wien, A .....	211
<b>Das Bio-Puster-Verfahren</b> R. Angeli, Porr Umwelttechnik AG, Wien, A .....	213
<b>”In situ” Sanierung von Mineralölverunreinigungen mit Hilfe einer Sauerstoff-Infiltrationstechnologie</b> H. Schnepf, INTERGEO Umwelttechnologie und Abfallwirtschaft GmbH, Salzburg, A .....	225
Anhang 1: Tagungsprogramm .....	231
Anhang 2: Teilnehmerliste .....	237

## ***Vorwort der Österreichischen Gesellschaft für Biotechnologie***

Altlasten und rezente Kontaminationen wie Unfälle und menschliches Fehlverhalten stellen eine Gefährdung der Biosphäre dar. Zum Schutz von Mensch, Tier und Pflanze müssen Boden, Wasser und Luft von anorganischen und organischen Schadstoffen möglichst frei gehalten werden.

Für die Sanierung von Böden stehen unterschiedliche Technologien zur Verfügung, die In-situ, On-site und Off-site eingesetzt werden. Solche Verfahren sind das Waschen des Bodens mit Wasser, das Extrahieren mit organischen Lösungsmitteln, die thermische Behandlung, die Verfestigung des Bodens (Immobilisierung) und die biologische Reinigung. Die Vorteile der biologischen Bodenreinigung liegen in einer hohen Umweltverträglichkeit des Verfahrens, das durch minimalen Energieeinsatz ohne Schaffung neuer Entsorgungsprobleme die Elimination und auch Mineralisation der Schadstoffe ermöglicht. Die Nachteile dieser Methode liegen in einem größeren Zeitbedarf und in der zu langsamen Abbaubarkeit mancher organischer Schadstoffe.

Die Tagung "Mikrobiologische Bodensanierung - Theorie und Praxis" in Innsbruck-Igls hatte zum Ziel, die Möglichkeiten und Grenzen der mikrobiologischen Bodensanierung aus wissenschaftlicher und angewandter Sicht aufzuzeigen, den Wissens- und Erfahrungsaustausch zu fördern und neue Wege der Machbarkeit zu finden. Die Tagungsbeiträge zeigten, daß neben verfeinerten Technologien der mikrobiologischen Bodensanierung von Mineralölkohlenwasserstoffen vor allem Methoden für den Abbau schwer abbaubarer Verbindungen wie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in den Vordergrund des Interesses rücken. Die noch spezifischeren Leistungsanforderungen an die für solche Aufgaben einsetzbare pilzliche und bakterielle Mikroflora lassen Anwender und forschende Mikrobiologen und Chemiker näher zusammenrücken.

Mit der Veranstaltung wurde der Versuch unternommen, in einem überschaubaren Rahmen Wissenschaftler und Anwender des mitteleuropäischen Raumes zu einem nachhaltigen Fachgespräch zu vereinen. Die Beiträge der Referenten und die lebhafteste, konstruktive Diskussion der Teilnehmer aus fünf Staaten haben gezeigt, daß zur Lösung unterschiedlicher Problemfälle durchaus verschiedene Sanierungsverfahren sinnvoll sind. Damit sei auch aufgerufen, in Zeiten eines enger werdenden Marktes die unterschiedliche Eignung diverser Verfahren durch Kooperationen problemorientiert und effizient zu nutzen.

Trotz beachtlicher Fortschritte verschiedener biologischer Sanierungstechnologien ist nicht zu übersehen, daß die ursächlichen Zusammenhänge für Erfolg und Mißerfolg einer Behandlung weitgehend unbekannt sind. Erst durch die bessere Kenntnis der zwischen Boden, Schadstoff und Organismen ablaufenden komplexen physikalischen, chemischen und

biologischen Prozesse kann ein Verfahren optimiert und das angestrebte Sanierungsziel erreicht werden. Die bisher schwierige Kalkulierbarkeit von Sanierungserfolgen trug des öfteren dazu bei, daß biologische Verfahren in Mißkredit gerieten. Zur Sicherung des Erfolges sollte die gewiß aufwendigere Möglichkeit einer wissenschaftlichen Begleitung gesucht werden. Kausale Zusammenhänge sind in gut ausgestatteten Laboratorien von spezialisierten Fachkräften leichter aufzuklären und können kurzfristiger zur Optimierung oder Neuentwicklung von Verfahren beitragen. In diesem Zusammenhang sei auch auf die Qualitätssicherung des Endproduktes als wesentliches Kriterium für eine erfolgreiche mikrobiologische Bodensanierung und deren Akzeptanz hingewiesen.

R. Margesin

F. Schinner

(Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie, Sektion West)

## *Vorwort des Umweltbundesamtes*

Zu der Sorge um die zunehmende Verschmutzung von Wasser und Luft ist in den letzten Jahren auch das Problem der Verunreinigung der Böden hinzugekommen. Neben dem Schadstoffeintrag durch Immissionen wird der Boden direkt durch menschliche Aktivitäten kontaminiert. Der Boden spielt neben seiner unersetzlichen Rolle als Produktionsfaktor in der Rohstoff- und Nahrungsmittelproduktion auch eine wichtige Rolle als Siedlungsraum und als Standort von Betrieben. Die Wiederbenutzung von mit gefährlichen oder toxischen Chemikalien oder Abfällen kontaminierten Standorten wurde als ein gesundheitliches und damit auch wirtschaftliches Problem erkannt. Weiters wurde klar, daß der Boden die ihn kontaminierenden Stoffe in das Grundwasser abgeben kann und damit eine Gefährdung der Trinkwasserreserven der Zukunft besteht. Diese Erkenntnisse führten dazu, daß die Notwendigkeit der Sanierung verunreinigter Böden und sogenannter Altlasten verstärkt in umweltpolitischen Überlegungen berücksichtigt wurde. Das Altlastensanierungsgesetz aus dem Jahr 1989 unterstreicht die Wichtigkeit dieses Problemkreises auch in Österreich.

Primäres Ziel eines vorsorgenden Umweltschutzes muß es sein, den Boden und seine Fruchtbarkeit zu bewahren sowie das Grundwasser vor Verschmutzung zu schützen. Für bereits bestehende Kontaminationen sowie trotz aller Vorsorgemaßnahmen neu hinzukommende stellt sich jedoch die Aufgabe der Reinigung bzw. Sanierung. Dies auch aus dem Grund der nur mehr beschränkt verfügbaren Kapazitäten für eine Deponierung von verunreinigtem Erdreich.

Neben den bisher vorwiegend angewandten Verfahren der Immobilisierung von Schadstoffen durch Einkapselung, Sperrbrunnen und Verfestigung nehmen biologische Reinigungsverfahren einen zunehmenden Anteil bei Sanierungen von verunreinigtem Boden ein. Diese Tendenz trifft nicht nur auf Österreich zu, sondern ist auch international festzustellen.

Die Tagung "Mikrobiologische Bodensanierung – Theorie und Praxis" in Innsbruck-Igls hatte zum Ziel, Erkenntnisse aus der Wissenschaft und Erfahrungen aus der Anwendung dieser Sanierungstechnologien einem Fachpublikum vorzustellen und zu diskutieren. Die schriftliche Fassungen der Vorträge und ergänzende Beiträge von Teilnehmern liegen nun als Tagungsband vor. Es ist zu hoffen, daß diese umfassende Darstellung der Möglichkeiten der biologischen Bodenreinigung zu einer höheren Bekanntheit und gesteigerten Akzeptanz und damit zu einem vermehrten Einsatz dieser Verfahren führt.

Zusammenfassend lassen sich aus den Vorträgen und Diskussionen der Tagung die folgenden Schlußfolgerungen ziehen:

- Im Bereich der mikrobiologischen Grundlagenforschung verbleibt ein weiter Bereich für eine intensive Bearbeitung. Vor allem Erkenntnisse über die Stoffwechsellleistungen der Mikroorganismen sowie die Interaktionen im Ökosystem Boden wären wichtige Voraussetzungen für verbesserte Technologien zur biologischen Bodenreinigung und deren Vorhersagbarkeit.
- Auch eine verstärkte Zusammenarbeit von Wissenschaftlern und Anwendern sollte dazu führen eine Verbreiterung der Einsatzmöglichkeiten und eine Verbesserung der Sanierungserfolge biologischer Bodenreinigungsverfahren zu erreichen.
- Die Verbesserung der Vorhersagbarkeit der Abbauleistung und Sanierungsdauer sowie Prüfschemata für die Abschätzung der Einsatzmöglichkeit von biologischen Sanierungsverfahren sind wichtige Voraussetzungen für eine gesteigerte Akzeptanz und Anwendung dieser Sanierungsverfahren.

- Eine umfangreiche Prüfung des jeweiligen speziellen Schadensfalles vor Inangriffnahme einer Sanierung ist für einen Erfolg besonders wichtig. Die gemeinsame Anwendung verschiedener Verfahren durch die an der Sanierung Beteiligten sollte deren Effizienz und auch die Wirtschaftlichkeit erhöhen.
- Die Festlegung von sinnvollen Grenzwerten oder Zielwerten für die Bodenreinigung ist für eine sichere Anwendung und die weitere Verwendung des gereinigten Bodens notwendig.
- Die Anwendung von gentechnisch veränderten Organismen für Aufgaben bei der Bodensanierung ist derzeit nicht zu erwarten. Hingegen mag die Verwendung von angereicherten Spezialkulturen nativer Mikroorganismen bei speziellen Problemstellungen sinnvoll sein. Allerdings wird die Optimierung der Bedingungen der nativen Mikroorganismenpopulation hinsichtlich der Sauerstoff- und Nährstoffversorgung als üblicherweise ausreichend für die gewünschte Abbauleistung angesehen.

M. Schneider

## ***Microbiological Soil Remediation – Abstract***

The primary goal of preventive environment protection must be to preserve the soil and its fertility and to protect ground water from contamination. Contaminations which have already occurred must be cleaned-up. Different techniques are available (in situ, on site, off site).

Besides the processes used up to now, mainly consisting of immobilization of the pollutants by capsulating, capture wells and solidification, biological remedial processes are playing a more and more important part in the clean-up of contaminated soil.

One of the benefits of biological soil clean-up is the high environmental compatibility of the process, which allows to eliminate and also to mineralize the pollutants with minimal energy input without creating new disposal problems. The disadvantages of this process are the higher time requirements and the slow degradability of some organic substances.

The goal of the conference "Microbiological Soil Remediation – Theory and Practical Experience" in Innsbruck-Igls was to present and to discuss with experts findings from science and practical experiences with these remediation technology. The lectures and complementary contributions of participants are now available as conference paper.

We can summarize the lectures and discussions as follows:

- Intensive work is still required in basic microbiological research. In particular, knowledge on the metabolic capacities of microorganisms as well as the interactions in the ecosystem "soil" are important prerequisites for improvement of biological soil cleaning techniques and their applicability.
- Through intensive cooperation between scientists and users, the range of application should be extended and the results of biological soil remediation processes should be improved.
- To increase the acceptance and the actual application of these clean-up processes it would be necessary to improve the predictability of the degradation capacity and of the remediation duration and to create check schemes to evaluate the range of application of biological clean-up processes.
- Before starting a clean-up, the respective characteristics of the particular damage must be examined in depth to ensure the success of remediation. The cooperative application of different processes by all those who participate in remediation should increase the efficiency and the economics of the application.
- By setting appropriate limit values or target values for soil remediation, the safe application of clean-up processes and the further use of the treated soil will be ensured.
- At the moment, it is not expected to use genetically engineered microorganisms for soil remediation. On the other hand, the use of enriched special cultures of native microorganisms might be convenient in view of special remediation problems. However, optimizing the conditions of native microorganisms populations regarding oxygen and nutrients supply is usually considered as sufficient to obtain the desired degradation capacity.



# Bodensanierung im Rahmen einer aufrechterhaltbaren Gesamtwirtschaft

Heinrich Wohlmeyer

ÖGBT

Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie  
Kleine Sperlgasse 1/37, A-1020 Wien

*"Es gibt in der ganzen Natur keinen wichtigeren, keinen der Betrachtung würdigeren Gegenstand als den Boden! Es ist ja der Boden, welcher die Erde zu einem freundlichen Wohnsitz der Menschen macht; er allein ist es, welcher das zahllose Heer der Wesen erzeugt und ernährt, auf welchem die ganze belebte Schöpfung und unsere eigene Existenz letztlich beruhen."*

*Friedrich Albert Fallou 1862<sup>1</sup>*

## **Zusammenfassung:**

Die derzeit praktizierte Bodenwirtschaft baut in ihrem Basisverständnis auf der scheinbar unbegrenzten Verfügbarkeit fossiler Rohstoff- und Primärenergieträger auf.

Die Bewahrung der Böden und die Förderung der natürlichen "Bodenfruchtbarkeit" ist daher in den Hintergrund getreten. Die Spielregeln der Bodenwirtschaft werden nicht mehr aus dem Gesichtspunkt der generellen Knappheit an ökologisch intakten Böden sondern eher aus dem Blickwinkel des Grundwasserschutzes definiert.

In einer aufrechterhaltbaren Wirtschaft hingegen sind die Böden ein knappes Gut, da die energie- und materialsparende Wahrnehmung aller sich bietenden natürlichen Synergismen im Zentrum der Bedarfsdeckungsstrategien des Menschen stehen muß.

Was die Wahl der Methode der Bodensanierung betrifft, so wird im Rahmen eines aufrechterhaltbaren Zivilisationsstiles den energie- und materialsparendsten Techniken der Vorzug zukommen müssen. Dies bedeutet Vorrang für die biotechnologische Bodensanierung

Bodensanierung zur Wiederherstellung intakter Böden ist daher eine zentrale Aufgabe der Zukunftssicherung.

## I. Die bodenlose Gesellschaft (Standortbestimmung)

Das vorangestellte Zitat von F.A. Fallou steht in dramatischen Gegensatz zur Praxis unserer fossil getriebenen Zivilisation.

Wenn Sie auf das Inntal hinausblicken, dann werden Sie feststellen, daß gerade jene fruchtbaren Talböden, die unsere Vorfahren wie ihren Augapfel gehütet haben, zugebaut und zubetoniert werden. Die Land- und Forstwirtschaft ist zur ökonomischen Bedeutungslosigkeit herabgesunken. Ihr wird de facto nur mehr die Funktion der Erhaltung eines liebgewonnenen Landschaftsbildes und die Reservehaltung von Grund und Boden für den industriell-gewerblichen Bereich sowie für Siedlungs- und andere Kommunalzwecke zugemessen.

In einer Periode der Menschheitsentwicklung, die von Agrarüberschüssen gekennzeichnet ist, die ein regelmäßiges Thema der Presseberichterstattung darstellen ("Getreide- und Butterberge", "Milchseen" etc.), hat sich stillschweigend die derzeit vorherrschende Meinung breit gemacht, daß lebende Böden, die land- und forstwirtschaftlich genützt werden, letztlich nur die erwähnte Reservehaltungsfunktion für die übrige Wirtschaft haben. Letztere hat ja die höhere Wertschöpfung und kann daher höhere Preise zahlen. Außerdem wird mit vorgehaltener Hand argumentiert, daß die Umwidmung von Böden die kostspieligen Agrarüberschüsse senkt. Wie falsch und selbstzerstörerisch diese Einschätzung ist, zeigt ein kurzer Blick auf die ökologische Situation und auf die notwendigen Spielregeln einer aufrechterhaltbaren Bewirtschaftung unseres Planeten.

### 1. Bodenwirtschaft - Traditionelle versus zukunftsorientierte Betrachtungsweise:

Die *gegenwärtig vorherrschende Dynamik der Bodenwirtschaft* in den Industriestaaten ist nur auf dem Hintergrund einer die fossilen Ressourcen plündernden Gesamtwirtschaft zu verstehen. Diese führt zu temporären - nur für die Zeit der Plünderung aufrechterhaltbaren - Überschüssen in der land- und forstwirtschaftlichen Produktion (Siehe Graphiken 1 und 2). Auf dem Hintergrund dieser plünderungsbedingten Überschüsse wird einerseits mit den Böden verschleudernd umgegangen und andererseits wird versucht, die Arbeitsproduktivität durch den Einsatz von chemischen Hilfsstoffen massiv anzuheben, um mit den steigenden Grenzproduktivitäten der Arbeit im industriellen Bereich mithalten zu können.

Das Anstreben der maximalen natürlichen Bodenfruchtbarkeit ist kein ökonomisches Zentralziel mehr. Die Böden werden zum Teil nur mehr als Nährstoffhaltesubstrat gesehen. Praktiziertes Ziel der "modernen" Hauptstrom-

Agrikultur ist es, die Böden mittels erheblichen Fremdstoffeinsatzes auf ein möglichst einheitliches und jährlich gleichbleibendes Produktionsniveau zu bringen<sup>2</sup>. Allerdings wurde den letzten Jahrzehnten der notwendige Schutz der Grund- und Oberflächenwässer als Begrenzung für dieses Aktionsmuster entdeckt. Boden-sanierung wird daher derzeit vor allem im Hinblick auf den Wasserschutz gesehen (siehe Graphik 3)<sup>3</sup>. Dies ist auch deshalb verständlich, weil die Ballungszentren eine höchst wasserintensive Hygiene und Entsorgung entwickelt haben, in denen bereits unter den derzeitigen Rahmenbedingungen konsumfähiges Wasser immer mehr zum begrenzenden Faktor wird. Eine *zukunftsorientierte Bodenwirtschaft* darf jedoch nicht nur auf den Wasserschutz beschränkt sein, sie muß von geänderten Leitvorstellungen (Paradigmen), von einer radikal korrigierten "geistigen Landkarte" ausgehen.

## 2. Die falsche geistige Landkarte der ökologisch bodenlosen Gesellschaft

Voraussetzung für diese Kurskorrektur sind zwei wesentliche ökologische Erkenntnisse:

- a) Die **derzeitige ökologische Krise** ist eine **Stoffstromkrise**, die es erfordert, daß in den Industriestaaten die Energie- und Materialintensität des Wirtschafts-stiles auf rd. 1/10 des derzeitigen Niveaus abgesenkt wird<sup>4</sup>.
- b) Die Erhaltung der Lebensgrundlagen des Menschen als Teil der Biosphäre erfordert die **Beachtung der Systemprinzipien der Biosphäre** als außerhalb der Disposition des Menschen stehende **Systemgrenze** (siehe Graphik 4)<sup>5</sup>.

Sieht man die moderne Industriegesellschaft im Lichte der beiden vorstehenden unverzichtbaren Basisanforderungen dann ist die synergistische Nutzung der Böden eine *conditio sine qua non* (ein unverzichtbarer Teil) eines aufrechterhaltbaren Bedarfsdeckungsstiles der Menschheit. Eine bodenlose Pflanzenproduktion in Glashäusern auf Nährlösungen, also industriell gestaltete Hydroponik, die gemäß der Phantasie der Hauptstrom-Agrikulturfachleute die traditionelle Landbewirtschaftung ablösen sollte, ist dann nicht mehr vertretbar. Sie scheidet nicht nur aus Gründen des Energie- und Materialbedarfes aus, sondern auch wegen der nicht im Prozeßdesign berücksichtigten Entsorgung (Kreislaufführung) der Nährlösungen, für die stillschweigend funktionstüchtige Böden vorausgesetzt werden müssen.

Letzteres leitet zur Tatsache hin, daß für die schadlose Reintegration von anthropogenen Abfallströmen in die Biosphäre immer Flächen mit reichem Bodenleben notwendig sind. Die **Böden** werden somit zum zentralen knappen Faktor und zur **Stoffstromdrehscheibe** im Rahmen eines aufrechterhaltbar gestalteten Bedarfsdeckungsstiles<sup>6</sup>.

## II. Das Anforderungsprofil der Zukunft

Strategische Planung im Unternehmensbereich muß versuchen, Rahmenbedingungen, die in 20 - 30 Jahren gegeben sein werden, zu antizipieren. Staatliche strategische Planung, die langfristig nutzbare und die Richtung der Gesamtentwicklung beeinflussende Strukturen schafft, sollte im Design jedoch um 100 Jahre vorausdenken, zumal es ein Erfahrungswert ist, daß grundlegende geistige Änderungen eine "Durchsickerzeit" von etwa 50 Jahren und die Ausformung neuer Technologien von ihrer Entdeckung bis zur kaum mehr verbesserbaren sowie breit anwendbaren Hochform, eine Entwicklungszeit von ca. 30 Jahren (3 - 4 Abschreibungsperioden) haben.

Die sich unübersehbar aufbauenden ökologischen Risiken<sup>7</sup> lassen es als höchst wahrscheinlich erscheinen, daß die Menschheit in absehbarer Zeit gepanikt aus der Plünderung der fossilen Ressourcen und aus der Thernukleartechnik aussteigen wird, um sich verspätet in allen Wirtschaftsbereichen ökosystemkonformen Bedarfsdeckungsstrategien zuzuwenden, weil die eingegangenen Risiken nicht länger verdrängt werden können. Die Beachtung der Systemprinzipien der Biosphäre sowie die Pflicht zur Nutzung der jeweils umweltfreundlichsten, nach dem Stand der Wissenschaft und Forschung zur Verfügung stehenden Techniken werden dann zu den allgemeinen und selbstverständlichen Rechtspflichten gehören.

Die gesamte Erde wird als ökologisches Bilanzgebiet angesehen werden (siehe Graphik 5) und der Schutz der das Überleben sichernden "Commons" (Gemeingüter der Menschheit) wird internationales Hauptanliegen sein.

Dies alles bedeutet, daß neben der solaren Orientierung der Energieversorgungssysteme biokatalytische Prozesse, die natürliche Synergismen nützen, und es ermöglichen, menschliche Nutzungsschleifen im Bypass in natürliche Kreisläufe einzuhängen, Vorrang vor anderen Wegen der menschlichen Bedürfnisbefriedigung haben werden<sup>8</sup>.

Böden mit hoher natürlicher Fruchtbarkeit wird höchster Stellenwert zukommen. Der nachhaltige Wohlstand eines Landes wird maßgeblich von den pro Einwohner zur Verfügung stehenden Quadratmetern an ökologisch intakten Böden bestimmt sein.

Der Bodensanierung wird daher steigende Bedeutung zukommen.

Bezüglich der hierfür anzuwendenden **Methoden** wird der biotechnologischen Bodensanierung im Rahmen der von ihr abdeckbaren Aufgabenstellungen der **Vorrang** einzuräumen sein, weil es sich im Prinzip um eine energie- und materialsparende sowie ökosystemkonform anwendbare Technik handelt. Die

**strategische Planung** auf staatlicher und unternehmerischer Ebene sollte daher der **biotechnologischen Bodensanierung** besonderes **Augenmerk** schenken. Dies gilt nicht zuletzt auch für die Forschungsplanung.

#### Fußnotenverzeichnis

<sup>1</sup>Zitiert nach Schroeder D., Bodenkunde in Stichworten, 4. Aufl., Verlag Ferdinand Hirt AG, Unterägeri (CH) - Würzburg (D), 1983.

<sup>2</sup>Siehe Blum W., Anthropogene Materialströme und Naturhaushalt aus der Sicht nachhaltiger Bodenbewirtschaftung, in "Neue Partnerschaften in der Marktwirtschaft oder ökologische Selbstzerstörung", Europäisches Forum Alpbach 1992, Sonderausgabe der Zeitschrift "Förderungsdienst" des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Wien, 1992.

<sup>3</sup>Siehe Wohlmeyer H., Wasser für Morgen, Schriftenreihe des Clubs Niederösterreich, Interessensgemeinschaft ländlicher Raum, Nr. 3/1987.

<sup>4</sup>Siehe auch Schmidt-Bleek F., Wieviel Umwelt braucht der Mensch?, Kapitel 5 "Der Faktor 10", Birkhäuser Verlag, Berlin-Basel-Boston, 1994.

<sup>5</sup>Siehe Wohlmeyer H., Spielregeln der Biosphäre als Maßstab für ordnungspolitisches Handeln in der Gesellschaft, in "Ökologisch-soziale Marktwirtschaft auf dem Prüfstand, Landwirtschaft und Weltwirtschaft", Europäisches Forum Alpbach 1990, Sonderausgabe der Zeitschrift "Förderungsdienst" des Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Wien, 1990, p.55 ff, und

Zur Rezeption der ökologischen Vorgaben in Gesellschaft und Gesetzgebung, Wien 1994 (in Publikation).

<sup>6</sup>Der im Rahmen der österreichischen SUSTAIN-Gruppe entwickelte Sustainable Process Index (SPI) der Techniken von der benötigten Fläche her beurteilt, versucht dieser Erkenntnis konkret Rechnung zu tragen.

$A_{TOT} = \sum A_R + \sum A_E + \sum A_I + \sum A_P$  in  $m^2$ .

$A_R$  = Fläche für die aufrechterhaltbare Produktion der Rohstoffe

$A_E$  = Fläche für die aufrechterhaltbare Bereitstellung von Energie

$A_I$  = Fläche für die Bereitstellung von Strukturusername (insbesondere Maschinen und Apparate)

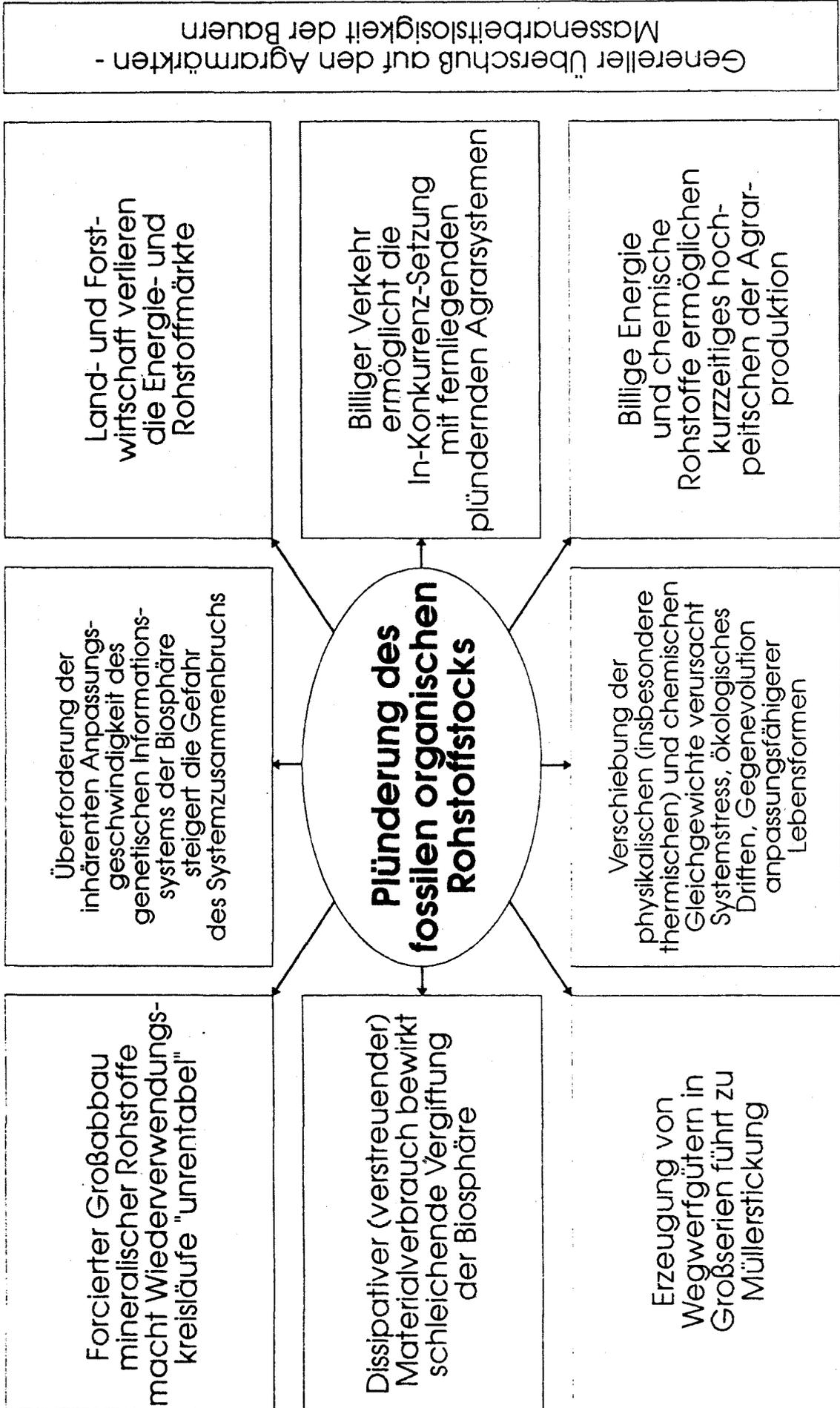
$A_P$  = Fläche für das Recycling oder die Entsorgung des Produktes inklusive der Nebenproduktflüsse.

Siehe auch Wohlmeyer H. und Steinmüller H., First Results from Austria on "Regional Islands of Sustainability", Abschnitt 4 (in Publikation).

<sup>7</sup>Siehe z.B. Studie des Fraunhofer-Institutes für Systemtechnik und Innovationsforschung für die Generaldirektion XII der Kommission der Europäischen Gemeinschaft, The Costs of Climate Change, Karlsruhe, 1992.

<sup>8</sup>Siehe auch die Vorworte zum Bericht des Bundesministeriums für Wissenschaft und Forschung und der Österreichischen Gesellschaft für Biotechnologie "Biotechnology in Central European Initiative Countries", Wien, 1992.

# WESENTLICHE WIRKUNGSLINIEN DER PLÜNDERUNG DER FOSSILEN RESSOURCEN



Massenproduktion und Massenarbeitslosigkeit

Destabilisierung der Ökosysteme und der sozialen Systeme;  
Verarmung der kommenden Generationen und Gefährdung ihrer Lebensbasis



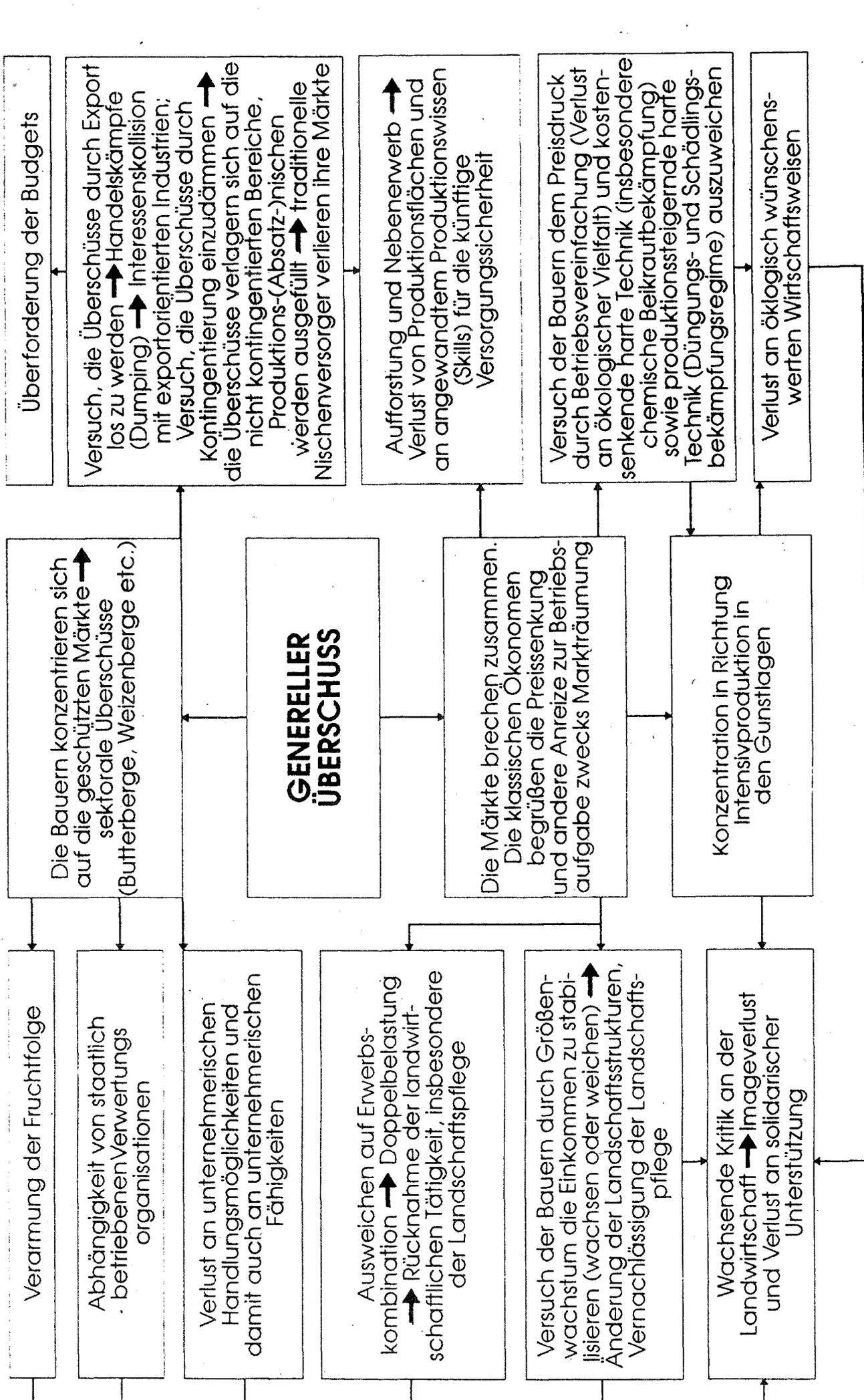
Datum: 5.11.93

Name:

Ausgabe:

Nummer:

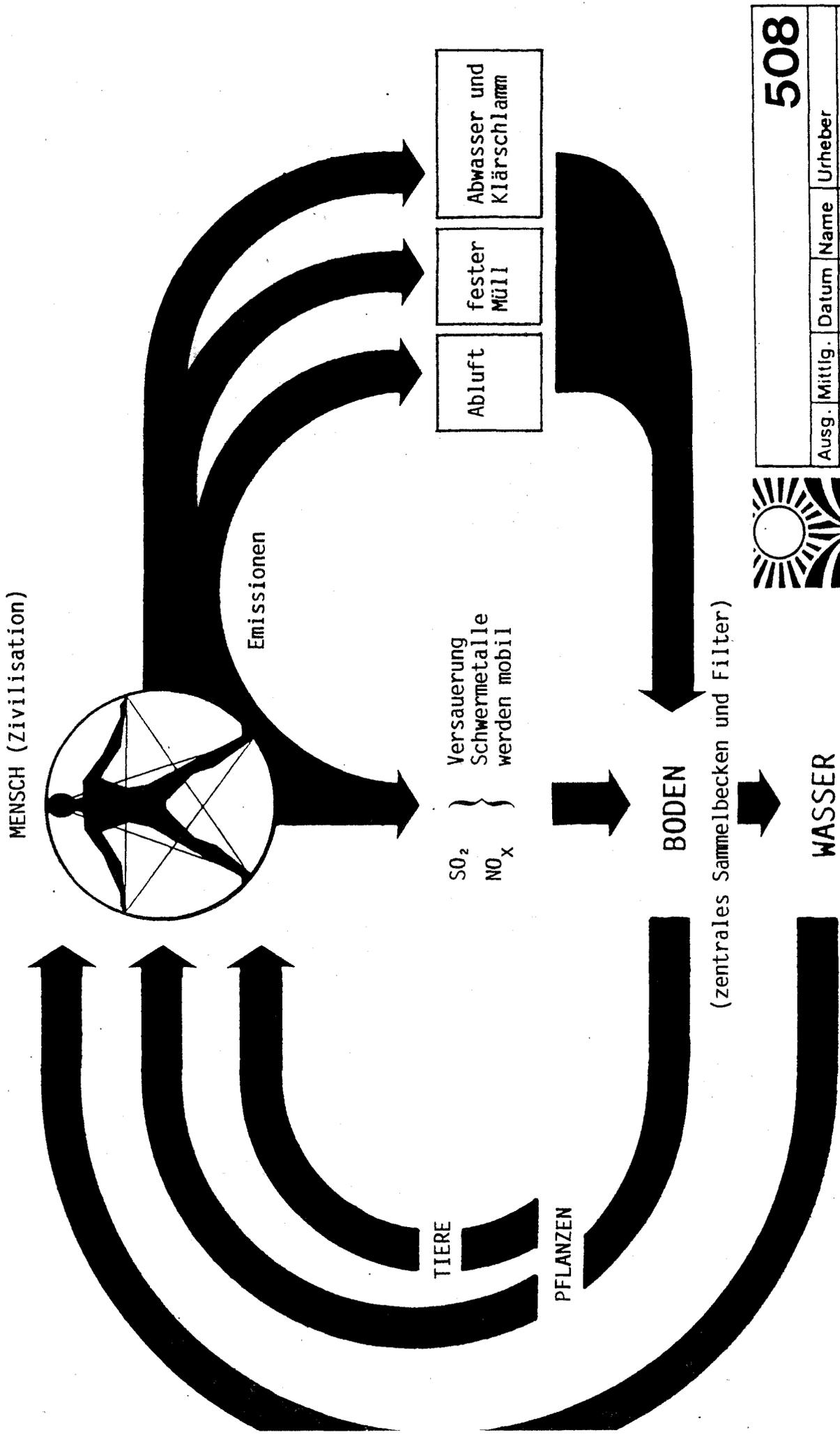
1474



Datum: 5.11.93  
 Name:  
 Ausgabe:

Nummer:  
 1475

# Die Wasserwirtschaft im Systemzusammenhang

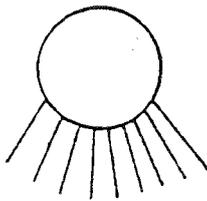


<b>508</b>			
Ausg. Mittlg.	Datum	Name	Urheber
1	117	870428 HW	

# PRÜFKRITERIEN FÜR POLITISCHE UND UNTERNEHMERISCHE ENTSCHEIDUNGEN (ENTSCHEIDUNGS - CHECKLIST)

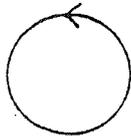
EBENE I) AUSRICHTUNG DER ENTWICKLUNG AUF NACHHALTIGKEIT:  
DURCH DIE DECKUNG UNSERER GEGENWÄRTIGEN BEDÜRFNISSE  
DÜRFEN DIE CHANCEN ZUKÜNFTIGER GENERATIONEN NICHT  
AUSGEHÖHLT WERDEN

EBENE II) BEACHTUNG DER SYSTEMPRINZIPIEN DER BIOSPHÄRE



Solare Orientierung  
der gesamten Biosphäre

Entropie-  
verminderung

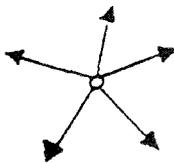


Geschlossene Stoff-  
kreisläufe

Minimierung  
der Entropie-  
produktion

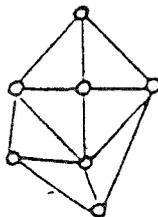


Energie- und Material-  
nutzungskaskade



Maximale Vielfalt  
(Maximum an Optionen)

Erhöhung der  
ökologischen  
Stabilität

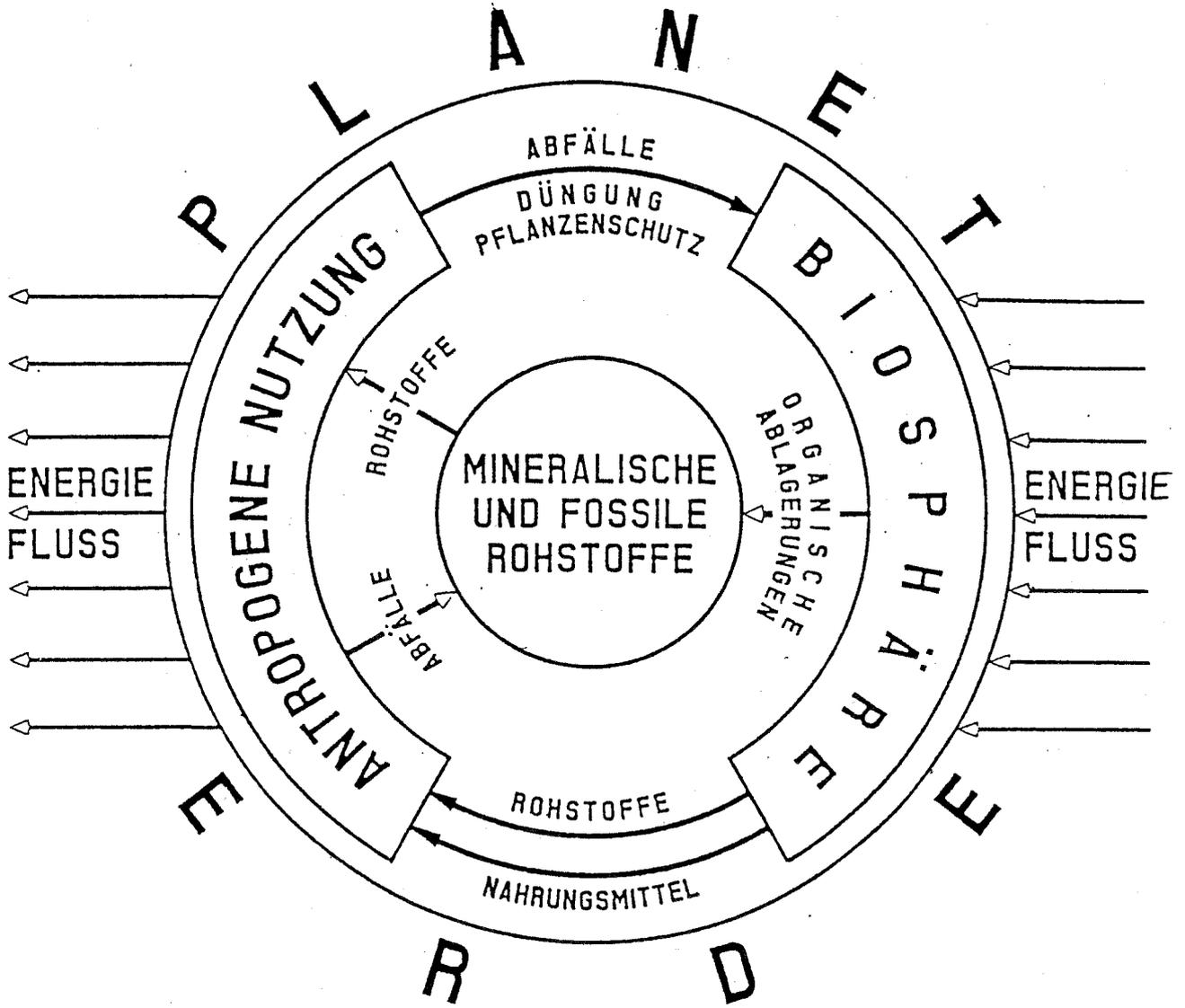


Netzwerk dezentralisiert  
organisierter Systeme



1476/1				
Ausg.	Mitglg.	Datum	Name	Urheber
1		2910 1991	IIW	

Bilanzgebiete des Planeten Erde



Quelle: "Kreislaufwirtschaft - Die Grundlage für eine ökosoziale Technik",  
 Narodoslawsky M. und Moser F.,  
 Technische Universität Graz



1040				
Ausg.	Mittlg.	Datum	Name	Urheber
2			HW	
25.11.93				

# **Grenzwerte für den Bereich Altlasten – Interpretation, Bewertung, Bedarf**

*Dr. H.-W. Wichert, VAB/Vermittlungsstelle der Wirtschaft für  
Altlastensanierungsberatung e. V., Köln*

## **Zusammenfassung**

Erhebliche Bemühungen zur Definierung von "Grenzwerten" um praktikable und juristisch gesicherte Werte sind für den Bereich Altlasten bundesweit zu verzeichnen. Gerade die Erfahrungen mit der sogenannten Hollandliste mit der Angabe von Prüfwerten für die verschiedenen Elemente ohne Bezug zu Nutzung, Bodenstruktur, chemischer Bindung und Löslichkeit der Stoffe ist sehr unbefriedigend.

Eine Definition der Begriffe mit entsprechender rechtlicher Verbindlichkeit und der unterschiedlichen toxikologischen Bewertung ist bisher erst in Ansätzen gelungen. Erst die Bewertung über die stoffspezifischen Wirkungspfade erlauben eine bessere Erfassung der Gefährdung eines anzunehmenden Schutzgutes.

Für die im Labor gemessenen Werte in Verbindung mit der unbefriedigenden repräsentativen Probenahme brauchen wir dringend einheitliche Maßstäbe. Eine Vielzahl von Vorschlägen zur Vorgehensweise bei der Festsetzung von Werten werden vorgestellt.

Zum Schluß wird ein Ausblick auf die weitere Entwicklung versucht. Ein Konsens auf fachlicher Ebene scheint zwischen den verschiedenen Fachdisziplinen möglich, wenn es gelingt, "eine Sprache" zu sprechen.

## 1. Einführung

Der Aufgabe, für den Bereich der Altlasten "Grenzwerte" zu definieren und damit praktikable und juristisch gesicherte Werte zu haben, sind bundesweit erhebliche Aktivitäten gewidmet. Eine Vielzahl von Arbeitskreisen wollen und/oder sollen sich um diese schwierige Aufgabe verdient machen. In welcher Schwierigkeit diese Kreise sich z.Z. befinden, ist u.a. mit der Tatsache begründet, daß es auf dem Gebiet bis heute nicht einmal einheitliche Definitionen für die verwendeten Begriffe gibt.

Alle benutzen mehr oder weniger erfolgreich die sogenannte "Hollandliste", bei der über die Anwendung der ABC-Werte bereits keine einheitliche Betrachtung festzustellen ist. Inzwischen haben die Holländer Ihre Liste in vielen Teilen überarbeitet, wir in Deutschland benutzen diese weiter in Ermangelung eigener Regelungen. Man beobachtet bei der täglichen Praxis der Gefährdungsabschätzung und Sanierungsanordnung, daß die "Hollandliste" z.Z. faktisch mehr Gesetzeskraft besitzt als manches Gesetz; wird doch gerade im Umweltschutz von einem erheblichen Vollzugsdefizit gesprochen. Zu hoffen ist, daß es neben der überarbeiteten Hollandliste nicht noch viele weitere Listen geben wird, z.B. Aachener Liste, Hamburger-Liste, LAGA-Liste,..... Die Gefahr der Listen auf Länderebene ist groß, es ist Zeit, daß der Bund hier rechtzeitig Flagge zeigt, wohin die "Reise" gehen soll.

Wir alle sollten wissen, daß es für den Boden den Wert für einen Stoff schlechthin eigentlich nicht geben kann, die wichtigsten Bezugsgrößen neben der Toxizität müßten sein:

- o die künftige Nutzung
- o Bodenstruktur (Korngröße, PH-Wert, Tongehalt)
- o die chemische Bindung
- o die Löslichkeit des Stoffes.
- o geogene Hintergrundbelastung

Zur Klärung dieser Fragen hat sich Herr Prof. Kloke, Berlin besondere Verdienste erworben, zumal er durch die Benutzung seiner Wertetabellen früherer Jahre (Kloke-Liste, Klärschlammverordnung) - zwar zu gänzlich anderen Fragestellungen - besonders gefordert ist. (siehe Abschnitt 5).

Die Analytik von Böden kann im Spurenbereich den Wert ebenfalls nicht in der für einen Chemiker gewünschten Genauigkeit liefern. Die chemische Analytik ist im Bereich der Altlasten noch weit entfernt von einheitlichen und damit vergleichbaren Verfahren, ganz zu schweigen von der "genormten" Probenahme, hier allein sind Fehler von mehreren 100% möglich. Dies bedeutet, daß die Analytik endlich aus dem Zeitalter der Dienstmagd (nach Hulpke) heraus muß; das Liefern von Aktenordnern gefüllt mit Zahlenkolonnen ohne Bewertung des Befundes einschl. Angabe des Analyseverfahrens ist weitgehend wertlos. Zur Erläuterung: Der Begriff z.B. Kohlenwasserstoffe allein ist ohne Bedeutung, wenn nicht erläutert wird, um welche Stoffgruppe es sich handelt.

## 2. Begriffliche Definition

Eine große Schwierigkeit in der Diskussion um die Bewertung der Gefahren durch Altlasten ist allein schon im sprachlichen Gebrauch der Begriffe zwischen den verschiedenen Fachdisziplinen zu beobachten. Einige Begriffe seien hier beispielhaft genannt:

- |                        |                     |
|------------------------|---------------------|
| - Schutzziel           | - Orientierungswert |
| - Nutzungsziel         | - Richtwert         |
| - Gefährdung           | - Grenzwert         |
| - Risiko               | - Schwellenwert     |
| - Ökologischer Schaden | - Vorsorgewert      |
| - Bodenkonzentration   | - Prüfwert          |

Ein Jurist wird die Begriffe entsprechend der rechtlichen Verbindlichkeit deuten, der Toxikologe sieht mehr den zunehmenden Gefährlichkeitsgrad.

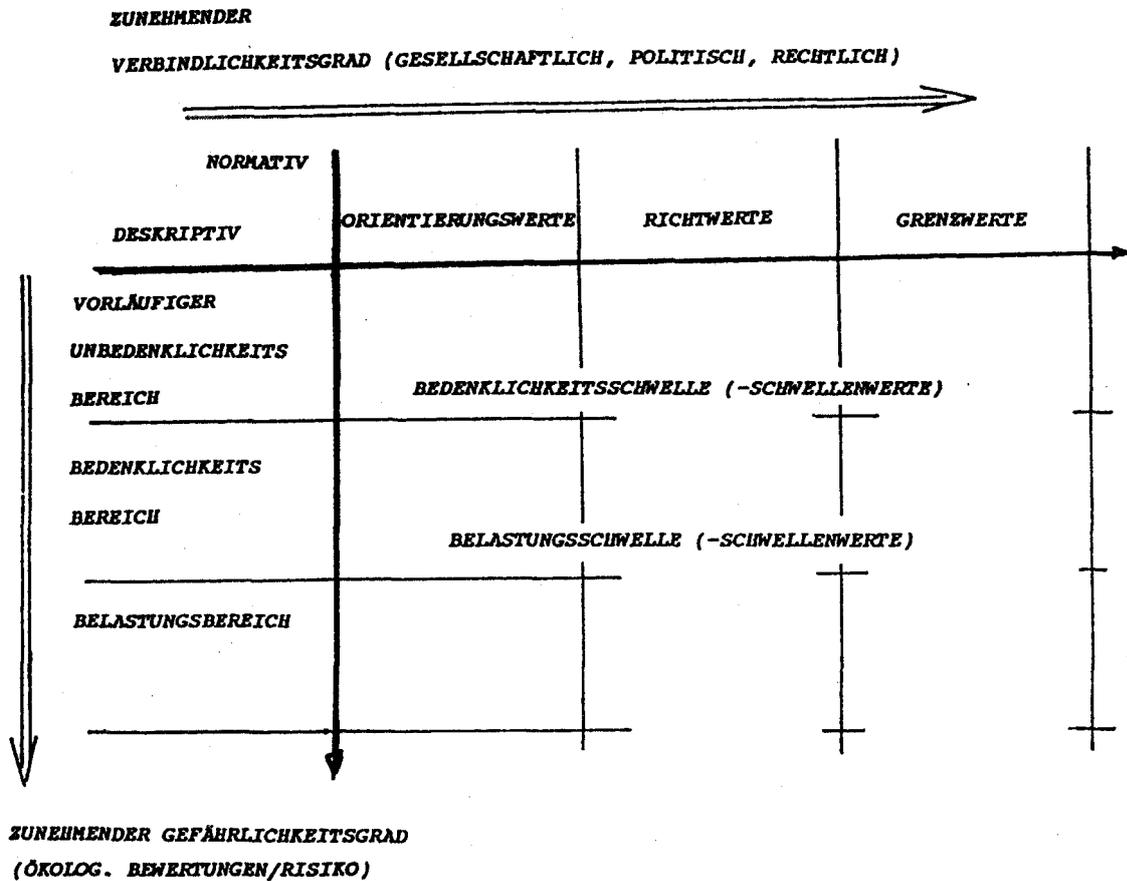


Bild 1: Systematik der Kennwerte zum Bodenschutz

Die in Bild 1 dargestellte Systematik der Kennwerte zum Bodenschutz ist der Versuch des Arbeitskreises Bodenschutz zwischen dem Umweltministerium (BMU) und dem Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI), eine Ordnung in die Verbindlichkeit der Bewertung zu bringen. Erst klare Definitionen schaffen die Grundlage für eine wissenschaftliche Diskussion wie sie Kloke für die Festlegung von Umweltstandards vorgeschlagen hat.

Es ist zu erkennen, daß die Bewertung der Altlasten als Teil des übergeordneten Bodenschutzes eine außerordentlich komplexe und vielfältige Materie ist. Es ist daher kein Zufall, daß diese Thematik als letzte von allen Umweltkompartimenten intensiv behandelt wird. War doch der Glaube an

die Selbstreinigungskräfte des Bodens bis zum Ende der siebziger Jahre noch ungebrochen. Vergraben und vergessen war häufig die Lösung des Problems.

In Abbildung 2 (nach Kloke aus /9/) sind die vielfältigen Parameter der Zusammenhänge dargestellt, beginnend mit den verschiedenen Bodenfunktionen über die Belastungswege, die Bodennutzung und die verschiedenen Ressort-Zuständigkeiten der verschiedenen Ministerien.

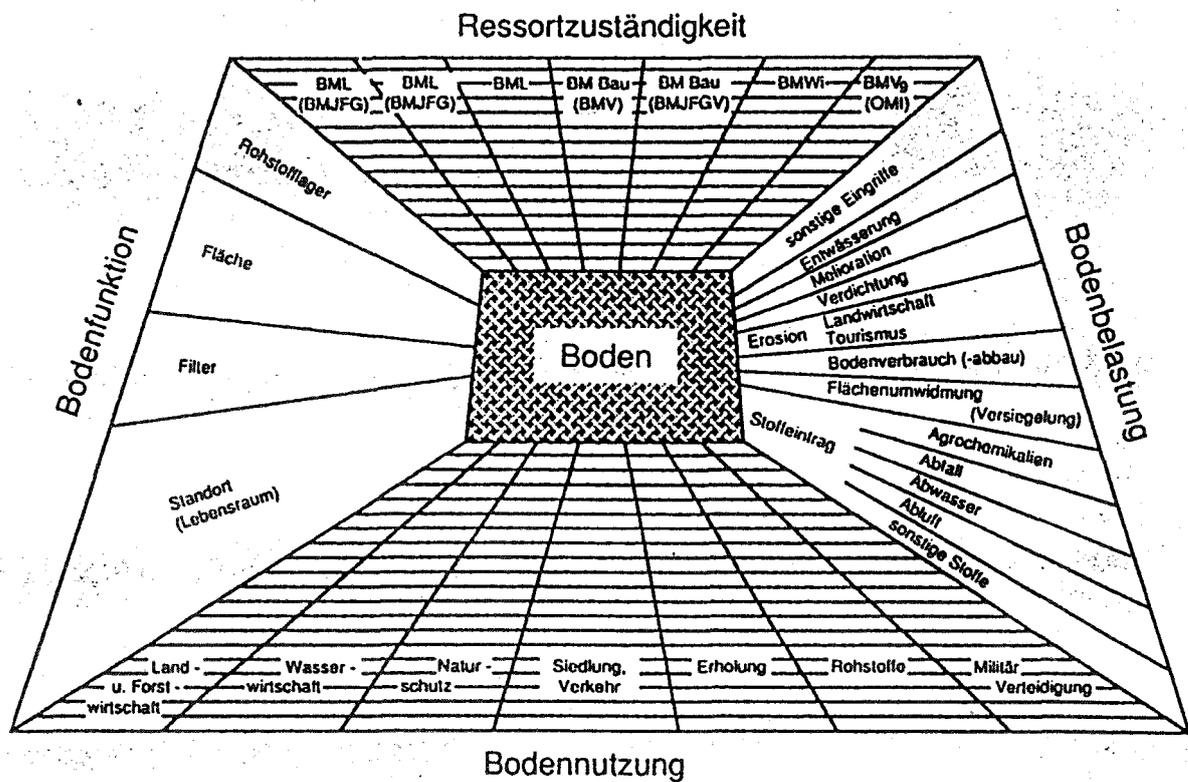


Bild 2: Zusammenhänge des Bodenschutzes unter beispielhafter Betrachtung von Nutzung, Bodenfunktionen, Bodenbelastung und Zuständigkeit (nach Kloke /9/)

### 3. Wirkungspfad

Will man die Gefährdung für den Menschen, Tiere, Pflanzen aber auch für die Umwelt (Ökosystem) herausfinden, muß neben der stofflichen Betrachtung immer der Wirkungspfad eine entscheidende Rolle spielen. Bild 3 zeigt die Migration der Stoffe im Boden, die Pfade der Kontamination aber auch der Abbaumechanismen, über die die Stoffe das Schutzgut erreichen und damit eine Gefahr bedeuten können. Chemische Zersetzung in Verbindung mit einer Wasserlöslichkeit können das Grundwasser gefährden, flüchtige Stoffe werden uns u.a. über den Luftpfad gefährden können. Man erkennt, daß erst das Wissen um diese Stofftransporte uns erlauben zu erkennen, ob eine Gefahr für die Schutzgüter gegeben ist.

Der Einfluß der Stoffe im Boden setzt sich aus den 4 Elementen zusammen:

- o der Expositions-Konzentration
- o den Stoffwirkungen
- o der Einwirkzeit
- o der Bindungsform

Diese können nur stoffspezifisch betrachtet werden.

Ist ein Stoff im Boden als persistent zu betrachten, so ist die Wirkung auf ein anzunehmendes Schutzgut Grundwasser und/oder Mensch gleich null, wenn der Stoff im Boden unterhalb der Geländeoberfläche aber noch in ausreichendem Abstand zum Grundwasser liegt.

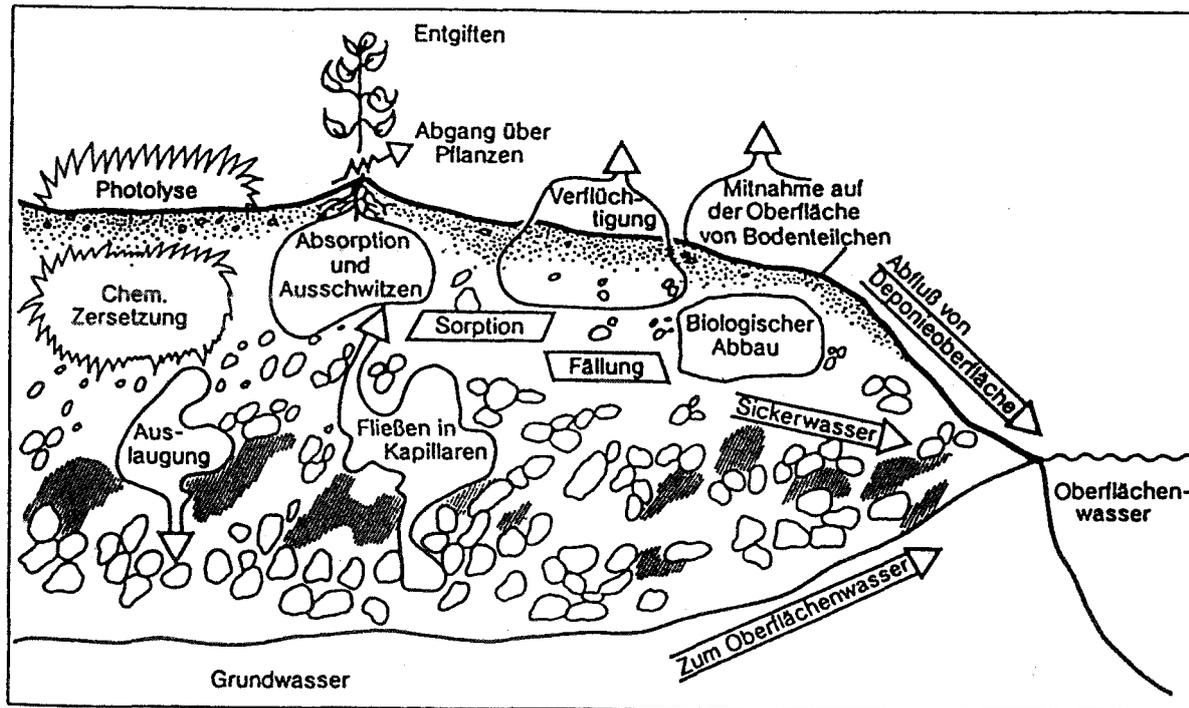


Bild 3: Migration der Stoffe im Boden (EPEA 1984/aus/19/)

Wieder anders ist es, wenn ein Stoff rasch im Boden abgebaut wird.

Es ist hieraus leicht zu erkennen, daß die Wege/Pfade nicht nur als Gefährdung, sondern auch gleichzeitig als grundsätzliche ideale Möglichkeit der Sanierungstechnologien begriffen werden können, denn es ist davon auszugehen, daß die Vorgänge in der Natur meist nach dem Minimumprinzip also mit dem geringsten ökonomischen Aufwand ablaufen.

Eine weitere wichtige Frage wird es sein, Maßstäbe zu entwickeln, welche die unterschiedlichen Schutzzielprofile

1. der Vermeidung eines Stoffeintrages  
als Vorsorge oder
2. der Gefahrenabwehr

differenzierend berücksichtigen. Es ist sicher so, daß häufig bei der Festlegung von Sanierungszielen gleich der niedrigere Vorsorgewert gefordert wird u.a. wegen der juristischen Unsicherheit für die Genehmigungsbehörden.

#### 4. Analytik

Die Analyse organischer Verbindungen hat in den letzten 40 Jahren eine dramatische Entwicklung erfahren (Bayer /10/). Die Meßgenauigkeit wurde seither um über 12 Zehnerpotenzen zu immer kleineren Nachweisgrenzen verbessert vom Milligramm zum Attogramm. Bayer /10/ schreibt unter der Überschrift: Nachweisgrenze und unendliche Dioxingeschichte: *"Die analytische Chemie ist nun in den vergangenen Jahren weit über die zur Diagnose unmittelbarer Gefahren notwendige Empfindlichkeit vorgestoßen. Während die Begriffe ppm, ppt und Nanogramm heute von Laien gebraucht werden, ist Ihnen vielleicht der eingangs von mir gebrauchte Begriff eines Femtogramms oder eines Attogramms noch nicht geläufig.... Der Nachweis von einem Teil in  $10^{18}$  Teilen (Femtogramm/kg) bedeutet, daß noch nachweisbar wäre, wenn 1 Tonne einer Substanz in allen Weltmeeren homogen verteilt würde.. .... Keine Produktionstechnik und selbst die Natur kann so reine Substanzen liefern, daß mit diesen empfindlichen Methoden nicht noch Verunreinigungen nachweisbar wären."*

Es wird das Vorkommen schädlicher Substanzen in der Umwelt schon weit vor einer Risikokonzentration nachweisbar. Ein unübersehbarer Nachteil resultiert jedoch aus dem ökologischen Bewußtsein. Dieses Bewußtsein beeinflußt selbstverständlich das Verhalten. Wenn nun weiter bekannt ist, daß menschliches Verhalten nicht nur durch das, was objektiv feststellbar ist geprägt wird, sondern durch das, was die Menschen für wahr halten, also durch ihre Einstellungen, dann wird deutlich, wie wichtig nicht nur das "Messen können" ist, sondern eine Bewertung der unvorstellbaren kleinen Größen nötig wäre. Leider ist der rasanten Beschleunigung der Analytik die Bewertung nicht gefolgt.

Die Folge ist, daß die Fachdisziplinen ihre eigenen subjek-

tiven Bewertungen - zum Teil politisch motiviert - als die alleinige Wahrheit empfinden und das birgt die Gefahr in sich, Meinungen unversöhnlich zu polarisieren.

Neben der schwierigen Einzelstoffbewertung über die Wirkungspfade scheint ein Stoffgemisch einer rein chemisch-analytischen Bewertung objektiv nicht mehr möglich. Hier müssen Summenparameter bzw. biologische Wirktests den zukünftigen Weg weisen. Medizinisch-toxikologische Überprüfungen (Test's) mit Originalsubstanzen können hier allein auch nicht weiterhelfen. Aus all diesen Schwierigkeiten hat in NRW Minister Klaus Matthiesen die Konsequenz gezogen und zur Bewertung von komplexen Altlastfällen eine Altlastenkommission berufen. Diese 7 unabhängigen Sachverständigen, bestehend aus Toxikologen, Ingenieuren, Chemikern, Geologen und Bodenkundlern, haben im November 1989 eine umfassende Stellungnahme über die Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus den Regelwerken des Umweltschutzes, des Arbeitsschutzes u.a. für die Beurteilung von Altlastverdachtsflächen und Altlasten vorgelegt. Ihrer Stellungnahme sind grundsätzliche Erwägungen über die Möglichkeiten und Grenzen einer Beurteilung von Schadstoff-Höchstwerten und anderer Zahlenwerte vorangestellt. Die Arbeit wird der Öffentlichkeit durch den Band 2 der Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten zugänglich gemacht /7/. Es ist zu hoffen, daß dieses hilfreiche Werk wie auch die vielen anderen helfen, einen sachlich und wissenschaftlich fundierten Weg zu finden.

Leider scheinen, wie Bayer /10/ feststellt, in gewissen Gebieten des Umweltschutzes logische Regeln außer Kraft gesetzt zu sein. Annahmen und Hypothesen werden gelegentlich und immer häufiger so dargestellt, als seien es wissenschaftliche Fakten, ohne daß in der Öffentlichkeit, noch nicht einmal in der wissenschaftlichen Gemeinde, dies in Frage gestellt wird.

Hier werde die Wissenschaft zur Fiktion, die, ohne die ihr eigenen Gesetzmäßigkeiten zu berücksichtigen, extrapoliert. Frau Prof. Novotny, Universität Wien geht sogar soweit zu sagen, die Wissenschaft verliere zunehmend die Position als Wahrheitsfinder und werde zum Garanten zum Auffinden der eigenen Ungewißheit.

## 5. Ableitung von Werten

Für das abschließende Konzept eines umfassenden Regelwerkes für Grenzwerte zur Sanierung der Altlasten ist es noch zu früh; trotzdem muß jede Chance genutzt werden, auf dem Weg in die richtige Richtung voran zu kommen. Letztlich ist z. Z. sogar die Entscheidung, ob aus einer Verdachtsfläche nach einer Gefährdungsabschätzung eine "Altlast" wird, abhängig von eben dem Nachweis der Gefährdung. Heißt es doch nach § 28 des AbfG in NRW vom 21.01.1988:

"Altlasten sind Altablagerungen und Altstandorte, sofern von diesen nach den Erkenntnissen einer im einzelnen Fall vorausgegangenen Untersuchung und einer darauf beruhenden Beurteilung durch die zuständige Behörde eine Gefahr für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung ausgeht".

Die zahlreichen Versuche, konkrete Werte für die Grenzwerte festzulegen können im Rahmen dieses Referates nur gestreift werden. Als eine der letzten zusammenfassenden, ordnenden, bewertenden Darstellungen sei das Sondergutachten vom Dezember 1989 "Altlasten" /12/ genannt. Auch hier werden die Exposition, die Schutzgüter und die Nutzungen in den Vordergrund der Betrachtung gestellt.

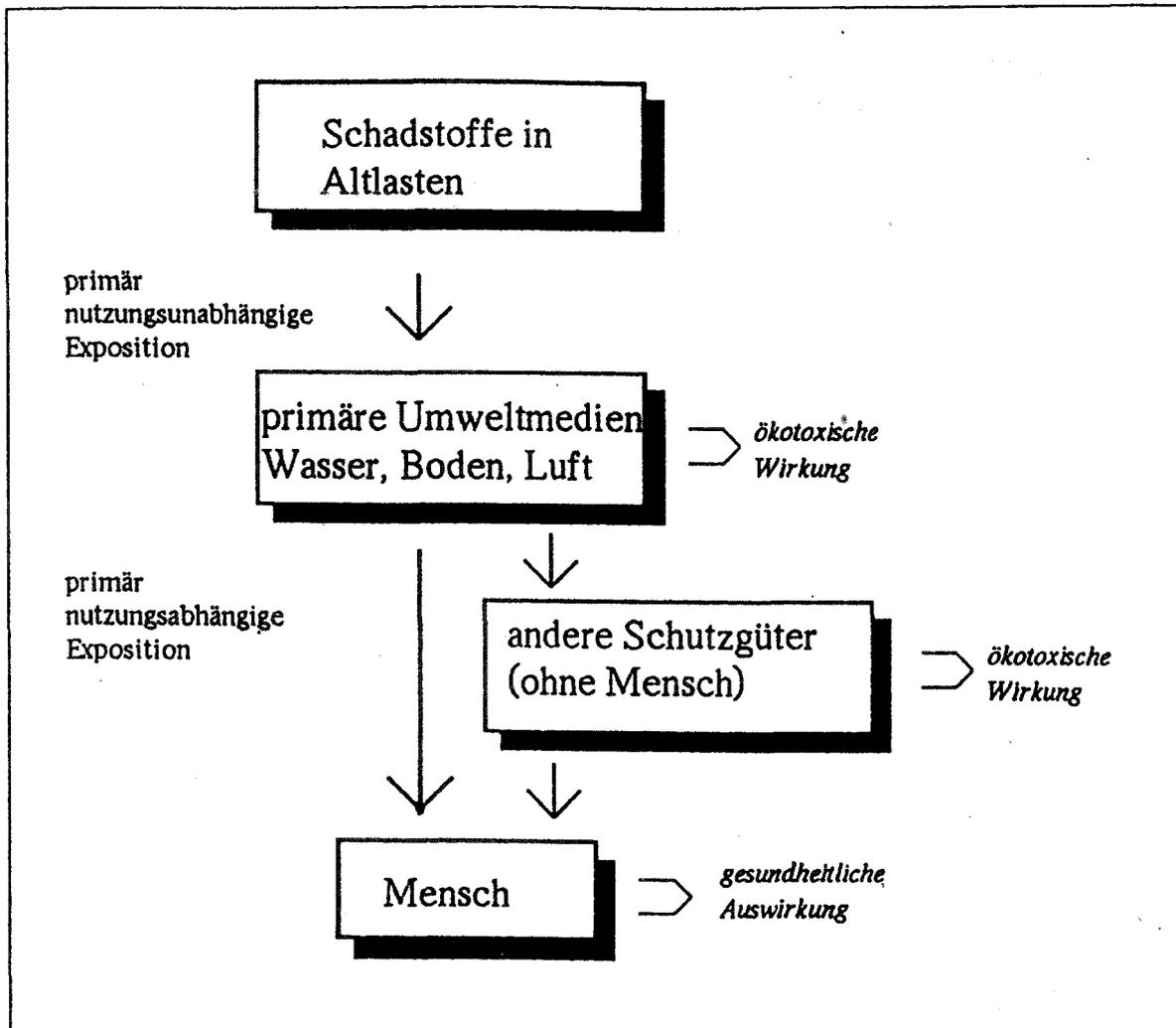


Bild 4: Abhängigkeit der Exposition von der Nutzung  
(aus SRU /12/)

Fehlau /25/ faßt die bisherige fachliche und rechtliche Diskussion in 8 Thesen zusammen. In These 2 wird ausgesagt: "Das bloße Vorhandensein von Schadstoffen im Boden ist aber noch keine Einwirkung auf die menschliche Gesundheit oder andere Schutzgüter, erst recht keine nachteilige Wirkung. Erst wenn Schadstoffe auf einem oder mehreren Wirkungspfaden (siehe Bild 3) auf rechtlich geschützte Güter einwirken können, sind nachteilige Wirkungen zu befürchten. So auch das LAGA-Papier /6/ bzw. nach Schuldt /11/ (siehe Bild 5).

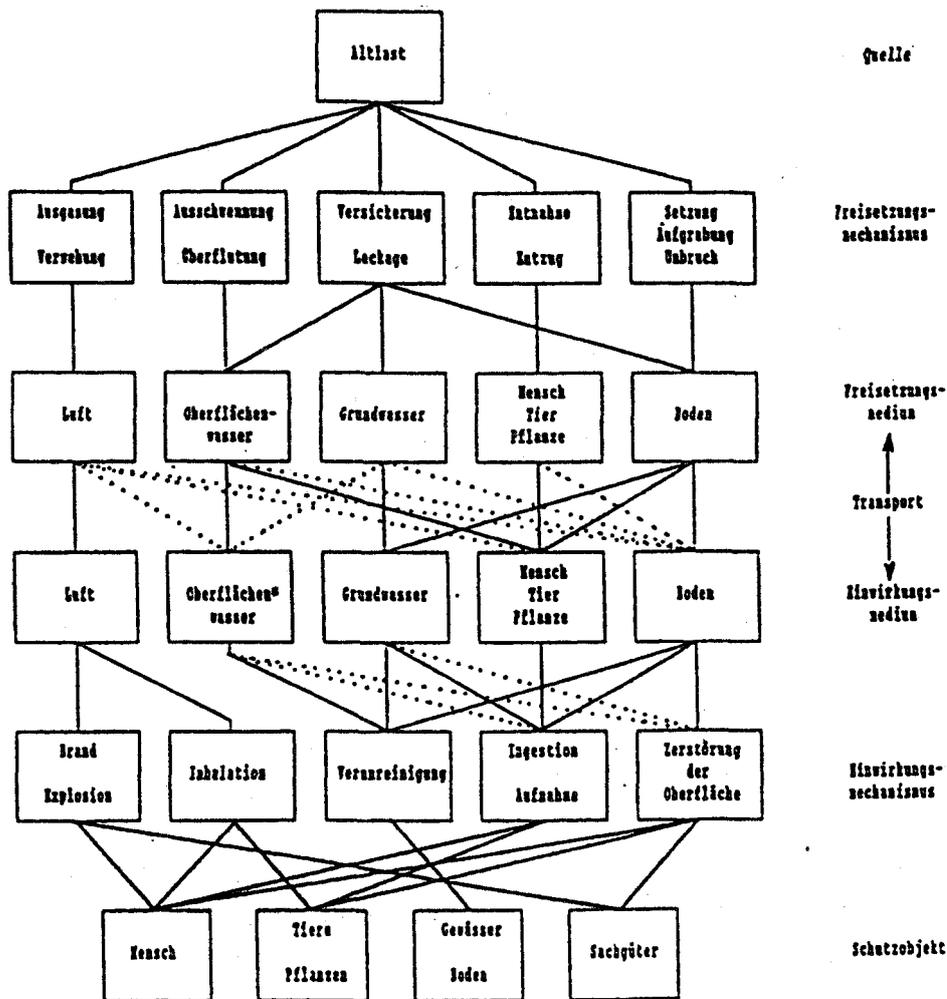


Bild 5: Möglichkeiten der Freisetzung, Ausbreitung und Einwirkung von Schadstoffen (vereinfacht, wichtigere Ausbreitungspfade als durchgezogenen Linien dargestellt) aus Schuldt /11/

Es ist das Verdienst von Kloke /5/ - siehe hierzu auch gleichlautende Aussagen von Lühr /24/ -, die gemeinsam an einem Forschungsvorhaben arbeiten, diese vielfältigen Überlegungen in einem Vorschlag so verdichtet zu haben, daß man von einer guten Grundlage ausgehen kann. Sein "Drei-Bereiche-System" ist aus seiner allgemeinen Erfahrung entstanden.

- Bereich A - Uneingeschränkte, standortübliche Multifunktionalität und Nutzungsmöglichkeit des Bodens
- Bereich B - Eingeschränkte, aber standort- und schutzbezogene Nutzungsmöglichkeit des Bodens
- Bereich C - Toxizitätsbereich ohne produktive Nutzungsmöglichkeit des Bodens für den Anbau von Pflanzen

Zum Schadstoffbezug schreibt er folgendes /5/:

"Forschungen des letzten Jahrzehnts haben gezeigt, daß elementbezogene Richt- und Grenzwerte als Vorsorgewerte ihre volle Berechtigung haben, daß aber bei hochbelasteten Böden die Bindungsformen, Löslichkeits- und Sorptionsverhältnisse der jeweiligen Elemente am Standort berücksichtigt werden müssen. Die meisten Schadstoffe werden im Boden nicht, als Element, sondern in den verschiedensten Bindungsformen angetroffen. Die chemischen, physikalischen, biologischen und toxikologischen Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen sind recht unterschiedlich. Dies gilt nicht nur für anorganische, sondern auch für organische Verbindungen und Stoffe. Bei organischen Stoffen kommt hinzu, daß sie in einem steten Umbau und Abbau begriffen sind und es für viele Verbindungen zahlreiche Isomere gibt, die sich in ihrer Toxizität für Pflanze, Tier und Mensch wesentlich unterscheiden können. Metabolite können toxischer sein als die Ausgangsstoffe".

Weitere Aussagen zum Standardbezug, Nutzungsbezug und Schutzgutbezug münden in Bewertungskriterien, die sehr anschaulich in Bild 6 dargestellt sind.

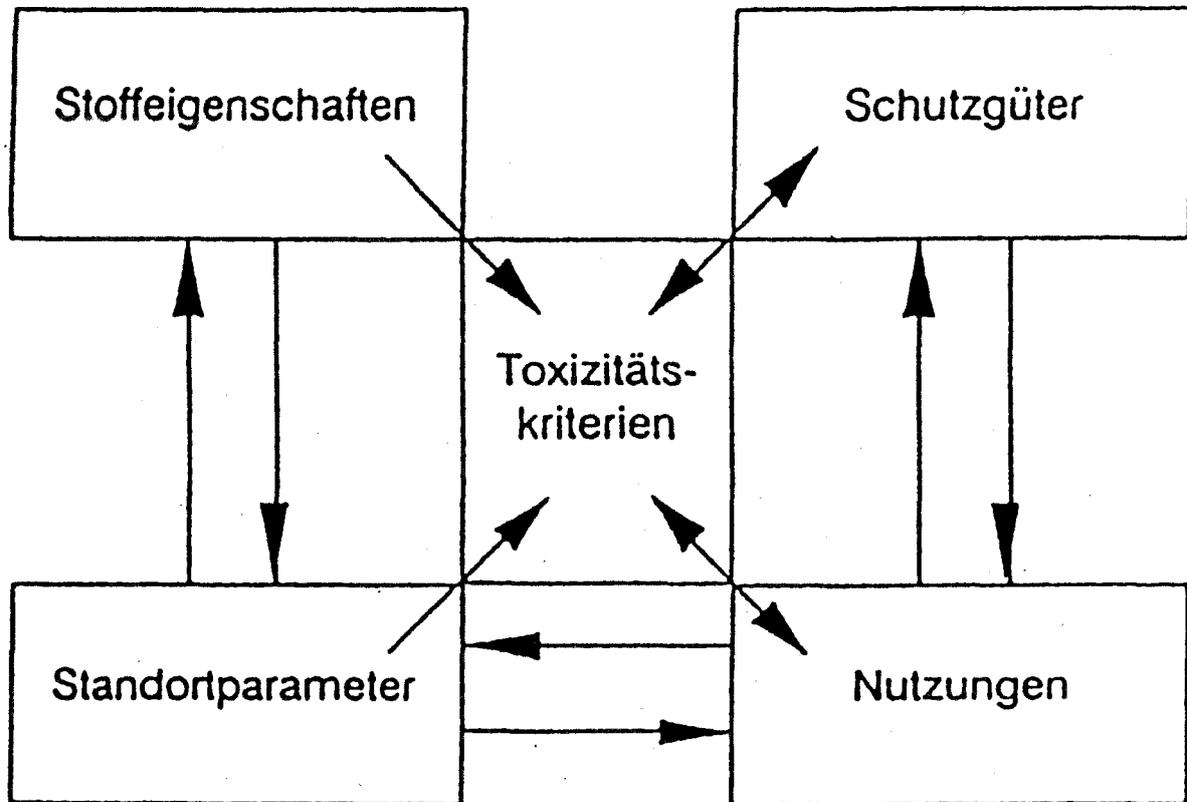


Bild 6: Bewertungskriterien für die Setzung von maximal tolerierbaren Schadstoffgehalten in Böden und ihre Wechselbeziehungen aus /5/

Letztlich münden seine bisherigen Vorschläge in eine einfache formelmäßige Erfassung der verschiedenen Einflüsse und haben als Ergebnis einen in Bild 7 allgemein dargestellten Zusammenhang für die jeweiligen zu betrachtenden Stoffe.

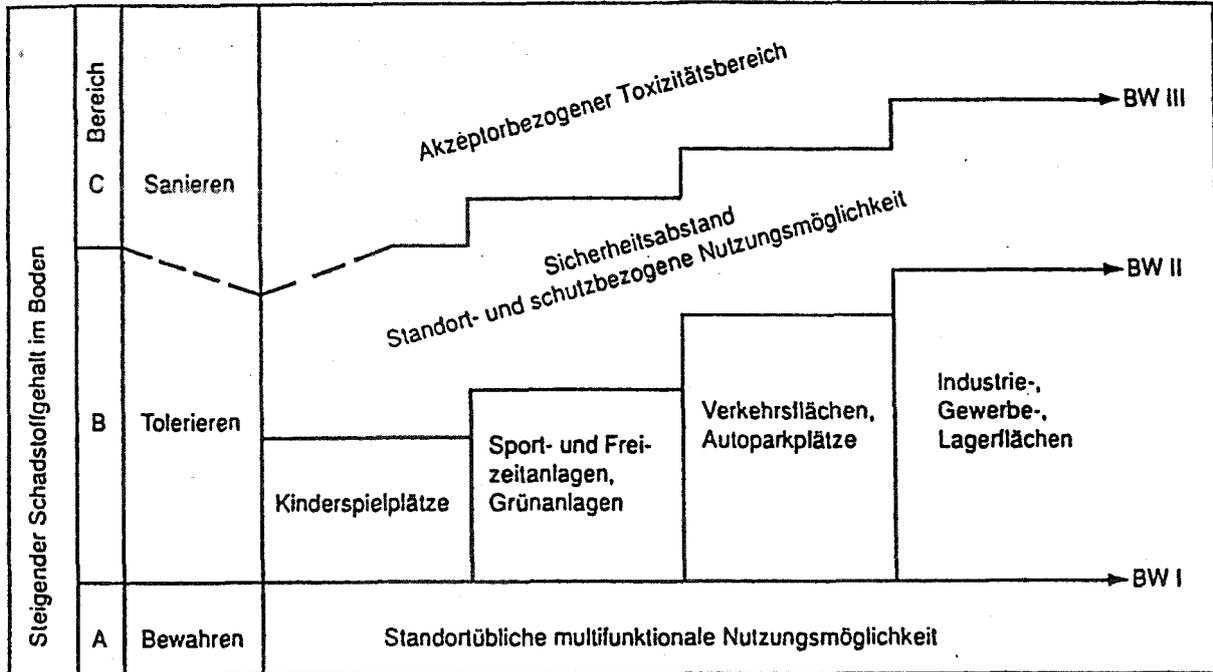


Bild 7: Abgrenzung der Nutzungsmöglichkeit des Bodens durch die Bodenwerte BWI, BWII und BWIII bei steigendem Stoffgehalt in Böden /24/

Konkret u.a. für das Element Blei (Pb) hat Lühr /24/ einen Vorschlag für "Nutzungsbezogene Orientierungswerte" auf dem Euroforum in Saarbrücken vorgestellt.

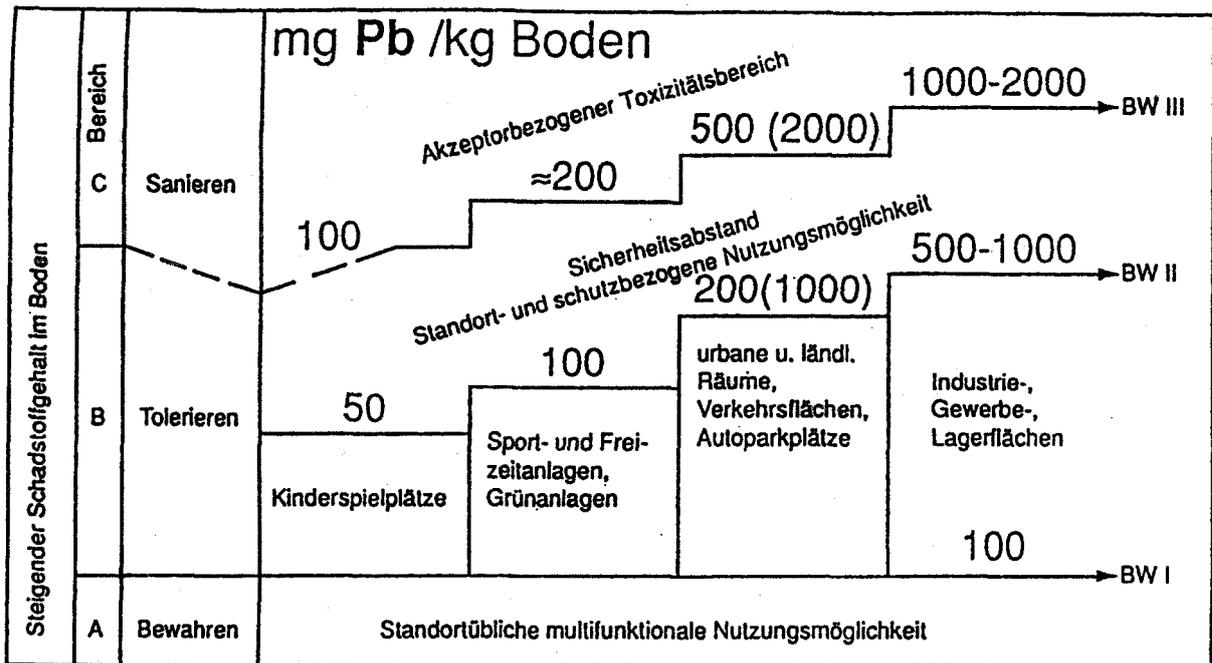


Bild 8: Vorschlag Lühr /24/ für Werte

Ähnliche Vorschläge hat Zimmermeyer in /9/ als Ergebnis einer Arbeitsgruppe im Verband der Chemischen Industrie (VCI) in Zusammenarbeit mit dem Gesamtverband des Deutschen Steinkohlenbergbaus (GVSt) und dem Bundesverband der Deutschen Industrie (BDI) auf einem Symposium zur "Bewertung und Begrenzung stoffbedingter Umweltrisiken" im Oktober 1989 in Frankfurt vorgestellt. Für vier sogenannte Modellsubstanzen

- o Benzo (a) pyren, B (a) P
- o Cadmium
- o Hexachlorbenzol
- o Perchlorethen

hat man die Arbeit und die Methode der Gruppe in dem Buch "Ableitung von Richtwerten" /22/ transparent gemacht.

Beispielhaft ist hier die Darstellung der Zahlenwerte in Bild 9 aufgeführt.

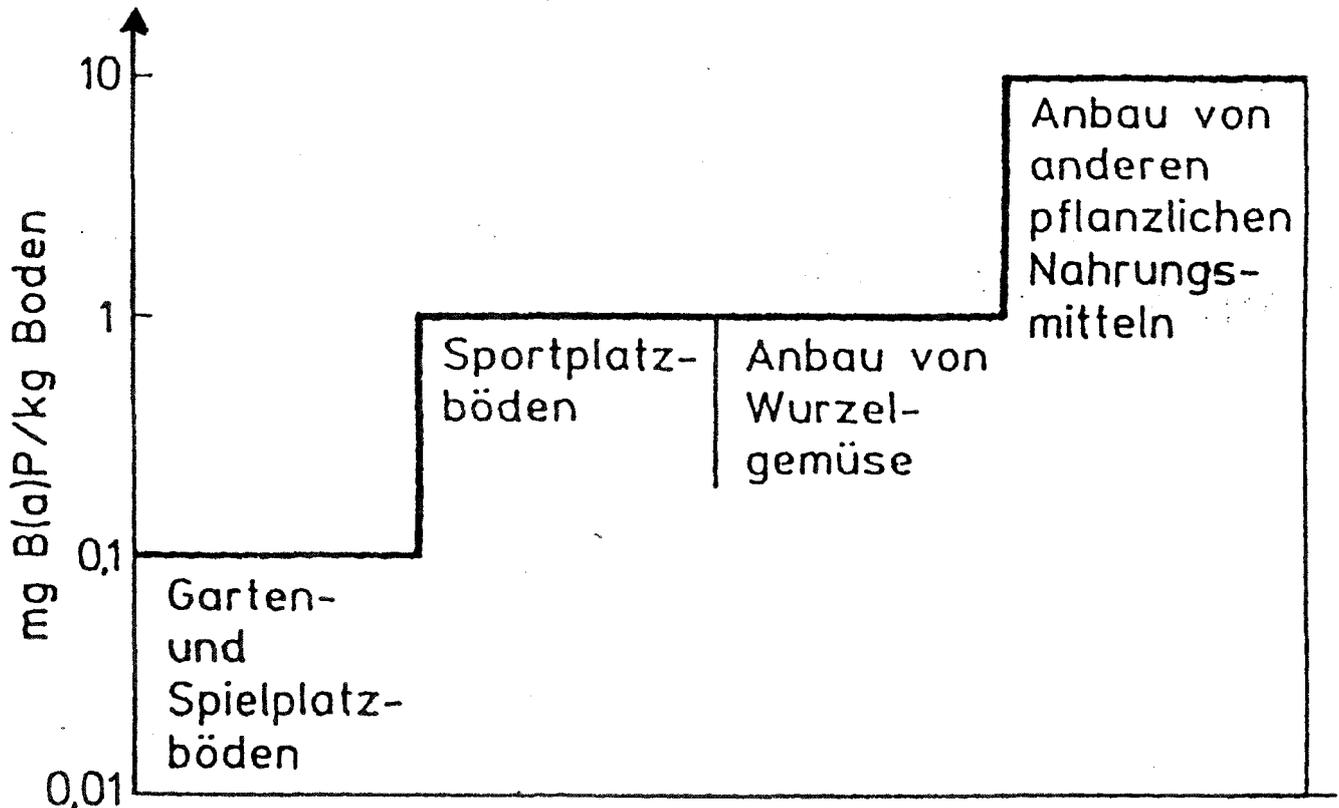


Bild 9: Bodenrichtwerte für Benzo(a)pyren.....

(Zimmermeyer aus Buch /9/)

Für landwirtschaftlich und gärtnerischer Nutzung hat die LÖLF in /26/ einige wertvolle Angaben zur Gefährdungsabschätzung im "Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden" erarbeitet. Auch für die in letzter Zeit besonders ins Blickfeld gerückte Dioxindiskussion war die Bundesregierung gefordert. Ein bisher unveröffentlichter Sachstandsbericht und Maßnahmenkatalog des Bundesgesundheitsamtes und des Umweltbundesamtes zum Dioxinsymposium und Anhörung von Januar 1990 hat in einem Vorentwurf Empfehlungen für Richtwerte zur Bodensanierung (Flächenmanagement, Bodenaustausch, Bodenentsorgung) vorgeschlagen.

Gerade die Bewertung der über Jahrzehnte entstandenen Dioxinanreicherungen im Umfeld von Kabelabbrandöfen hat akuten Handlungsdruck erzeugt aber auch gezeigt, daß aus wissenschaftlicher Sicht die Bewertungsbasis für Dioxine und Furare (außer TCDD) als ungenügend bezeichnet werden muß.

## 6. Ausblick

Erhebliche Anstrengungen sind auf dem Gebiet der Altlastensanierung in bezug auf Grenzwerte zu verzeichnen. Ein Konsens auf fachlicher Ebene scheint zwischen den verschiedenen Fachdisziplinen möglich, wenn es gelingt "eine Sprache" zu sprechen. Ziel muß es sein, einfach überschaubare Maßstäbe zu finden, die eine realistische Bewertung erlaubt. Wichtig wird es sein zu bedenken, daß allein gerichtsfeste Werte dem Problem einer volkswirtschaftlich sinnvollen Altlastensanierung nicht gerecht werden. Es geht bei der Altlastensanierung nicht um die Verhinderung neuer oder zusätzlicher Belastungen, sondern es geht um den Bewertungsmaßstab "Verschlechterungsverbot" wie Förstner /23/ es treffend ausdrückt. Es dürfe durch die Verdachtsfläche keine nachteilige Veränderung der bestehenden Grundlast in den Umweltmedien erfolgen.

Der Bedarf einer bundesweit einheitlicheren Regelung und Transparenz der Entscheidung ist dringend erforderlich, allein der Weg zu dem Konsens ist steinig, wie häufig auch der Boden.

Noch ein Wort zur Bewertung der Sanierungsverfahren nach dem zu erreichenden bzw. erreichbaren Sanierungsziel unter wirtschaftlichen Aspekten.

Wird eine Sanierung erforderlich, so sollten die festgelegten Werte wiederum Anhaltspunkte für das Sanierungsziel bieten. Es müssen solche Maßnahmen auf jeden Fall ausreichend sein, die es ermöglichen, die Bodenwerte in den Bereich der nutzungsorientierten Richtwerte zu bringen. Es wäre sicher nicht wünschenswert, wenn man zur Behandlung von Altlasten grundsätzlich die bestmögliche Sanierungstechnik verlangt. Eine in dieser Weise umfassende Sanierung wäre bei der Vielzahl der Fälle in absehbarer Zeit und mit den verfügbaren Mitteln nicht durchführbar. Häufig wird

eine Sanierung nicht erforderlich sein, wenn sich die ermittelten Risiken in vertretbaren Grenzen halten (Zimmermeyer /9/).

Ebenso wichtig sollte es sein, Lehren aus der Altlastensanierung derart zu ziehen, daß wir alles tun, um neue Altlasten (Baldlasten) zu vermeiden. Der sorglose Umgang mit u.a. wassergefährdenden Stoffen - auch der verschüttete stete Tropfen - muß vermieden werden.

Die 150jährige Industrialisierung mit dem besonders rasanten wirtschaftlichen Aufstieg in den letzten 50 Jahren hat auch das Speichervermögen und die Selbstreinigungskräfte des Bodens überfordert und örtlich zu den Altlasten geführt, die wir heute sanieren müssen.

Wissenschaftliche Erforschung des Mehrphasensystems Boden (Wasser, Luft und Boden) steht erst am Anfang, wird aber auf breiter Basis von den unterschiedlichen Fachdisziplinen verstärkt betrieben. Dem Bodenschutz als Ziel unserer Bemühungen muß für die nächsten Jahrzehnte erhöhte Priorität gegeben werden; die von der Bundesregierung vorgelegte Bodenschutzkonzeption legte bereits 1985 erste Ziele fest. Mit dem Sondergutachten /12/ wird die hervorragende Bedeutung des Schutzes von Boden und damit Grundwasser unterstrichen.

## Literatur

- /1/ N. N.:  
Erfassung möglicher Bodenverunreinigungen auf Altstandorten, Hrsg. Kommunalverband Ruhrgebiet, 1989, Essen
- /2/ Kaiser, Rudolf, E.:  
Meßfehlern auf der Spur, Entsorga-Magazin, Heft 6/90, Seite 14-21
- /3/ Hecht, Rudolf:  
Schwellen-, Richt- und Grenzwerte für tolerierbare Schadstoffgehalte in Grundwasser und Boden, aus Loccumer Protokolle 3/86: Sanierung von Altlasten, Depo- nien und anderen kontaminierten Standorten, Hrsg. Evang. Akademie Loccum
- /4/ Hecht, R.; Bode, M.:  
Das Hamburger Bewertungsverfahren zur Abschätzung des Gefährdungspotentials für das Grundwasser, Manuskript, (unveröffentlicht)
- /5/ Kloke, A.:  
Vorschlag für ein "Drei-Bereiche-System" zur Bewertung der Schadstoffbelastung im Boden in: Rosenkranz, D. et al: Bodenschutz-Handbuch, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1988
- /6/ N. N.:  
Erfassung, Gefahrenbeurteilung und Sanierung von Altlasten, Informationsschrift, erarbeitet: LAGA-Arbeits- gruppe "Altablagerungen und Altlasten"  
Entwurf Januar 1990, z.Z. im Druck

/7/ N. N.:

Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten, Serie: Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Band 2, Stellungnahme der Altlastenkommission 11/89, Bezug: LWA, Düsseldorf

/8/ Luhr, H. P.:

Stoffspezifisches Bewertungsschema für das Verhalten von wassergefährdenden Stoffen im Untergrund, Ausschuß: "Verhalten von wassergefährdenden Stoffen" beim BMU, Bonn

/9/ N. N.:

Bewertung und Begrenzung stoffbedingter Umweltrisiken, Symp. 10/90, Sonderdruck aus "Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium", Heft 1/90, Seite 85-114

/10/ Bayer, E.:

Die Verantwortung der Wissenschaft im Umweltschutz: Erfahrung, Fiktion und Vision, Vortrag anlässlich der Verleihung des intern. Rheinlandpreises für Umweltschutz, 1990, TÜV Köln

/11/ Schuldt, M.:

Prüfwerte für Bodenverunreinigungen aus FGU-Seminar Sanierung kontaminierter Standorte 1990, Berlin, März 1990

/12/ N. N.:

Altlasten, Sondergutachten des Rates von Sachverständigen für Umweltfragen, Dez. 1989, ISBN 3-8246-0059-5, Verlag Metzler-Poeschel, Stuttgart

- /13/ Kloke, A.:  
Zur Konzeption eines Bodenschutzgesetzes, aus Entsorgungs-Praxis 3/90, Seite 98-104
- /14/ Scheffer, F., Schachtschabel, P.:  
Lehrbuch der Bodenkunde, Verlag Ferdinand Enke, Stuttgart, 11. Auflage 1982
- /15/ Kloke, A., Luhr, H.-P.:  
Vorschläge zur Konkretisierung von Sanierungszielen bei Boden- und Grundwasserkontaminationen in: IWS Schriftenreihe, Band 3, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 1988, S. 175-184
- /16/ Bachhausen, P.:  
Bodenverunreinigungen und Altlasten - Notwendigkeit Sinn von Grenzwerten aus (siehe /17/)
- /17/ Dieter, H. H.; Kaiser, U., Kerndorff, H.:  
Kontamination aus Altlasten - Vorschlag zur standardisierten toxikologischen Bewertung aus UWSF-Z., Umweltchem. Ökotox 2 (1) 26-32 (1990), Ecomed Verlag, Zürich
- /18/ Günzler, H.:  
Zur Genauigkeit von Analyseergebnissen bei der Bestimmung von Grenzwerten, zum Thema Pro und Contra: Grenzwertproblematik aus UWSF, Umweltchem. Ökotox (siehe /17/)
- /19/ Wichert, Hans-W.:  
Aufgaben und Ergebnisse in der Altlastenberatungsvermittlung aus Franzius: Kontamin. Standorte 1988, Erich Schmidt Verlag, 1988, Berlin

- /20/ Franzius, Stegmann, Wolff:  
Handbuch der Altlastensanierung, Decker's Verlag,  
Heidelberg, Erstausgabe 1988
- /21/ Wichert, Hans-W.:  
Altlasten: Alte Lasten - Neue Aufgaben! aus Gossow:  
Sanierung kontaminierter Standorte, Bau Verlag,  
Stuttgart, Herbst 1990
- /22/ N. N.:  
Ableitung von Bodenrichtwerten, Hrsg. Verband der  
Chem. Industrie e.V. (VCI) und Gesamtverband des  
deutschen Steinkohlenbergbaus und dem Bundesverband  
der Deutschen Industrie e.V., 6/89, Frankfurt
- /23/ Förstner, U.:  
Umweltschutztechnik: eine Einführung, Springer Verlag,  
1990, Berlin, Heidelberg, ISBN 3-540-52154.2
- /24/ Lühr, H.-P.  
Ableitung von Sanierungszielen und Sanierungswerten,  
Beitrag im Euroforum Altlasten, Saarbrücken 1990,  
Hrsg.: IRA, 6620 Völklingen
- /25/ Fehlau, K.-P.:  
Altlasten - Gefahrbeurteilung und notwendige Entschei-  
dungen aus Sicht der Verwaltung, Beitrag im Euroforum  
Altlasten, Saarbrücken 1990, Hrsg.: IRA,  
6620 Völklingen
- /26/ N. N.:  
Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden zur Gefähr-  
dungsabschätzung von Altablagerungen und Altstand-  
orten im Hinblick auf eine landwirtschaftliche oder  
gärtnerische Nutzung, Hrsg.: Landesanst. f. Ökologie,  
Landschaftsentwicklung und Fortsplanung NRW (LÖLF)

/27/ N. N.:

Auf dem Wege zur Nullemission? Risiko, Grenzwerte und politische Prioritäten, Vortrags- und Diskussionsveranstaltung, Juni 1989, Hamburg,  
Hrsg.: Handelskammer, Hamburg, 1989

/28/ Kortenkamp et al:

Die Grenzenlosigkeit der Grenzwerte, Reihe Alternative Konzepte 63, Verlag C.F. Müller, Karlsruhe

/29/ N. N.:

Beurteilung von Schwermetall-Kontaminationen im Boden, Dechema-Fachgespräche Umweltschutz, 1989, Dechema, Frankfurt, ISBN 3-926959-06-1

/30/ N. N.:

US-amerikanische Richtwerte bei der Bodensanierung: aus Rosenkranz et al: Bodenschutz, Handbuch, Erich Schmidt Verlag, Berlin, ISBN 3-503-02718-1

/31/ N. N.:

Metalle auf Kinderspielplätzen  
Erlaß des Ministers für Arbeit, Gesundheit und Soziales des Landes NRW, 1990

## **Biotechnologische Boden- und Altlastenreinigung aus der Sicht des Umweltbundesamtes**

**Helmut Gaugitsch, Martin Schamann, Manfred Schneider**

**Umweltbundesamt, Spittelauerlände 5, 1090 Wien**

In einer Arbeitsgruppe des OECD Wissenschafts- und Technologiedirektorats zum Thema Umweltbiotechnologie (Biotechnology for a Clean Environment), an der auch ein Vertreter des Umweltbundesamtes teilnahm, wurde festgestellt, daß biotechnologische Verfahren für den Umweltbereich in den letzten fünf Jahren stark an Bedeutung gewonnen haben. Für die weitere Zukunft wird von dieser Expertenrunde ein verstärkter Einsatz biotechnologischer Verfahren zur Erhaltung, der Wiederherstellung und nicht zuletzt der Verbesserung des Zustands der Umwelt erwartet (OECD, 1993). Diese Expertenmeinung wird auch durch Umfragen in relevanten Industriebetrieben in Europa bestätigt. Anwendungsgebiete für umweltbiotechnologische Verfahren bestehen für die Bereiche Wasser (Oberflächen- und Grundwasser), Luft bzw. Abluft und Boden.

Während im Bereich Oberflächenwasser biotechnologische Verfahren seit Ende des letzten Jahrhunderts zur Reinigung oder Aufbereitung von Abwässern eingesetzt werden, so galt dies für die Medien Grundwasser, Boden und Luft bis vor kurzem nur für Einzelfälle. Erst in den letzten Jahren haben sich biologische bzw. biotechnologische Verfahren auch in der großtechnischen Anwendung und in der Praxis durchsetzen können. Diese Verfahren finden jetzt auch vermehrt Anwendung in der kommerziellen Sanierung von kontaminierten Böden. Caplan (1993) schätzt den weltweiten Markt für biotechnologische Sanierungsverfahren auf 11,5 Milliarden US\$ für die nächste Dekade, während Prieels (1993) für Europa allein zu einem maximalen Marktvolumen von 12,5 Milliarden ECU im Jahr 2000 kommt. Interessant ist in diesem Zusammenhang, wie sich die Umweltgesetzgebung auf Forschung und Anwendung innovativer Technologien auswirken kann.

Vor diesem Hintergrund ist das Interesse des Umweltbundesamtes an dem Themenkreis der biotechnologischen Bodensanierung zu sehen. Jedenfalls sind es im wesentlichen die folgenden Gründe, die eine Beschäftigung des Umweltbundesamtes mit der Thematik bio(techno)logische Bodenreinigung besonders interessant erscheinen lassen:

1. Aufgrund der österreichischen Gesetzeslage - relevant sind hier das Altlastensanierungsgesetz in Zusammenhang mit dem Umweltförderungsgesetz, aber auch das Wasserrechtsgesetz und die Gewerbeordnung - ist offensichtlich, daß für eine ganze Reihe von Altlasten (kontaminierten Standorten) eine Sanierung in den nächsten Jahren durchzuführen sein wird.

Im österreichischen Altlastenatlas, der gemäß Altlastensanierungsgesetz vom Umweltbundesamt geführt wird, sind bis jetzt 89 Altlasten erfaßt (Stand Anfang Dezember 1993). 31 dieser erfaßten Altlasten sind Altindustriestandorte. Insgesamt sind bei 15 dieser Altlasten die Ursachen der Umweltbeeinträchtigung in einer Kontamination des Bodens mit Mineralölen zu suchen. Bei einer geschätzten Zahl von zirka 20.000 Verdachtsflächen für Österreich, von denen derzeit angenommen wird, daß eine Beeinträchtigung der Umwelt möglich ist, kann

gegenwärtig aufgrund noch fehlender erforderlicher Erhebungen und Untersuchungen die Zahl der noch notwendigen Sanierungsfälle und die jeweils entsprechenden Sanierungsmaßnahmen nicht einmal geschätzt werden. Erst ein fortgeschrittener Stand der Erfassung und Untersuchung von Altindustriestandorten (der Verdachtsflächen) als heute wird eine Abschätzung der für Österreich notwendigen Anlagen- bzw. Sanierungskapazitäten sowie die jeweiligen Anteile der einzusetzenden Technologien erlauben.

Ein Vergleich mit den Vereinigten Staaten von Amerika zeigt, daß zuerst einmal die Datengrundlage bei der Erfassung bei weitem besser ist als in Österreich und den meisten anderen europäischen Ländern. In den USA sind ungefähr 32.000 potentiell gefährliche Verdachtsflächen bereits systematisch erfaßt und registriert. Von diesen erfaßten Verdachtsflächen sind größenordnungsmäßig 1300 vorrangig zu sanieren. Bei den Sanierungsversuchen werden vermehrt biologische Verfahren getestet (Luftig und Newton, 1993). Derzeit sind rund 22% aller im Rahmen des SITE-Programms (Superfund Innovative Technology Evaluation Program) untersuchten Technologien mit Biotechnologie verknüpft, und geschätzte 9% aller Altlasten, die im Rahmen des Superfunds saniert werden, verwenden biotechnologische Verfahren (Hoyle, 1993). Insgesamt scheint die Umsetzung von Forschungsergebnissen in die Anwendung von biotechnologischen Verfahren im Bereich der Bodenreinigung in den USA schneller zu geschehen als in Europa (Reiss und Drouet, 1991). Dabei spielt die Frage nach der effektivsten und kostengünstigsten Methode für eine (Boden-) Reinigung eine wichtige Rolle. Vor allem natürlich dann, wenn die Reinigung bzw. Sanierung von kontaminierten Böden aus Mitteln der öffentlichen Hand gefördert oder finanziert wird, wie zum Beispiel durch den US-Superfund oder wie im österreichischen Umweltförderungsgesetz vorgesehen. Derzeit kann aufgrund fehlender allgemein anerkannter Bewertungskriterien für die Einsetzbarkeit von Sanierungs- bzw. Reinigungstechnologien auch bei gleichartigen Kontaminationen ausschließlich nach lagespezifischen Analysen eine Aussage über die am sinnvollsten einzusetzende Technologie getroffen werden. Sinnvoll ist in diesem Zusammenhang so zu verstehen, daß ein Optimum an Reinigungsleistung zu ökonomisch möglichst vorteilhaften Bedingungen erbracht wird. Erste "Handbücher" für eine solche Vorab-Bewertung für den Einsatz einer bestimmten Technologie wie das von der US Environmental Protection Agency werden gerade verfügbar.

2. Biotechnologische Verfahren stehen in Konkurrenz zu chemisch-physikalischen und thermischen Verfahren, die nicht notwendigerweise für alle Verunreinigungen die beste oder kostengünstigste Alternative darstellen.

Neben der Wirksamkeit und Verlässlichkeit der eingesetzten Methode bzw. Technologie ist natürlich auch deren Umweltverträglichkeit ein wichtiges Selektionskriterium. Eine Verlagerung der Belastung aus dem Boden in die Luft oder in Oberflächengewässer ist nicht sinnvoll. Bei Schadstoffen wie z.B. Erdölfraktionen sind Verfahren, die auf der mikrobiologischen Stoffwechseltätigkeit beruhen, wohl die umweltverträglichsten. Sie setzen diese Schadstoffe mit geringem Energie- und Stoffeinsatz im optimalen Fall ausschließlich zu Wasser und Kohlendioxid um. Der geringe Energie- und Stoffeinsatz dürfte auch einer der Gründe für die inzwischen anerkannte ökonomische Konkurrenzfähigkeit biotechnologischer Verfahren sein. Hoyle (1993) geht von einer Gesamtkostenersparnis von 33 bis 66 % bei der Verwendung biotechnologischer Verfahren im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren aus. Tabelle 1 gibt einen Kostenvergleich zwischen verschiedenen Verfahren zur Bodensanierung wieder, der auf Untersuchungen in den Niederlanden basiert (Hesselink und Stoop, 1993), Tabelle 2 die Einschätzung aus österreichischer Sicht (Braun et al., 1992).

Tabelle 1: Kosten, Energieverbrauch und Materialbilanz einiger Bodenreinigungstechnologien (Hesselink und Stoop, 1993)

Technik	Materialeinsatz	Reststoffe	Energieverbrauch (kWh/t)	Kosten (DFI/t)
in situ				
Biotechnologie	Wasser, Sauerstoff, Kompost	CO <sub>2</sub> , Biomasse und organische Abbauprodukte, Wasser	20	70-150
Chem. Extraktion	Absorbens, Wasser, (Regenerationsmittel)	Abwasser, verbrauchtes Absorbens, verschmutztes Regenerationsmittel	20	15-150
Elektroreklamation	Spüllösung	verschmutzte Spülmittel, konzentrierte Schadstoffe	100-500	150-300
Dampfstrippen	Wasser	Abwasser und beladene Abluft	85-200	250-300
on/off site				
land-farming, Mieten	Düngemittel	CO <sub>2</sub> , Wasser	10-30	50-140
Chem. Extraktion	Absorbens, Regenerationslösung	Verschmutztes Absorbens, verschmutztes Regenerationsmittel, Schlamm	20-30	120-240
Thermische Behandlung	----	Abgas, "tote Erde"	250-700	100-300

Tabelle 2: Kosten für verschiedene Verfahren zur Bodensanierung (Braun et al., 1992)

Sanierungsverfahren	Kosten (öS/t Boden)
Deponierung	1.400 - 3.500
Thermische Verfahren	700 - 14.000
Chemisch-physikalische Verfahren	650 - 4.200
Biologisch Verfahren	400 - 2.000
in-situ	80 - 800

Die Verfolgung des Stands der Technik umweltrelevanter Verfahren ist eine Aufgabe des Umweltbundesamtes, die eine Auseinandersetzung und Beschäftigung auch mit der Umweltbiotechnologie notwendig macht (Umweltbundesamt, 1991, 1993). Derzeit wird vom Umweltbundesamt an einer Studie über "Umweltbiotechnologie in Österreich" gearbeitet. Diese Studie soll einerseits den Status der Forschung und Anwendung von Umweltbiotechnologien, unter anderem auch der biotechnologischen Bodenreinigung, in Österreich analysieren, andererseits einen Vergleich mit dem Ausland durchführen. Ziel der Studie ist es,

den Status quo sowie einen allfälligen Handlungsbedarf darzustellen.

Eine weitere Fragestellung ist natürlich die Selektion eines bestimmten Reinigungsverfahrens für eine spezifische Problemstellung. Derzeit gibt es bis auf wenige Ausnahmen (vergleiche z.B. Schindlbauer und Hackl, 1993) nur wenig standardisierte Parameter für die Abschätzung der Eignung eines spezifischen Verfahrens zur Bodensanierung. Wie bereits erwähnt muß jede zur Sanierung anstehende Fläche aufwendig und kostenintensiv untersucht werden. Aus dieser Untersuchung lassen sich dann jeweils die entsprechenden Sanierungsmaßnahmen ableiten und konkrete Technologien auswählen. Probleme treten jedoch immer wieder beim Scale-up von Laboruntersuchungen bzw. Pilotanlagen bei speziellen Kontaminationen auf technische Maßstäbe auf. Dies vor allem dann, wenn es sich um noch nicht gut erforschte Schadstoffe oder komplexe Schadstoffgemische handelt. Eine international heftig diskutierte Frage in diesem Zusammenhang ist, ob ein biologisches Reinigungsverfahren in-situ, on-site oder ex-situ angewandt werden soll. Vor allem bei in-situ Verfahren besteht das Problem der Überprüfung der Dekontaminierung, also des Erfolgs oder der Bewertung des Erfolgs einer Sanierung. Auch für diesen Bereich gibt es bereits erste Richtlinien vom amerikanischen National Research Council (Macdonald und Rittman, 1993), die allerdings keine internationale Gültigkeit besitzen.

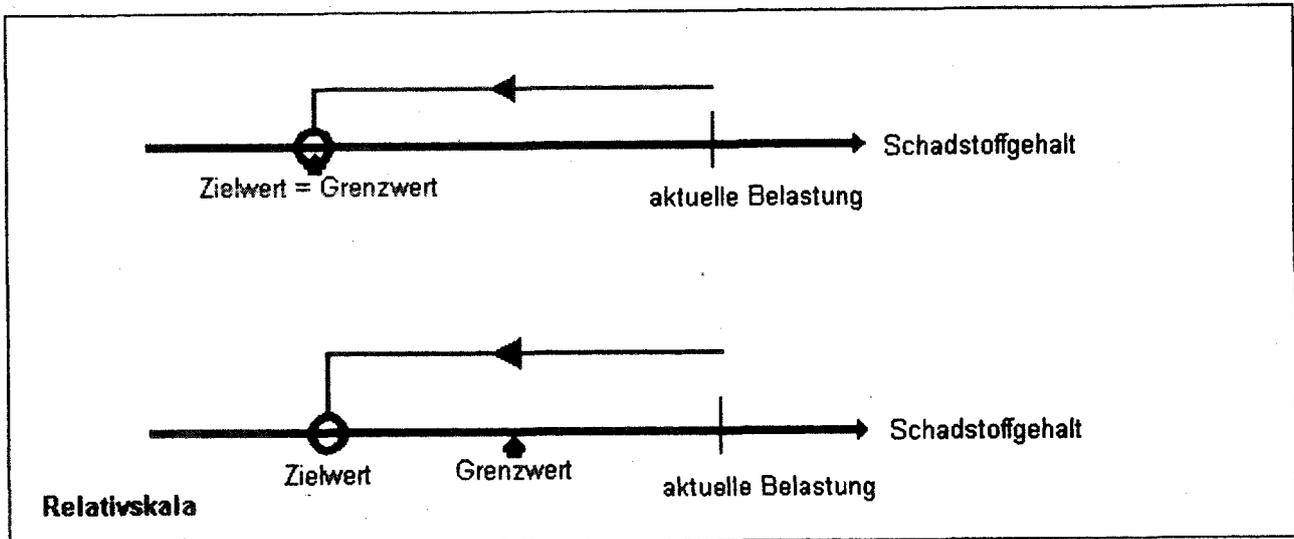
### 3. Wie sauber ist sauber? Anders formuliert, was können biotechnologische Verfahren?

Neben der OECD beschäftigen sich eine Reihe von Organisationen mit der biologischen Bodenreinigung. Bei fast allen Diskussionen steht dabei auch die Frage nach den erreichbaren Reinigungszielen im Vordergrund. Unter gegebenen ökonomischen Rahmenbedingungen (Zeit, Kapitaleinsatz, Kapazitätsbelegung) können biologische Verfahren keine vollständige Entfernung der zur Behandlung anstehenden Schadstoffe erreichen. Dies ist im Allgemeinen auch nicht sinnvoll oder notwendig. Die Frage der Reinigungsleistung bzw. des Reinigungsziels ist damit neben der für Verwaltung und Überwachungsbehörden wichtigen Frage der Bewertung des Erfolgs einer Sanierung (Reinigung) auch eine ökonomische.

Derzeit existieren zwei verschiedene Prinzipien zur Beurteilung eines kontaminierten Bodens. Abbildung 1 soll die beiden verschiedenen Prinzipien darstellen, die international zur Anwendung kommen. Ein System setzt die Werte, ab denen eine Bodenreinigung erfolgen muß, mit jenen gleich, die bei einer Sanierung erreicht werden müssen. Das zweite System legt als Zielvorgaben strengere Grenzwerte als jene fest, ab denen eine Behandlung stattzufinden hat. Bei beiden Systemen stellt sich natürlich das Problem der Festlegung der Höhe der Grenzwerte. Die Festlegung von Reinigungszielen ist auch für die Einsatzmöglichkeiten von biologischen Verfahren von Relevanz.

Derzeit gibt es österreichweit keine entsprechenden gesetzlichen Grenzwerte für die Beurteilung von Bodenkontaminationen und keine allgemein anerkannten Regeln, die eine einheitliche Bewertung des Erfolges einer Bodenreinigung zulassen. Dieses Manko könnte unter Umständen auch dazu führen, daß an sich vorteilhafte biotechnologische Verfahren nicht zum Einsatz kommen, da ein Sanierungserfolg aufgrund der fehlenden Randbedingungen nicht garantiert werden kann. Auch wurden in Österreich erste grundlegende Arbeiten für eine Beurteilung von Bodendekontaminationsverfahren abgeschlossen (Braun et al., 1992).

Abbildung 1: Modelle zur Bewertung von Bodenkontaminationen und Sanierungskriterien (nach W.J.F. Visser, 1993, verändert)



4. Die Möglichkeiten der Gentechnik werden auch im Gebiet der Umweltbiotechnologie als mögliche zukünftige Problemlösungskapazität diskutiert.

Verfahren zur biotechnologischen Boden- und Altlastensanierung können die Freisetzung selektionierter natürlich vorkommender oder gentechnisch veränderter Mikroorganismen in die Umwelt bewirken. In beiden Fällen ist, vor allem im Falle einer in-situ Anwendung, eine Vorabbewertung der möglichen ökologischen Auswirkungen vom Standpunkt des vorsorgenden Umweltschutzes unbedingt notwendig (Gaugitsch et al., 1992). Die freigesetzten Mikroorganismen müssen am Standort auch überleben und sich vermehren, um ihrer Aufgabe - in unserem Fall dem Abbau von Schadstoffen - gerecht zu werden. Im Falle von unerwünschter Auswirkungen auf Ziel- und Nichtzielökosysteme ist eine Rückholbarkeit dieser Organismen kaum möglich. Darüber hinaus ist auch der Stand des Wissens im Bereich der "Mikrobiellen Ökologie" international sehr lückenhaft, nur ein geringer Prozentsatz der Bodenorganismen und ihrer Interaktionen ist derzeit bekannt (Colwell et al., 1988).

Das Umweltbundesamt hat in Zusammenarbeit mit der Forschungsstelle für Technikbewertung der Österreichischen Akademie der Wissenschaften Beurteilungskriterien für Freisetzungen gentechnisch veränderter Organismen (GVO) erarbeitet (Torgersen, Palmethofer und Gaugitsch, 1993). Für die im Bereich Bodenreinigung derzeit am interessantesten Mikroorganismen wurde der Kriterienkatalog des Anhangs II der EG-"Freisetzung"-Richtlinie 90/220 als im wesentlichen problemadäquat erachtet. In Ergänzung (Nentwich, 1993) dazu werden folgende Fragen als besonders relevant erachtet:

- Genaue Charakterisierung des Empfängerorganismus, bisherige Verwendung und Erfahrung
- Zusammenhängende Darstellung der genetischen Konstruktion
- Auswirkungen, falls das eingeführte Gen außerhalb des GVO in der Umwelt verbleibt

- Möglichkeiten für die Beurteilung von nicht-GVOs oder von Alternativen nach den gleichen Kriterien
- Beziehung zu anderen Vorschriften und Beurteilungskriterien, denen der Organismus in der Folge voraussichtlich unterworfen werden wird.

Innerhalb des OECD Umweltdirektorates läuft derzeit ein Projekt zur wechselseitigen Akzeptanz von Daten im Falle der Produktentwicklung von GVOs zum Zwecke des Schadstoffabbaus. Unter anderem soll dabei der minimal erforderliche Datensatz für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit von freigesetzten Mikroorganismen entwickelt werden. Auch an diesem sehr interessanten Harmonisierungsprojekt der OECD arbeitet das Umweltbundesamt mit.

Da im Falle der biotechnologischen Boden- und Altlastensanierung der mögliche Beitrag zum Umweltschutz offensichtlich ist, bei neuen biologischen Verfahren andererseits ein gewisses Restrisiko erhalten bleibt, müssen schließlich auch Kriterien für eine Nutzen-/Risikoanalyse solcher Vorhaben entwickelt werden.

#### **Zusammenfassung:**

**Aus der Sicht des Umweltbundesamtes stellen biotechnologische Verfahren zur Boden- und Altlastensanierung für bestimmte Anwendungsfälle eine vielversprechende und umweltverträgliche Sanierungstechnologie dar. Probleme existieren derzeit mit der Abschätzung der für Österreich notwendigen Anlagenkapazitäten. Weiters erschwert das Fehlen von spezifischen Grenz- und Zielwerten für kontaminierte Böden den Einsatz von Reinigungsverfahren, vor allem biologischer Verfahren, und die Bewertung des Reinigungserfolgs der eingesetzten Verfahren. Mögliche negative ökologische Auswirkungen des Einsatzes von ortsfremden (ökosystemfremden) oder gentechnisch veränderten Mikroorganismen im Rahmen einer Sanierung (Bodenreinigung) müssen durch eine Vorabbewertung auf der Grundlage von fachlichen Beurteilungskriterien minimiert werden.**

#### Literatur:

Braun, R., E. Kandeler, E. Bauer und Ch. Pennerstorfer (1992): Beurteilung biologischer Bodendekontaminationsverfahren. Endbericht. IAM/BOKU und Bundesanstalt f. Bodenvirtschaft, Wien

Caplan J.A. (1993): The worldwide bioremediation industry: prospects for profit. Trends in Biotechnology, Vol.11: 320-323

Colwell R.R., C. Somerville, I. Night und W. Straube (1988): Detection and Monitoring of Genetically-Engineered Micro-Organisms. In: Sussman M., C.H. Collins, F.A. Skinner und D.E. Stewart-Tull (eds.): The Release of Genetically-Engineered Micro-Organisms. Academic Press, London.

- Gaugitsch H., K. Kienzl, A. Palmethofer und H. Torgersen (Hrsg.) (1992): Freisetzungen gentechnisch veränderter Organismen: Wege zur Beurteilung ökologischer Auswirkungen. Tagungsberichte Bd. 6. Umweltbundesamt, Wien
- Hesselink P.G.M. und M.H. Stoop (1993): Perspektieven en ontwikkelingen in de milieubiotechnologie. TNO Report IMW-R 93/226, TNO
- Hoyle R. (1993): Off to a Fast Start -- and a Promising, if Uncertain, Future. Bio/Technology Vol 11:460-463
- Luftig S.D. und M. Newton (1993): Superfund Remedial Measures. Vortrag bei einem Treffen der OECD Ad Hoc International Working Group on Contaminated Land, Wien, 1993
- Macdonald J.A. und B.E. Rittmann (1993): Performance Standards for in situ Bioremediation. Environmental Science and Technology, Vol. 27(10):1974-1979
- Nentwich M. (1993): Spezifische nationale Spielräume bei der Umsetzung der EG-Richtlinie "über die absichtliche Freisetzung genetisch veränderter Organismen in die Umwelt" (RL 90/220/EWG) anlässlich eines EWR- bzw. EG-Beitritts Österreichs. Report UBA-93-074, Umweltbundesamt, Wien
- OECD (1993): Biotechnology for a Clean Environment. OECD, Paris, in Vorbereitung
- Prieels A.-M. (1993): Development of an Environmental Bio-Industry: European perceptions and prospects. EF/92/18/EN. Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg
- Reiss T. und D. Drouet (1991): Technometric Comparison of Bioprocess-Based Environmental Technologies in Industrialized Countries. Report for OST, Paris.
- Schindlbauer H. und A. Hackl (1993): Bodenbelüftung nach Mineralölnfällen. Endbericht eines Forschungsprojekts des Bundesministeriums für Umwelt, Jugend und Familie und der Magistratsabteilung 45 der Stadt Wien. Forschungsinstitut für Chemie und Technologie von Erdölprodukten, Wien
- Torgersen H., A. Palmethofer und H. Gaugitsch (1993): Beurteilungskriterien für Freisetzungen gentechnisch veränderter Organismen. Monographien Bd. 39. Umweltbundesamt, Wien
- Umweltbundesamt (1991): Gen- und Biotechnologie: Nutzungsmöglichkeiten und Gefahrenpotentiale; Handlungsbedarf für Österreich zum Schutz von Mensch und Umwelt. Monographien Bd. 28. Umweltbundesamt, Wien
- Umweltbundesamt (1993): Ergebnisse einer Online-Recherche zum Thema: Biologische Bodendekontamination. UBA-IB-423. Umweltbundesamt, Wien
- Visser W.J.F. (1993): Contaminated Land Policies in Some Industrialized Countries. Report TCB R02(1993). Technical Soil Protection Committee, The Hague



## Vom Reagenzglasversuch zur biotechnologischen Bodensanierung - Probleme des Scaling-up and -down

Wolfgang Dott, Martin Steiof

Fachgebiet Hygiene, Technische Universität Berlin, Amrumer Straße 32,  
D-13353 Berlin

### Abstract

Neben den thermischen Dekontaminationsverfahren stellen die biologischen Sanierungstechniken die einzigen Technologien dar, bei denen es zu einer tatsächlichen Eliminierung der Schadstoffe und nicht zu einer Umlagerung kommt. Die Kenntnis der grundsätzlichen Abbaubarkeit vieler mineralölstämmiger Kohlenwasserstoffe durch Mikroorganismen ist bereits 80 Jahre alt (SÖHNGEN 1913). Die ersten Untersuchungen zur Migration von Mineralölen in Bodensystemen wurden bereits vor über 20 Jahren durchgeführt (SCHWILLE 1971 a,b,c). Die erste biologische in-situ Sanierung wurde Mitte der 70er Jahre beschrieben (RAYMOND 1974), aber trotzdem muß angesichts der bestehenden Diskrepanzen zwischen durchgeführten Sanierungen und der Veröffentlichung ihrer Resultate konstatiert werden, daß speziell die biologischen in-situ Sanierungstechnologien prinzipiell noch in den Anfängen stecken. Eine wesentliche Voraussetzung zur zukünftigen Nutzung dieser Verfahren ist eine seriöse und interdisziplinäre Herangehensweise an dieses Problem. In letzter Zeit sind die biologischen Verfahren sowohl in der breiten Öffentlichkeit als auch in der Fachwelt aufgrund von negativen Fallbeispielen erheblich in Mißkredit geraten. Im folgenden soll nun versucht werden, einige Gründe für diesen Umstand zu erörtern. Dazu wird kurz auf Vor- und Nachteile von in-situ und ex-situ Sanierungen eingegangen. Auch werden die Voraussetzungen und die notwendigen Voruntersuchungen für biotechnologische Sanierungen erläutert. Anhand eines Fallbeispiels werden schließlich die Schwierigkeiten der Bilanzierung des mikrobiologischen Abbaus speziell bei in-situ Sanierungen und der Versuch einer realistischeren Abschätzung des Gefährdungspotentials einer Altlast besprochen.

### Einführung

Zum Stand vom 15.01.1993 waren in der Bundesrepublik Deutschland bereits 131.448 Altlastenverdachtsflächen erfaßt (FRANZIUS 1993). Davon entfielen 68.396 auf die alten und 63.052 auf die neuen Bundesländer, ohne daß militärische Altlasten (Summe etwa 5.700) dazugerechnet wurden. Die aktuellsten Schätzungen aufgrund detaillierterer Erfassungen in Pilotgemeinden liegen etwa 240.000 Altlastenverdachtsflächen. Bei einem Sanierungsbedarf von etwa 10% der erfaßten Flächen wird das erhebliche ökonomische Ausmaß der Altlastensanierung für die nahe Zukunft deutlich.

Neben den thermischen Verfahren und den chemisch/physikalischen Waschverfahren stellen die biotechnologischen Sanierungsmethoden nicht nur ökonomisch eine sinnvolle Alternative dar. Die biologischen Verfahren eröffnen gute Möglichkeiten zur Dekontamination von Altlasten, führen sie doch im Idealfall zu einer Umwandlung der organischen Kontaminanten in Kohlendioxid und Wasser. Es werden also bei einer mikrobiologischen Mineralisierung keine zeitlichen oder geographischen Verlagerungen der Schadstoffe vorgenommen. Der Einsatz biologischer Verfahren hängt aber auch entscheidend von einigen Voraussetzungen ab (Zusammensetzung der Schadstoffmatrix; Potential der heterotrophen Mikroorganismen; Geologie und Hydrogeologie des kontaminierten Areals) und besitzt dadurch Einschränkungen. Auf die Problematik des Spannungsfelds zwischen den grundsätzlichen biologischen Möglichkeiten und den Grenzen der Anwendbarkeit dieser Sanierungstechnologien soll im folgenden näher eingegangen werden.

### **Biotechnologische Sanierungstechnologien**

Man unterscheidet bei den biotechnologischen Sanierungsverfahren die in-situ und die ex-situ Verfahren. Bei den in-situ Sanierungen bleibt der kontaminierte Boden in unausgehobenem Zustand und auch das Grundwasser wird hauptsächlich im verunreinigten Areal gereinigt. Bei einer ex-situ Sanierung hingegen wird der Boden ausgekoffert und oberirdisch behandelt. Die ex-situ Sanierungen lassen sich weiterhin in on-site Verfahren (Reinigung direkt auf dem Gelände der Kontamination) und die off-site Verfahren (Transport zu und Reinigung in einer zentralen Anlage) unterscheiden, die aber vom Prinzip der Technologie her in der Regel keine Unterschiede besitzen.

Es ist trotzdem unabdingbar bei der Betrachtung biotechnologischer Sanierungstechnologien zu unterscheiden, ob es sich um in-situ oder um ex-situ Techniken handelt. Die pauschale Kritik hingegen berücksichtigt eine Unterscheidung der beiden Verfahren üblicherweise nicht. Ursächlich für die Kritik waren Sanierungsfälle, bei denen auch Kontaminationen in-situ behandelt wurden, die wegen ihrer unpolaren Zusammensetzung im Untergrund nicht vollständig ausgelesen oder abgebaut werden konnten. Eine in-situ Reinigung von relativ gut wasserlöslichen Verunreinigungen (z.B. Benzin oder Kerosin) ist in der Regel ohne größere Probleme durchführbar. Sobald aber die Durchlässigkeit des Aquifers zu klein wird und gleichzeitig das Schadstoffspektrum zu unpolar, wird man mit einer in-situ Behandlung keinen Erfolg mehr haben und muß den Boden auskoffern. Vorteil einer ex-situ Technologie ist die bessere Beherrschung und Steuerung des Sanierungsgeschehens, da eine Mietzelle als Reaktor zu betrachten ist, während ein in-situ Spülkreislauf nach wie vor eher einer black-box gleicht.

**Tabelle 1:** Sinnvolle Vorgehensweise bei biotechnologischen Sanierungen

<b>1. Parallelschritt</b>	
Charakterisierung der autochthonen Mikroflora und ihrer Aktivität	Charakterisierung von bodenkundlichen, geochemischen und hydrogeologischen Standortbedingungen
<b>2. Parallelschritt</b>	
Bestimmung direkter Wirkungen der Kontaminanten auf die Mikroflora; Ermittlung von Hemmeffekten	Untersuchung von Wechselwirkungen zwischen Kontaminanten und den abiotischen Standortbestandteilen
<b>3. Schritt</b>	
Einstellung optimaler Bedingungen in einem Mikrokosmos	
<b>4. Schritt</b>	
Ermittlung spezifischer Prozesskinetik; Analyse eventueller Nebenwirkungen; Entwurf eines Sanierungs-Monitoring	
<b>5. Schritt</b>	
Technische Vorbereitung des Standortes	
<b>6. Schritt</b>	
Sanierung und Monitoring	

### Voraussetzungen biologischer Sanierungen

Voraussetzung für eine biologische Behandlung kontaminierter Böden ist eine genaue Kenntnis der Geologie und Hydrogeologie (z.B. Durchlässigkeit des Aquifers; hauptsächlich interessant bei in-situ Technologien) sowie der Chemie (Zusammensetzung, Lage und Ausdehnung der Kontamination) des Standortes. Zur Klärung der Durchführbarkeit müssen aber vor jeder einzelnen biologischen Sanierung Voruntersuchungen durchgeführt werden. Diese dienen zusammengefaßt der Klärung folgender Fragestellungen (STEIOF 1988, DOTT 1989):

1. Sind in dem kontaminierten Bodenmaterial genügend lebensfähige Mikroorganismen vorhanden?
2. Können diese autochthonen Mikroorganismen die vorliegenden Schadstoffe mineralisieren?
3. Kann ihre Aktivität gegebenenfalls durch geeignete Nährstoffzugabe gesteigert werden?

Man kommt im Vorfeld einer biotechnologischen Sanierung nicht um diese "Machbarkeitsuntersuchung" im Labor herum. Sie muß im ersten Stadium einfache biologische Parameter (Quantifizierung der heterotrophen Mikroflora; Bestimmung der aktuellen und potentiellen Atmungsaktivität) umfassen, während in weiteren Stadien auch Mikrokosmosuntersuchungen (Lysimeter; Perkolationssäulen, Reaktor) wichtig sind. Diese weitergehenden Versuche sollten bereits in Hinsicht auf die geplante Technologie (in-situ oder ex-situ) spezifiziert sein.

In den "Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung" (DECHEMA 1992) wird ein guter Überblick für alle notwendigen Untersuchungen gegeben. Die Logistik dieser Untersuchungen ist in verschiedene Phasen unterteilt. Zunächst werden in einem Minimalprogramm die Zellzahlen der lebensfähigen Mikroorganismen in Bodenproben erfaßt und mit einem einfachen "Weckglas"-Versuch mit kontaminiertem Bodenmaterial die aktuelle und potentielle Atmungsaktivität bestimmt. Damit lassen sich gute Anhaltspunkte für eine eventuelle Hemmung der autochthonen Mikroflora ermitteln. In der nächsten Stufe, einer orientierenden Prüfung des mikrobiellen Schadstoffabbaus, wird das mikrobiologische Untersuchungsdesign derart verfeinert, daß die Frage beantwortet werden kann, ob die Kontamination mit der standorteigenen (autochthonen) Mikroflora abbaubar ist. Diese Versuche werden im einfachen Becherglas-Maßstab durchgeführt. In der dritten Phase schließlich weiterführende Abbauprobeversuche unter "Boden-nahen" Bedingungen durchgeführt (Lysimeter; Perkulator; Mikrokosmostests).

Eine Standardisierung dieser Voruntersuchungen ist deshalb notwendig, weil die Laborergebnisse nicht auf unterschiedliche Standorte übertragbar sind. Es liegen in der Regel andere physikalisch/chemische Milieubedingungen und neben einer unterschiedlichen Kontamination auch andere Biozöosen vor.

Weiterhin besteht bis heute eine erhebliche Diskrepanz zwischen den Laborergebnissen und den erwarteten Bilanzen bei der praktischen Sanierung. Genau darin liegt das Kernproblem des Scaling-up von Laborstudien. Eine Aussage über die grundsätzliche Abbaubarkeit der Kontaminanten und auch über eventuelle Hemmeffekte durch andere Schadstoffe läßt sich problemlos treffen. Aber von diesen Ergebnissen ausgehend eine Bilanzierung der geplanten Sanierung (bis auf welche Konzentration werden die Schadstoffe in welcher Zeit abgebaut) vorzunehmen ist aufgrund der fehlenden Übertragbarkeit der Laborergebnisse nicht statthaft. Es ist in der Praxis nicht möglich, die im Labor einstellbaren optimalen Bedingungen zu erreichen. Aufgrund der fehlenden Übertragbarkeit der Laborergebnisse in den Praxismaßstab müssen als Zielgrößen unbedingt verschiedene Untersuchungsschritte zum Scaling-up in den technischen Maßstab vorgesehen werden.

Sowohl bei der Untersuchung von Wasser- als auch von Bodenproben müssen aber nicht nur vor, sondern auch während und nach einer Sanierung unterschiedliche biologische und toxikologische Parameter ermittelt werden (Anzahl koloniebildender Einheiten, Biomasse, qualitative und quantitative Erfassung verschiedener Gruppen physiologisch spezialisierter Organismen, unterschiedliche Toxizitätstests etc.).

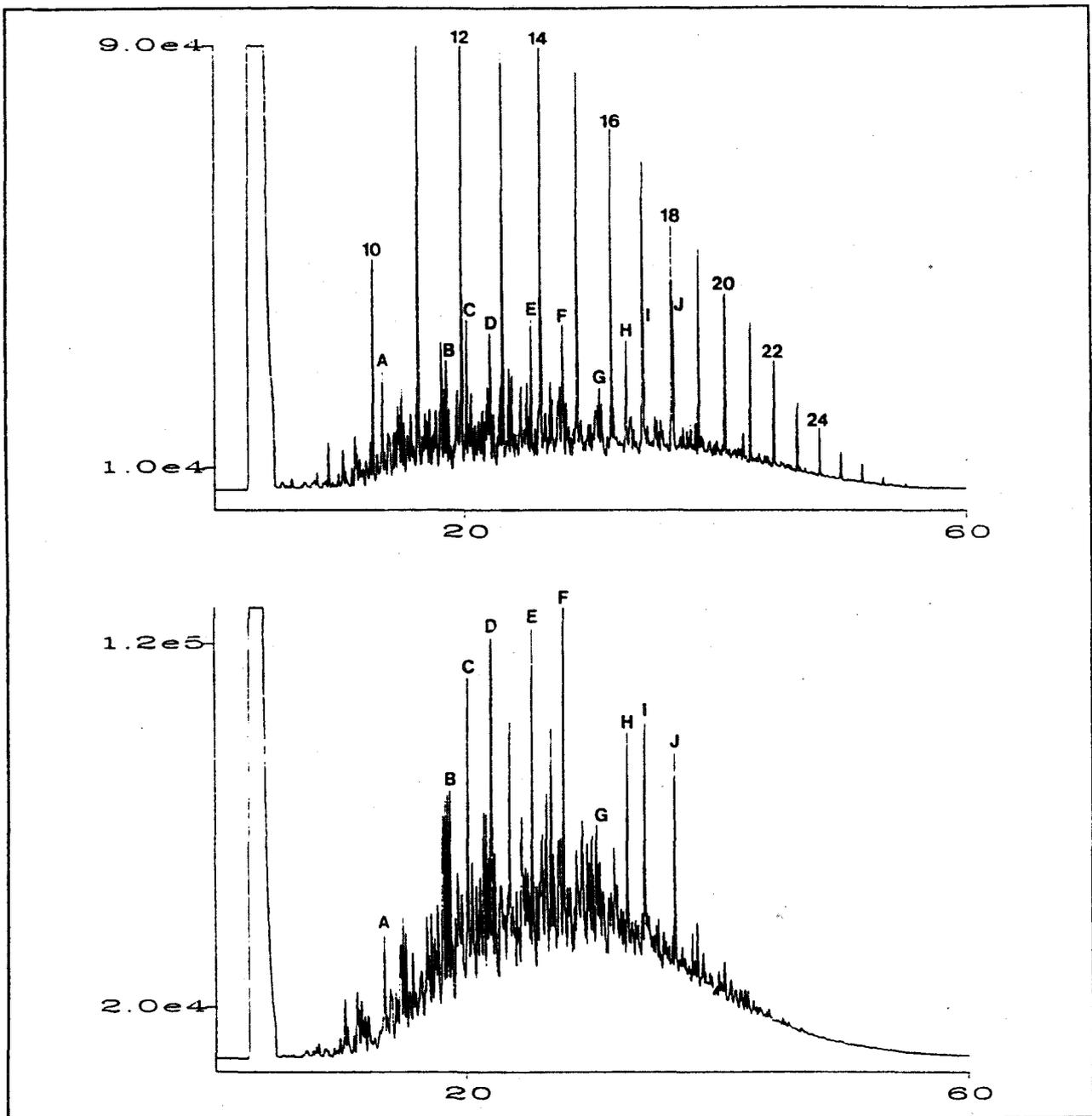
Tabelle 2: Vor- und Nachteile von biologischen Sanierungen

VORTEILE	NACHTEILE
<ul style="list-style-type: none"> <li>- weitgehend umweltfreundlich (keine ökologischen Veränderungen beim Einsatz autochthoner Bakterien; keine Abfallprodukte bei der Mineralisierung der Schadstoffe)</li> <li>- geeignet sowohl für wasserlösliche als auch -unlösliche Kontaminaten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- unwirksam bei toxischen Schadstoffen</li> <li>- wenig wirksam bei hochkonzentrierten Schadstoffen</li> </ul>
<p><b><i>in-situ</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Sanierungsmaßnahme kann dem Ausbreitungspfad der Schadstoffe folgen</li> <li>- technisch und energetisch weniger anspruchsvoll, Bodenaushub entfällt, daher relativ preiswert</li> </ul>	<p><b><i>in-situ</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- wenig wirksam bis unwirksam bei schlecht durchlässigem Aquifer</li> <li>- Nebenwirkungen zudosierter Nährstoffe möglich (Ausfällungen)</li> <li>- Nebenwirkung der mikrobiellen Biomasse möglich (Verstopfungen)</li> </ul>
<p><b><i>ex-situ</i></b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- im Gegensatz zu den in-situ Verfahren bessere Beherrschbarkeit und Beobachtung des Sanierungsverlaufes möglich</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Langzeiteffekte beim Einsatz von allochthonen (standortfremden) Bakterien sind noch nicht erforscht</li> </ul>

Auch hierbei muß berücksichtigt werden, daß alle biologischen Parameter in der Regel nur einen Ausschnitt aus der tatsächlich vorhandenen Aktivität oder Quantität der Mikroorganismen darstellen. Dieses Problem des Scaling-down führt wiederum zu der Schwierigkeit, aus dem biologischen Sanierungs-Monitoring Rückschlüsse auf das Voranschreiten der eigentlichen Sanierung abzuleiten.

### Fallbeispiel Dieselöl-Kontamination

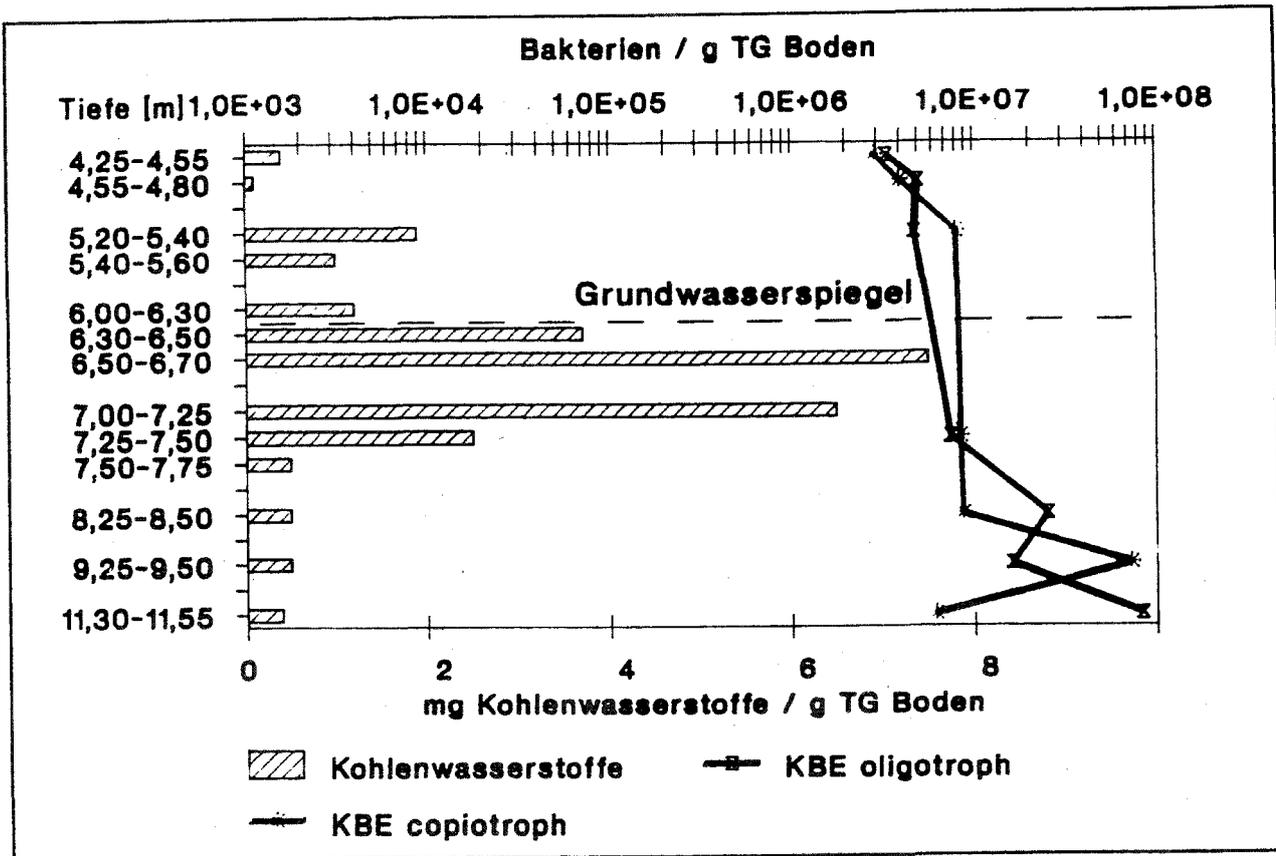
Die notwendigen Voruntersuchungen einer biotechnologischen Sanierung, die Probleme des Scaling-up der Laborergebnisse sowie verschiedene Schwierigkeiten die sich zumeist erst in der praktischen Sanierung einstellen (und damit auch das Scaling-down beeinflussen), sollen nun anhand eines Fallbeispiels erläutert werden. Es handelt sich dabei um eine Dieselölkontamination.



**Abbildung 1:** Gaschromatogramme von Dieselöl (oben) und der vorliegenden Kontamination (unten) (aus STEIOF 1993)

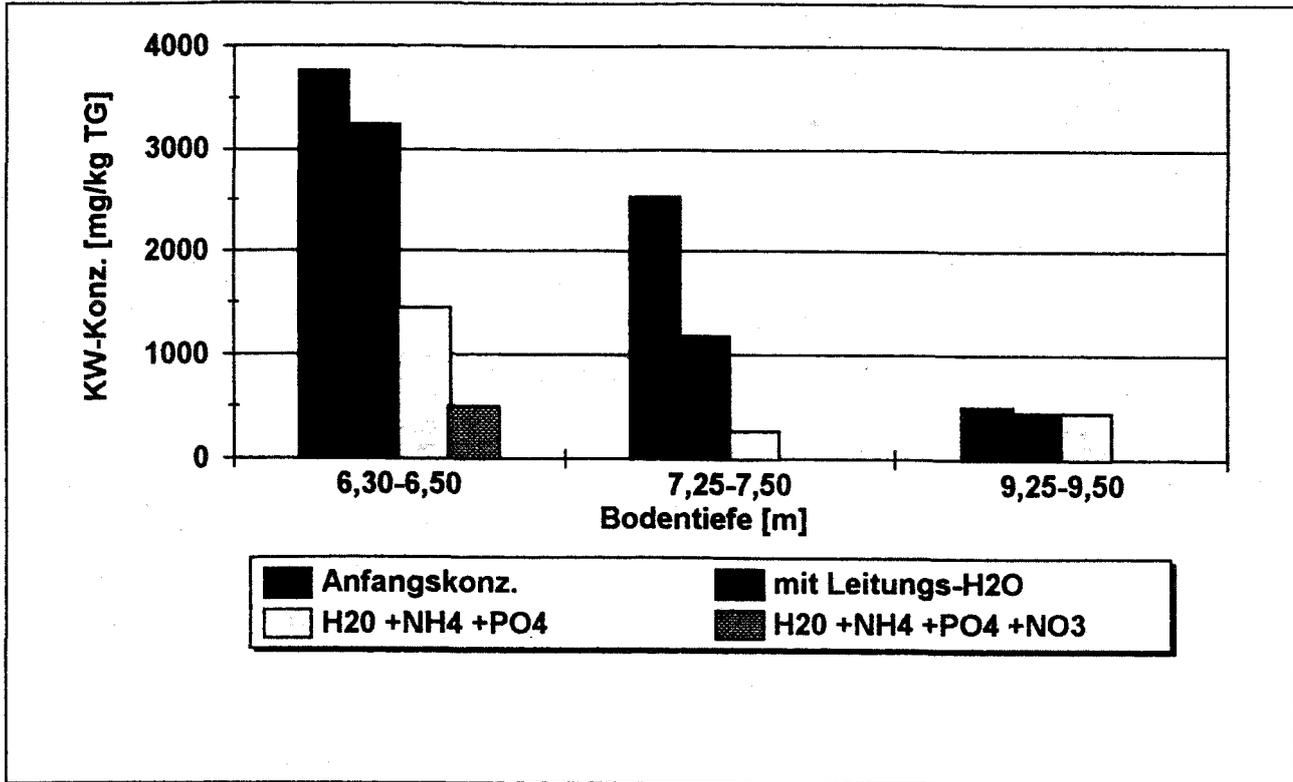
In Abbildung 1 sind zwei Gaschromatogramme dargestellt. Man erkennt an dem Chromatogramm der vorliegenden Verunreinigung (unten) das hohe Alter der Kontamination, da sich die Zusammensetzung des Dieselöls erheblich verändert hat. So sind die mit den Zahlen 10 bis 24 gekennzeichneten homologenn-Alkane bereits aus der Schadstoffmatrix eliminiert worden. Mit den Buchstaben A bis J sind typische iso-Alkane des Dieselöls markiert, die in der Kontamination noch persistiert haben.

Bei den chemischen und mikrobiologischen Untersuchungen des Bodenmaterials eines Schlauchkerns ergab sich folgendes Bild vor Inbetriebnahme der Sanierung. Das Dieselöl war bereits weit in das Grundwasser eingedrungen und hatte die maximalen Konzentrationen (bis zu 7.500 mg/kg Trockengewicht) zwischen 6,00 und 7,00 m Tiefe. In allen Tiefenbereichen konnten lebensfähige Bakterien nachgewiesen werden (siehe Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Tiefenprofil der Schadstoffverteilung und der Bakterienzahlen in dem kontaminierten Bodenkörper

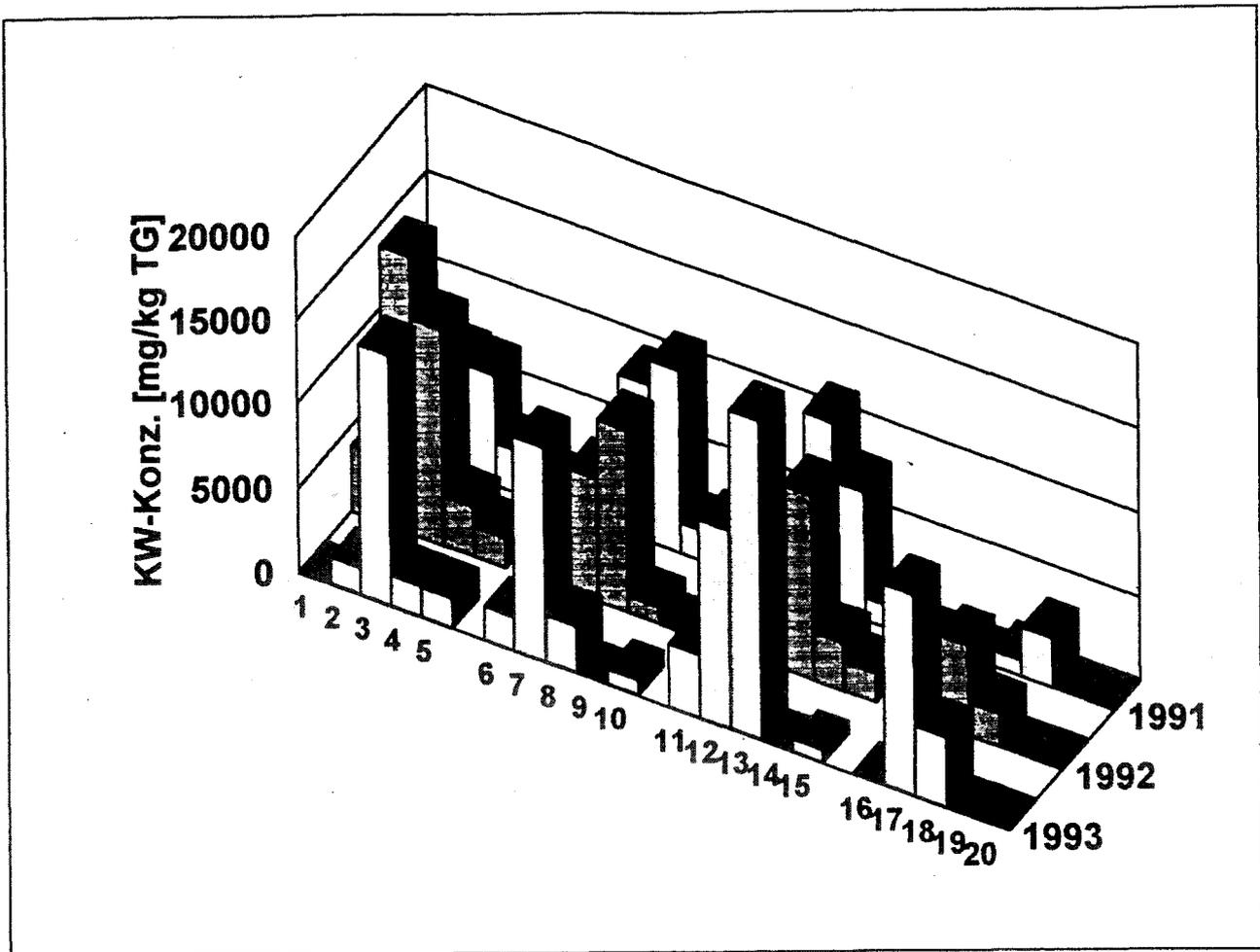
In Laboruntersuchungen wurde kontaminiertes Bodenmaterial aus drei verschiedenen Tiefen mit der autochthonen Mikroflora in eine Perkolationsäule eingebracht und mit unterschiedlichen Nährlösungen beschickt. Die Ergebnisse dieser Säulenversuche sind in Abbildung 3 zusammengefasst. Der Abbau während der dreiwöchigen Versuchsdauer konnte durch die Verwendung von Nährsalzen (Ammonium und Phosphat) im Vergleich zum Abbau mit reinem Leitungswasser deutlich verbessert werden und auch ein zusätzlicher Einsatz von Nitrat steigerte den Abbau erheblich. Es lagen also in dem kontaminierten Boden keinerlei Hemmeffekte vor und der Nachweis der Abbaupotenz der autochthonen Biozönose war erbracht. Zudem konnte der Abbau durch den Zusatz von geeigneten Nährsalzen entscheidend verbessert werden.



**Abbildung 3:** Kohlenwasserstoff-Elimination in drei Bodenproben in den Perkolationsssäulen während der 21tägigen Perkolations

### Probleme der Bilanzierung einer biologischen in-situ Sanierung

Aufgrund der positiven Befunde in den Laboruntersuchungen wurde ein Spülkreislauf in dem kontaminierten Areal installiert und eine in-situ Sanierung eingeleitet. In Abbildung 4 sind die Kohlenwasserstoff-Konzentrationen in 20 aus dem kontaminierten Gelände gewonnenen Bodenproben im Verlauf der Sanierung dargestellt. Die Beprobung von 1991 stellt die Ausgangsbelastung vor Inbetriebnahme der Sanierungsmaßnahmen dar. Die beiden in einjährigem Abstand folgenden Beprobungen wurden jeweils aus der gleichen Tiefe der gleichen Sondierungspunkte entnommen. In der Abbildung 4 wird deutlich, daß die Ölkonzentrationen in einigen Tiefen 1992 und 1993 sogar über den Ausgangswerten von 1991 lagen. Dieser Umstand verdeutlicht die Crux mit der man es bei dem "black-box"-Bodensystem einer in-situ Sanierung zu tun hat: es ist aufgrund der inhomogenen Struktur des Untergrundes und der inhomogenen Verteilung der Schadstoffe kaum möglich eine repräsentative Bodenprobe zu entnehmen und daher auch unmöglich den biologischen Schadstoffabbau über die Bodenmatrix zu bilanzieren. Eine Bilanzierung in der Bodenmatrix kann also erst in einem weit vorangeschrittenen Abbaustadium signifikant bewertet werden.

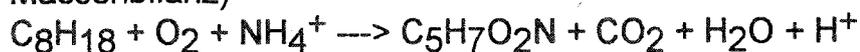


**Abbildung 4:** Vergleich der Kohlenwasserstoff-Konzentration während der in-situ Sanierung in den 20 Bodenproben (1991 = vor Beginn der Sanierung)

Aus oben geschilderten Gründen versucht man eine Abbau-Bilanzierung über den Wasserpfad. Bei der Bilanzierung des mikrobiellen Kohlenwasserstoff-Abbaus über den Wasserpfad geht man von folgenden grundsätzlichen Reaktionsgleichungen aus:

Kohlenwasserstoff + Elektronenakzeptor  $\rightarrow$  Biomasse + anorg. Kohlenstoff + Wasser.

Beispiel A: Oktan mit Sauerstoff als Elektronenakzeptor (ohne Ladungs- und Massenbilanz)



Beispiel B: Oktan mit Nitrat als Elektronenakzeptor (ohne Ladungs- und Massenbilanz)



In Tabelle 3 sind zusammenfassend die Schwierigkeiten mit der Bilanzierung des mikrobiologischen Schadstoffabbaus bei einer in-situ Sanierung aufgelistet.

**Tabelle 3: Probleme der Bilanzierbarkeit des Schadstoffabbaus bei einer in-situ Sanierung**

<b>DIREKT</b>	
<p><b>BODENMATRIX</b></p> <p>Keine Repräsentativität von Bodenproben aufgrund der inhomogenen Schadstoffverteilung. Erst in einem späten Abbaustadium signifikant bewertbar.</p>	<p><b>WASSERMATRIX</b></p> <p>Verteilung der Einzelverbindungen in Wasser und Boden oft unbekannt. Selten Rückschlüsse auf die Bodenbelastung möglich, da oft ein sehr unpolares Stoffgemisch vorliegt.</p>
<b>INDIREKT</b>	
<p><b>AUSGANGSPRODUKTE</b></p> <p><b>Wasserstoffperoxid und Sauerstoff</b> Ausgasung von Sauerstoff; Oxidation anorganischer Verbindungen; Chemisch-katalytische Peroxidzerersetzung ohne Sauerstofffreisetzung möglich.</p> <p><b>Nitrat</b> Assimilatorische Nitrat-Ammonifikation; Lithotrophe Denitrifikation anorganischer Verbindungen möglich; zusätzliche Quelle durch Nitrifikation</p>	<p><b>ENDPRODUKTE</b></p> <p><b>Kohlendioxid</b> Ausgasung von Kohlendioxid möglich; Mobilisierung von mineral. Kalk.</p> <p><b>Hydrogencarbonat</b> Fällung / Filtration in der Aufbereitung Mobilisierung von mineralischen Kalk</p> <p><b>Biomasse</b> Senke für organisch-C, falls in Wasser und Boden keine konstanten Zellzahlen vorliegen.</p> <p><b>Chlorid</b> (bei CKW-Schaden) Niveau der geog. Grundbelastung; Abspaltung ist nicht gleichbedeutend mit einer Mineralisierung.</p>

### **Abschätzung des Gefährdungspotentials**

Die Möglichkeiten und Grenzen des mikrobiologischen Abbaus von Schadstoffen sind wesentlich von der genauen Zusammensetzung der Kontamination abhängig. Darüberhinaus spielen aber auch die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den Komponenten der Schadstoffmischung und der jeweiligen Bodenmatrix eine erhebliche Rolle für den biologischen Abbau. So können sich sowohl die Abbaugeschwindigkeit als auch die erreichbare Restkonzentration ein und derselben Schadstoffmischung in unterschiedlichen Böden deutlich voneinander unterscheiden. Eine Übertragung von

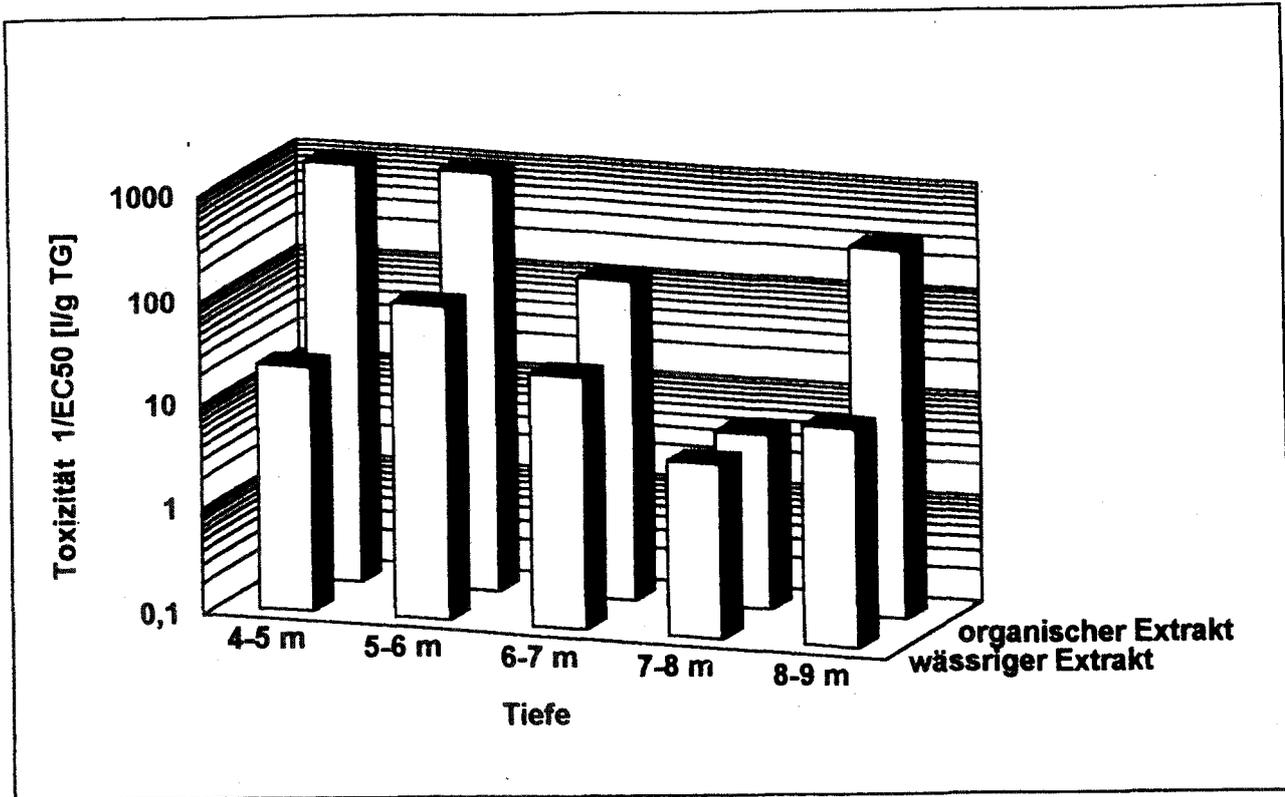


Abbildung 5: Toxizität im Leuchtbakterientest der organischen und wässrigen Extrakte von Bodenproben 16 - 20 im Jahre 1993

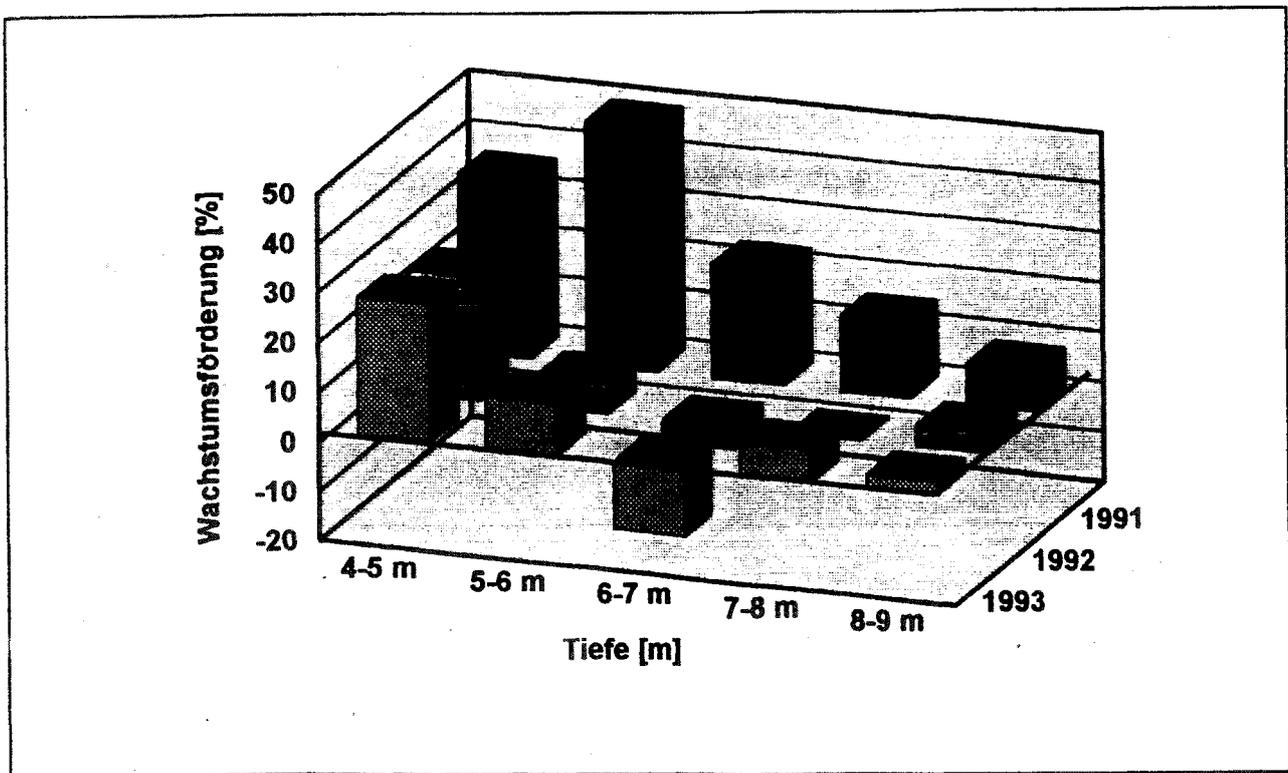


Abbildung 6: Wachstumsförderung im *Ps. putida* Wachstumshemmtest der wässrigen Extrakte aller 20 Bodenproben; Vergleich 1991-93

Laborergebnissen auf andere Schadensfälle ist nicht möglich. Aus diesem Grund kann eine starre Fixierung auf vorgegebene Sanierungs-Grenzwerte bei biologischen Verfahren in der Zukunft als nicht sinnvoll erachtet werden. Vielmehr muß versucht werden, über die Abschätzung des Gefährdungspotentials das von einem kontaminierten Gebiet ausgeht eine Bemessungsgröße zu erhalten, die dem tatsächlichen Risiko das diese Altlast darstellt, besser entspricht. Ein erhöhtes Gefährdungspotential ist in der Regel nur von den Verbindungen zu erwarten, die über den Wasserpfad ausgetragen werden können. Organische Substanzen, die im Laufe einer Sanierung in die terrestrische Humusmatrix eingebaut werden (Humifizierung), stellen normalerweise keine Gefährdung für die Umwelt dar.

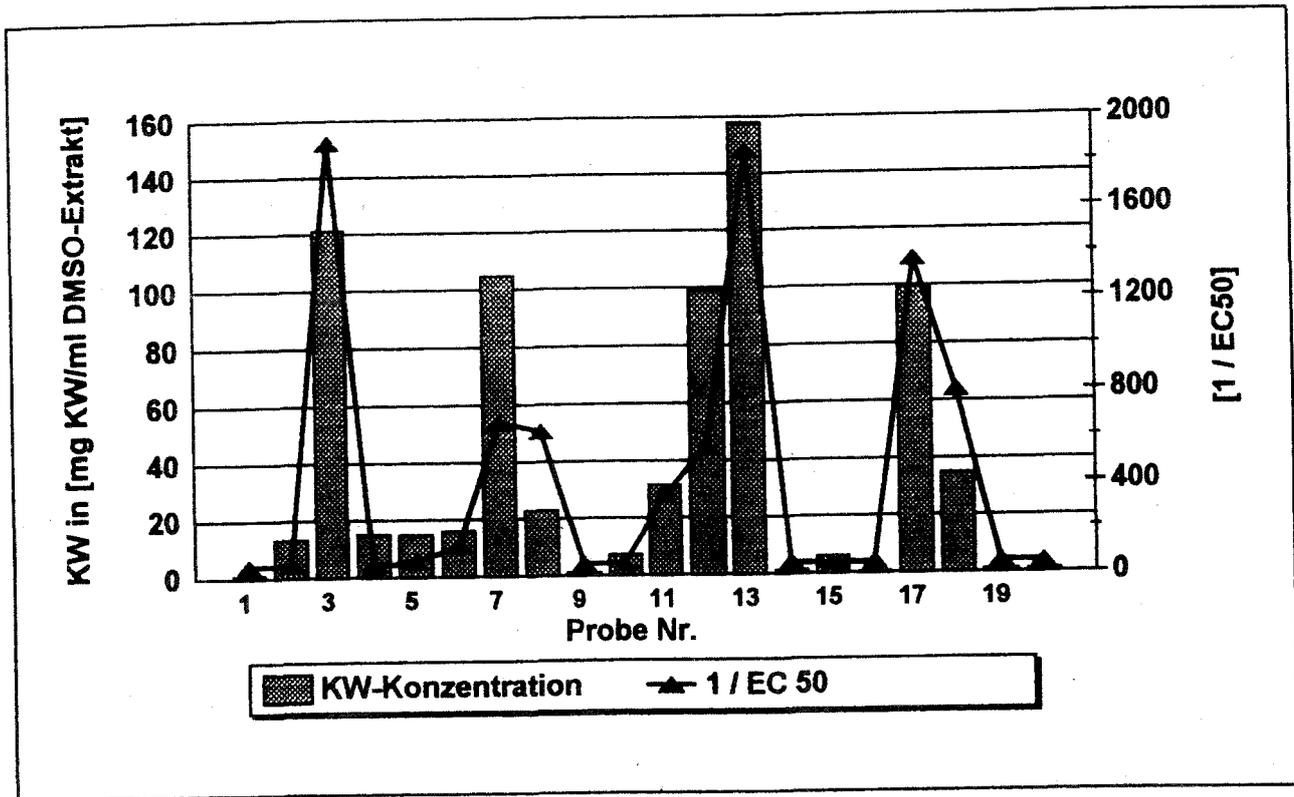
Als Instrument dieser Gefährdungsabschätzung dienen Toxizitätstests. In dem hier vorgestellten Beispiel wurden drei verschiedene Testsysteme eingesetzt:

1. Der Leuchtbakterientest mit *Photobacterium phosphoreum*, einem marinen Organismus, bei dem die Abnahme der Leuchtintensität als Meßparameter dient.
2. Der *Pseudomonas putida* Wachstumshemmtest, bei dem die Wachstumshemmung des heterotrophen Organismus als Meßparameter dient.
3. Der Wachstumshemmtest mit *Scenedesmus subspicatus*, eine Alge bei der ebenfalls die Hemmung des Wachstums als Parameter für die Toxizität dient.

Zudem kann man neben der Untersuchung von Wasserproben auch wässrige Extrakte (mit Pyrophosphatlösung) und organische Extrakte (mit Pentan oder DMSO) der kontaminierten Bodenproben herstellen und in den Toxizitätstest untersuchen. In den Abbildungen 5 bis 7 sind die Ergebnisse von Toxizitätsuntersuchungen mit den drei beschriebenen Testsystemen dargestellt. Bei dem Vergleich der Toxizität im Leuchtbakterientest von organischen und wässrigen Extrakten der kontaminierten Bodenproben (siehe Abb. 5) ist die deutlich größere Toxizität der organischen Extrakte zu erkennen. Die Ergebnisse der organischen Extrakte können näherungsweise als "potentielles" Gefährdungspotential und die der wässrigen Extrakte als "aktuelles" Gefährdungspotential des verunreinigten Bodens beschrieben werden.

In Abbildung 6 ist der Vergleich der Wachstumsförderungen (da kaum Wachstumshemmungen auftraten) im *Ps. putida* Test der Bodenproben 16-20 von den Beprobungen 1991 bis 1993 dargestellt. Der wässrige Extrakt des dieselölkontaminierten Bodens erzeugt in dem heterotrophen Organismus offensichtlich erst im Laufe der Sanierung (siehe Abb. 6, Beprobung 1993) eine geringe Wachstumshemmung.

In beiden Testsystemen (*Ph. phosphoreum* und *Ps. putida*) korreliert der Schadstoffgehalt der Bodenproben überhaupt nicht mit der ermittelten toxischen Wirkung der Extrakte. In Abbildung 7 sind die Wachstumshemmung von *Sc. subspicatus* und die Kohlenwasserstoff-Konzentration in den organischen Bodenextrakten zusammen dargestellt. Mit diesem Testsystem ist eine gute Korrelation zwischen der Toxizität, aufgetragen als 1/EC50 (EC50 = effective concentration 50%, d.h. 50% des Algenwachstums waren gehemmt), und dem Kohlenwasserstoff-Gehalt zu erkennen.



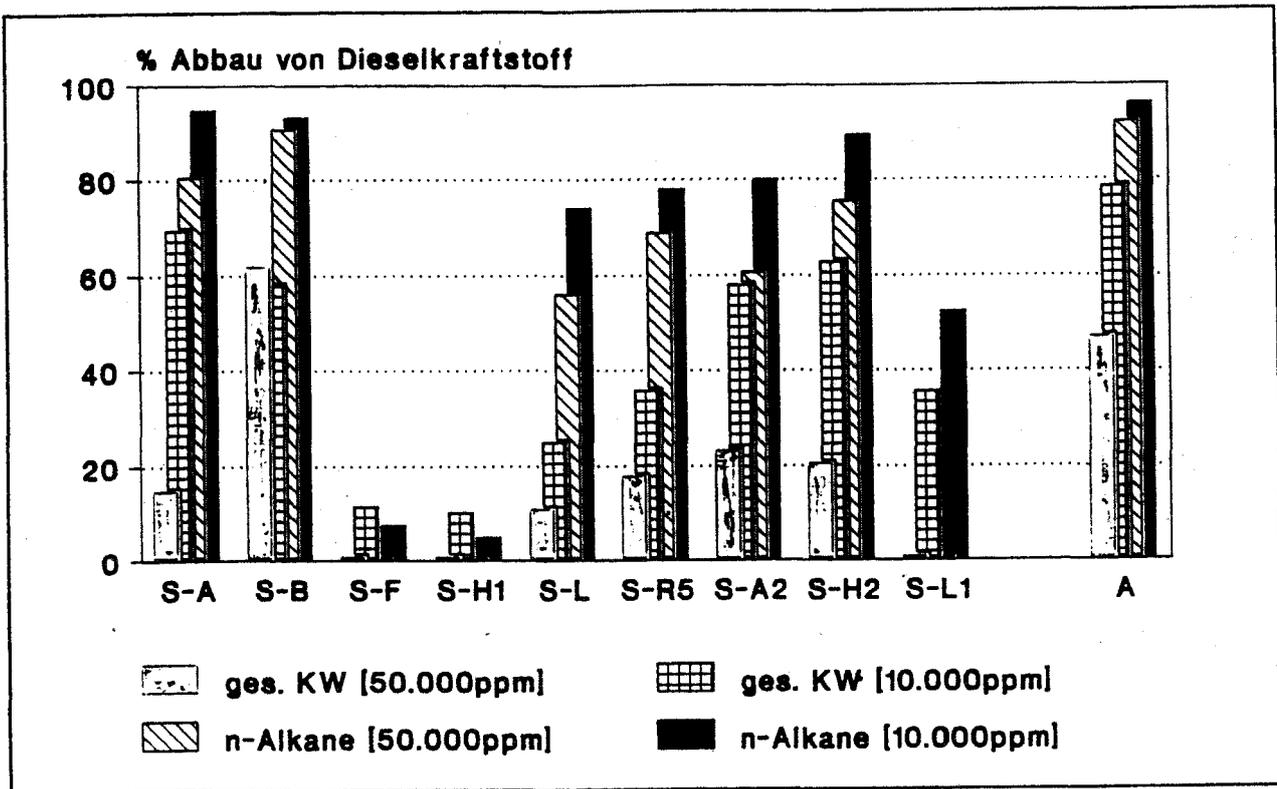
**Abbildung 7:** Wachstumshemmung und Kohlenwasserstoff-Konzentration im Wachstumshemmtest mit der Alge *Scenedesmus subspicatus* der organischen Bodenextrakte 1993

### Einsatz von standortfremden (allochthonen) Bakterien

Den häufig geäußerten Vorwürfen, daß von biotechnologischen Sanierungsmaßnahmen ein infektiöses Risiko ausgeht, kann aufgrund detaillierter Untersuchungen begegnet werden (DOTT 1992). Es kann davon ausgegangen werden, daß der Boden und das Grundwasser aus kontaminierten Gebieten hinsichtlich der vorhandenen Mikroorganismen vor und während einer biologischen Sanierungsphase kein erhöhtes Potential pathogener Bakterien enthält. Es ist mit dem Potential unbelasteter Böden (Ackerboden, Waldboden) oder dem aus Wasseraufbereitungsanlagen vergleichbar.

Diese Aussage ist bei einem geplanten Einsatz von allochthonen Bakterien allerdings zu relativieren. Obwohl die im Labor vorgezüchteten allochthonen Mikroorganismen nach ihrer Freisetzung in Boden oder Grundwasser in der Regel eine geringe Persistenz aufweisen und nach kurzer Zeit durch die autochthone Standortbiozönose überwachsen und damit eliminiert werden. Eine ausreichende Untersuchung des pathogenen Potentials dieser Bakterien im praktischen Einsatz wurde noch nicht durchgeführt.

Andererseits kann der Einsatz solcher Bakterienkulturen per se in Frage gestellt werden, da noch kein einziger Beweis dafür existiert, daß diese Mikroorganismen tatsächlich einen Anteil am Abbau der Kontaminanten übernommen hätten. In Abbildung 8 sind die Abbauleistungen von neun käuflichen Spezialkulturen im Vergleich zu einer Belebtschlamm-Biozönose dargestellt. Keine Spezialkultur übertrifft die Abbauleistung der autochthonen Biozönose.



**Abbildung 8:** Abbauleistungen speziell gezüchteter (S-) und autochthoner Bakterien (A = Belebtschlamm-Biozönose)

## Forschungsbedarf

In Abbildung 9 ist nochmal zusammenfassend ein sinnvolles Fließschema für die Voruntersuchungen zu einer biologischen Sanierungstechnik dargestellt. Unter der Kenntnis des Vorgegangenen lassen sich nun folgende Problempunkte formulieren, bei denen noch dringender Forschungsbedarf besteht:

- Verbesserung des Scaling-up von Laboruntersuchungen
- Verbesserung der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe
- Verbesserung der Bilanzierung des biologischen Abbaus
- Nachweis der Etablierung und des Abbaupotentials von allochthonen Mischkulturen

- Standardisierung der Voruntersuchungen
- Erfassung des ökotoxikologischen Potentials der erreichten Restkonzentration
- Erweiterung der Gefährdungsabschätzung durch unterschiedliche biologische Testsysteme und Langzeitanalysen
- Standardisierung der Verfahrenskontrolle (Sanierungs-Monitoring)
- Erarbeitung von Methoden zur Durchführung von Stoffbilanzen
- Erfassung *aller* Emissionen (Ausfällungen, Ausgasungen etc.)
- Weiterentwicklung der *in-situ* und *ex-situ* Techniken
- Entwicklung von Reaktoren und Reaktortechniken
- Entwicklung von Verfahren zur Applikation von speziell gezüchteten Mikroorganismen für Problemschadstoffe

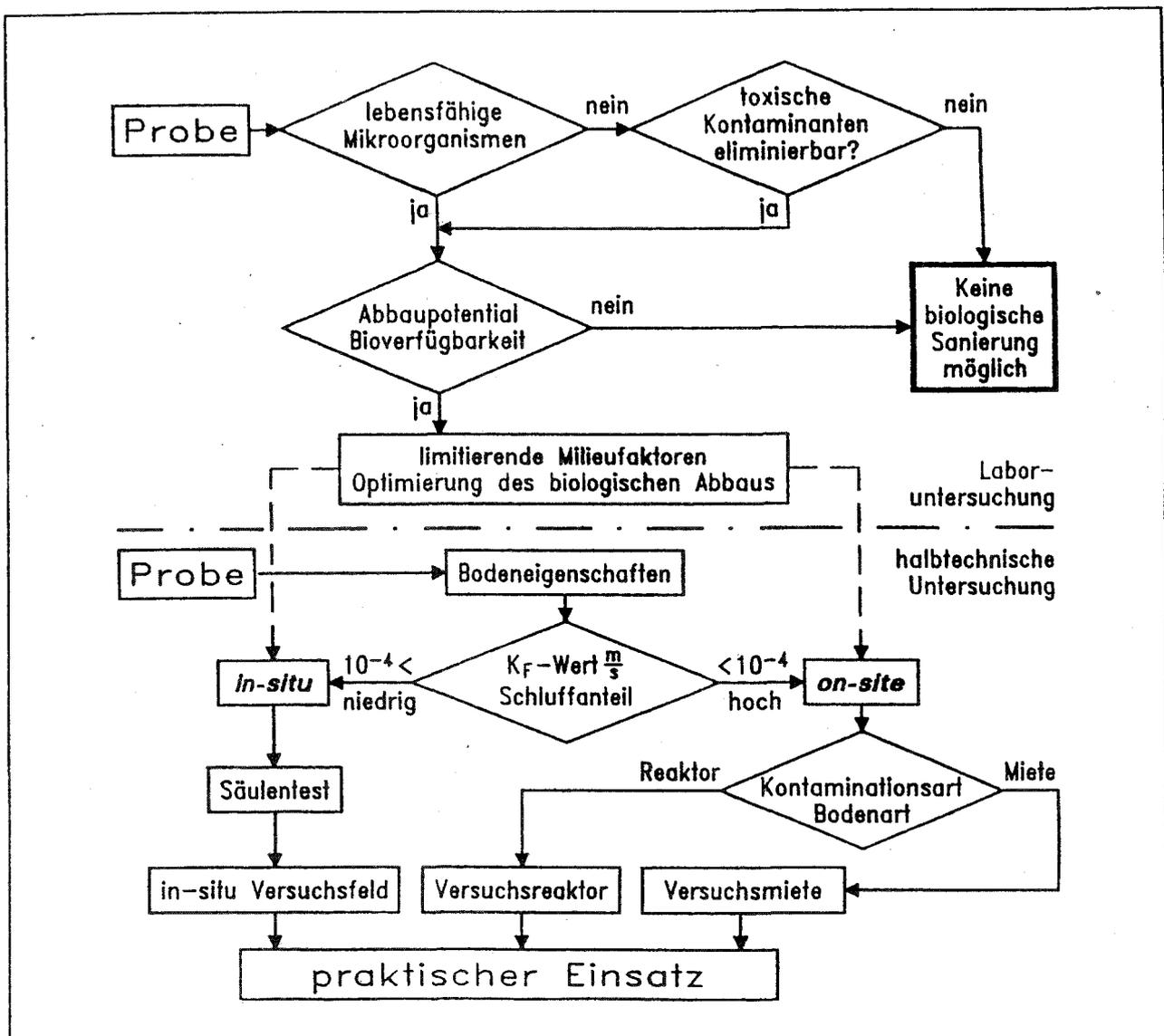


Abbildung 9: Fließschema für praxisorientierte Voruntersuchungen (aus: DECHEMA 1991)

Untersuchungen zum Abbau verschiedener Mineralölfractionen zeigten, daß selbst unter optimalen Laborbedingungen von einigen Mineralölen ein erheblicher Restgehalt persistiert. Es liegen noch keine ausreichenden Kenntnisse über den Verbleib und das Gefährdungspotential dieser residualen Kohlenwasserstoffe nach einer biologischen Behandlung im Korngerüst der Bodenmatrix vor. Will man von den biologischen Verfahren in Zukunft konkurrenzfähige Erfolgsaussichten erwarten, wird es von entscheidender Bedeutung sein, die praxisbezogenen Erkenntnisse zu erweitern und die verschiedenen Fachdisziplinen gleichermaßen weiterzuentwickeln. Unter der Voraussetzung, daß eine biologische Reinigung eines kontaminierten Bodens nicht bis zur vollständigen Eliminierung der Kontaminanten möglich ist, müssen zur Zeit noch unzureichend untersuchte Forschungsschwerpunkte, wie z.B. die Humifizierung der bei einer biologischen Behandlung persistierten Mineralölkomponten, verstärkt werden.

Die biotechnologischen Sanierungstechniken müssen in Zukunft durch eine interdisziplinäre Herangehensweise und fundierte Grundlagenuntersuchungen ihren guten Ruf zurückgewinnen, den sie in den letzten Jahren durch zuviel Vorschußlorbeeren teilweise verloren haben.

## Literatur

**DECHEMA (1991):** Einsatzmöglichkeiten und Grenzen mikrobiologischer Verfahren zur Bodensanierung. 1.Bericht des Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden", Juni 1991, 34 Seiten.

**DECHEMA (1992):** Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Boden-sanierung. 2.Bericht des Arbeitskreises "Umweltechnologie - Boden", Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung", Juni 1992, 44 Seiten.

**DOTT, W. (1989):** Sanierung von Altlasten im Boden- und im Grundwasserbereich - Grenzen und Möglichkeiten mikrobiologischer Verfahren. Forum Städte-Hygiene Vol. 40, No. 11/12, 326-332.

**DOTT, W. (1992):** Mikrobiologisch/hygienische Beurteilung des Gefährdungspotentials durch aerobe und fakultativ anaerobe heterotrophe Bakterien bei der Anwendung biologischer Verfahren zur Bodensanierung. In: DECHEMA 1992: Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung. 37-44.

**FRANZIUS, V. (1993):** Überlegungen zum Kosten- und Finanzierungsbedarf der Altlastensanierung in den neuen Bundesländern. Zeitschrift für Angewandte Umweltforschung (ZAU), Sonderheft 4, 4/1993 (im Druck).

**RAYMOND, R.L. (1974):** Reclamation of hydrocarbon contaminated ground waters. United States Patent No. 3,846,290.

**SCHWILLE, F. (1971 a):** Die Migration von Mineralöl in porösen Medien. GWF-Wasser/Abwasser Vol. 112, 307-311.

**SCHWILLE, F. (1971 b):** Die Migration von Mineralöl in porösen Medien, Teil II. GWF-Wasser/Abwasser Vol. 112, 331-378.

**SCHWILLE, F. (1971 c):** Die Migration von Mineralöl in porösen Medien, Teil III. GWF-Wasser/Abwasser Vol. 112, 465-472.

**SÖHNGEN, N.L. (1913):** Benzin, Petroleum, Paraffinöl, und Paraffin als Kohlenstoff- und Energiequelle für Mikroben. Cbl. Bakteriologie, Parasitologie, Infektionskrankheiten. 37. Band, 595-609.

**STEIOF, M. (1988):** Voruntersuchungen zur mikrobiologischen Sanierung eines mit Kohlenwasserstoffen verunreinigten Grundwasserleiters. In: Dott, W. & Rüdén, H. (eds.): Untersuchungen zum mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbau, Veröffentlichung aus dem FG Hygiene der TU Berlin und dem Institut für Hygiene der FU Berlin, HYG 2, 125-246.

**STEIOF, M. (1993):** Biologische in-situ Sanierung eines mit Dieselöl kontaminierten Aquifers. In: Dott, W. & Rüdén, H. (eds.): Veröffentlichungen aus dem FG Hygiene der TU Berlin und dem Institut für Hygiene der FU Berlin, HYG 14, 195 Seiten.



## Verfahrenstechnische Konsequenzen von Einflußfaktoren auf biologische Bodensanierungsverfahren

Braun, R.; Bauer, E.; Pennerstorfer, Ch. und Kraushofer, G.  
Institut für angewandte Mikrobiologie  
Universität für Bodenkultur  
1190 Wien

### 1. Einleitung

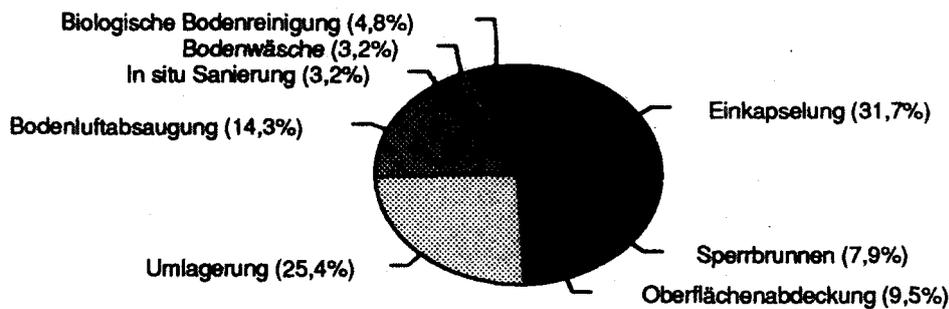
Verunreinigungen von Böden durch organische und anorganische Verbindungen haben sich großteils bereits in den vergangenen Jahrzehnten akkumuliert, erfolgen aber auch heute noch laufend durch unsachgemäße Ablagerung, Ausbringung von Schlämmen, insbesondere auf landwirtschaftlich genutzte Flächen, gasförmige Immissionen, sowie durch Unfälle. Allein in Österreich wurden von den Bundesländern gemäß Altlastensanierungsgesetz 1989 bisher etwa 18.000 Verdachtsflächen gemeldet, wovon etwa 1000 vom Umweltbundesamt bereits in den Verdachtsflächenkataster aufgenommen und 87 bereits zu Altlasten erklärt wurden. Europaweit schätzt man etwa 0,4 % der Landfläche als kontaminiert ein (Thome-Kozmienski, 1988).

Von zahlreichen dieser Altlasten sowie auch von laufend auftretenden Bodenverunreinigungen gehen erhebliche Gefahren, insbesondere für die Grundwasserströme, aber auch im Zuge unterschiedlichster Nutzung dieser Bodenflächen aus. Gemessen am langfristigen Gefahrenpotential nehmen sich die bisherigen Bemühungen zur Sanierung kontaminierter Standorte sehr bescheiden aus. Steirer (1993) berichtete kürzlich über 1 bisher erfolgreich abgeschlossene und 2 laufende, seitens des Altlastensanierungsfonds geförderte, biologische Bodensanierungen. Nach eigenen Schätzungen sind österreichweit etwa 10 Sanierungsfirmen mit einer Jahreskapazität von insgesamt mehreren 100.000 t Boden tätig.

Nach Steirer (1993) wird der Großteil sanierungsbedürftiger Böden und Altlasten gegenwärtig jedoch nicht saniert sondern deponiert oder auf verschiedene Arten gesichert (Fig. 1). Nur ein geringer Prozentsatz wird tatsächlich auf unterschiedliche Art wie durch Bodenluftabsaugung, Bodenwäsche oder biologisch behandelt. Diese aus ökologischen, wie auch aus Gründen der Deponieraumknappheit unbefriedigende Situation hat unterschiedlichste Ursachen.

Die Gründe für die bisher in kaum nennenswertem Umfang erfolgten biologischen Sanierungen sind vor allem

- \* Fehlende rasche und sichere Ansprech- und Beurteilungsverfahren,
- \* Fehlende Grundlagen und Praxiserfahrungen für unterschiedliche Kontaminationen und Böden sowie
- \* Fehlende gesetzliche Grenzwert- und Wiederverwendungsregelungen für gereinigte Böden.



**Fig. 1:** In Österreich angewandte Sanierungs- und Sicherungsverfahren für Bodenverunreinigungen und Altlasten (nach Steirer, 1993)

Zur Lösung dieser unterschiedlichen Fragestellungen sind daher sowohl intensivierete Grundlagenarbeiten als Basis verbesserter Einsatzmöglichkeiten sowie auch klare gesetzliche Regelungen betreffend Sanierung und Wiederverwendung Grundvoraussetzung.

Am Institut für angewandte Mikrobiologie, Arbeitsgruppe Umweltbiotechnologie der Universität für Bodenkultur werden seit etwa 4 Jahren systematische Grundlagen- und Anwendungsuntersuchungen, insbesondere hinsichtlich

- \* Beurteilungsverfahren zur Verfahrenswahl bei diversen Verunreinigungen,
- \* Labor - Schnelltests zum Nachweis des Abbauverhaltens und
- \* Einflußfaktoren auf Scale Up Parameter bei der biologischen Bodenreinigung durchgeführt. Die Untersuchungen werden sowohl im Labor- als auch Pilotmaßstab betrieben.

## 2. Voraussetzungen für den Einsatz biologischer Verfahren

### 2.1. Bodenbedingungen

Boden setzt sich aus einer festen Bodenmatrix, der füssigen- (Bodenwasser) und der Gasphase (Bodenluft) zusammen. In den Boden eindringende organische und anorganische Fremdstoffe unterliegen zahlreichen komplexen biologischen und nichtbiologischen Reaktionen (Fig. 2). Art und Geschwindigkeit dieser Reaktionen werden von zahlreichen Faktoren wie den chemischen und physikalischen Eigenschaften des vorliegenden Fremdstoffes, der Bodenart (Ton-, Sand-, Humusgehalt), der Bodenstruktur (Porosität, Wasserkapazität), dem Nährstoffverhältnis, sowie von Temperatur, pH und der Aktivität der mikrobiellen Bodenflora beeinflusst. Je nach resultierenden Reaktionsbedingungen können Fremdstoffe reversibel oder irreversibel an tote und lebende Bodenbestandteile,

organische und anorganische Partikel gebunden, aus dem Boden ausgewaschen, verflüchtigt, teilweise metabolisiert oder mineralisiert bzw. chemisch und photochemisch verändert werden. Gezielte äußere Einflußnahmen im Sinne einer Elimination störender Fremdstoffe gestalten sich aufgrund dieser komplexen Reaktionsabläufe ungemein schwierig.

## 2.2. Chemisch-physikalische Eigenschaften von Bodenschadstoffen

Viele Bodenverunreinigungen wie verschiedene Kohlenwasserstoffe sind aufgrund ihrer Schwerlöslichkeit in Wasser, hohen Bindungsaffinität zur Bodenmatrix, Toxizität und Mutagenität besonders unangenehm handhabbar. Obschon manche Verbindungen mit einer Wasserlöslichkeit von  $< 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$  (Tab. 1) nahezu unlöslich sind, konnte zumindest im Laborexperiment auch für derartige Substanzen ein biologischer Abbau nachgewiesen werden. Schwermetalle entziehen sich dem biologischen Abbau vollständig, wobei durch Mikroorganismen lediglich eine Mobilisierung (Lösung) bzw. Akkumulation an und in der Zelle auftreten kann.

Viele Verbindungen entziehen sich infolge ihrer hohen Bindungsaffinität zur Bodenmatrix nicht nur dem quantitativen chemischen Nachweis, sondern auch dem vollständigen biologischen Abbau. Der Adsorptionskoeffizient ( $K_{OC}$ ), als Verhältnis der an die Bodenmatrix adsorbierten Stoffmenge einer Substanz zu deren Konzentration in Lösung, definiert das Bindungsverhalten. Die  $K_{OC}$  - Werte sind auf den organ. C-Geh. im Boden bezogen. Sie liegen im Bereich  $10 - 10^6$  (Tab.1). Die Zahlenwerte der Tabelle 1 sind den einschlägigen Publikationen wie Aldrich Katalog (1992), Budavari (1989), D'ans Lax (1967), Foerst (1958), Rippen (1991), Welzbacher (1993), Liebmann (1962) und Firmenauskünften (Koliander, 1991; Ploder, 1991) entnommen.

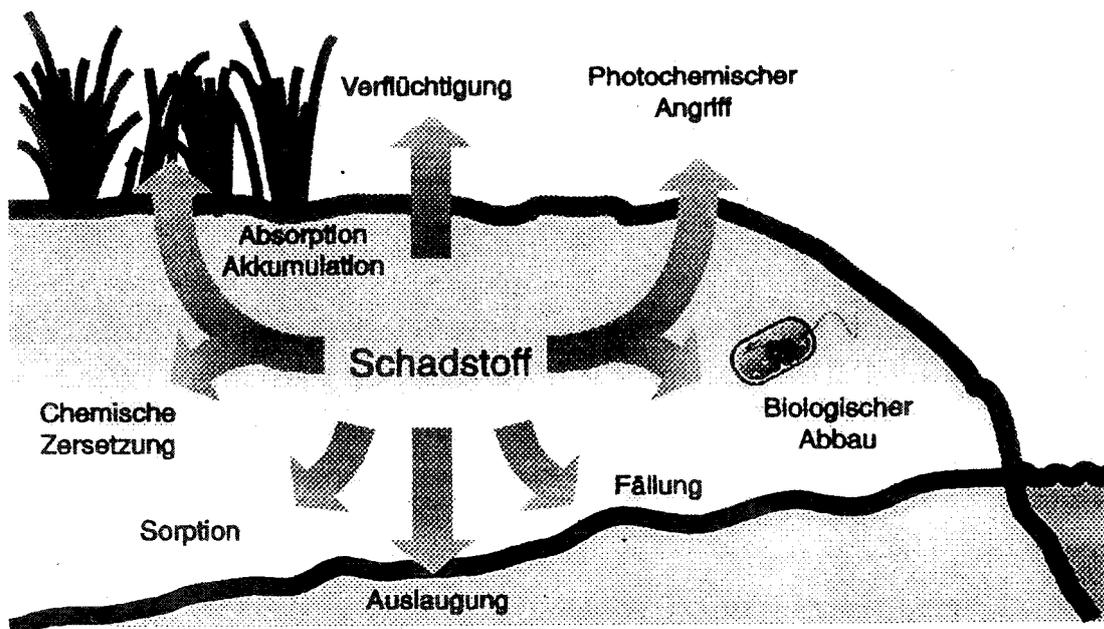


Fig.2: Beispiele biologischer und nichtbiologischer Reaktionen von Schadstoffen im Boden

Tab. 1: Eigenschaften verschiedener als Boden- und Grundwasserverunreinigungen auftretender Verbindungen (\*-K<sub>oc</sub> Verh. zw. im Boden adsorb. und gelöster Menge einer Verbind. bez. auf C<sub>org.</sub> im Boden; Rippen, 1991)

Substanz	Löslichkeit (g.l <sup>-1</sup> )	Dampfdruck (Pascal)	Siedep. (°C)	Schmelzp. (°C)	Dichte (g.cm <sup>-3</sup> , 20°C)	Flammpunkt (°C)	K <sub>oc</sub> *	Grenzwerte im Boden (Holland, mg.kg <sup>-1</sup> )
n-Octan	<5·10 <sup>-3</sup>	1,3·10 <sup>3</sup>	125,7	-56,8	0,7025	13		A 0,1; B 5; C 50
n-Hexadecan	(25 °C) <5·10 <sup>-3</sup>	(19,2°C) 1,3·10 <sup>3</sup> (149,2 °C)	286,8	18	0,7734	135		“-
Benzol	1,77 (25°C)	12700 (25°C)	80,1	6	0,879	-8	92	A 0,01; B 0,5; C 5
Phenol	92 (22,5°C)	61 (25°C)	182	3	1,058	79	44	A 0,02; B 1; C 10
Naphthalin	3,2·10 <sup>-2</sup> (25°C)	11,2 (25°C)	218	80	1,14	78	790	A 0,1; B 5; C 50
Anthracen	4,8·10 <sup>-5</sup> (25°C)	10 <sup>-3</sup> (25°C)	341	217	1,24		21·10 <sup>3</sup>	A 0,1; B10; C 100
Benzo(a)pyren	4,5·10 <sup>-6</sup> (22,5°C)	0,7·10 <sup>-6</sup> (22,5°C)	496	178	1,28		1,8-4,5·10 <sup>6</sup>	A 0,05; B1; C 10
Dichlormethan	16 (25°C)	58400 (25°C)	40	-96	1,327		48	
Atrazin	4,5·10 <sup>-2</sup> (20°C)	2,8·10 <sup>-4</sup> (20°C)	>300	174	1,2		145	A 0,01; B 1; C 10
Lindan	7,4·10 <sup>-3</sup> (25°C)	7,3·10 <sup>-3</sup> (25°C)	323,4	112,5	2		0,5-7·10 <sup>3</sup>	A 0,001; B 0,5; C 5
Pentachlorphenol	1,9·10 <sup>-2</sup> (20 °C)	7,4·10 <sup>-3</sup> (25°C)	310	189	1,978		8200	A 0,01; B 0,5; C 5
2,3,7,8-Tetrachlor- dibenzodioxin	1,3·10 <sup>-8</sup> (22,5°C)	1,5·10 <sup>-7</sup> (25°C)	900	305	1,83		2,5·10 <sup>6</sup>	
PCB	4·10 <sup>-3</sup> bis unlös.(20°)	1-10	325-390	-7-26	1,36-1,55			A 0,05; B 1; C 10

Forts. Tab. 1:

Substanz	Löslichkeit (g.l <sup>-1</sup> )	Dampfdruck (Pascal)	Siedep. (°C)	Schmelzp. (°C)	Dichte (g.cm <sup>-3</sup> , 20°C)	Flammpunkt °C	Koc <sup>*</sup>	Grenzwerte im Boden (Holland, mg.kg <sup>-1</sup> )
Dieseltreibstoff	0,01-0,023	400 (20°C)	250-400		0,82-0,86 <sup>1)</sup>	> 62		A 100; B 1000; C 5000
Heizöl	0,005	<100 (20°C)	180-350		0,85-1,03 <sup>1)</sup>	>55		"
Benzin	0,03-0,05	400-900 <sup>2)</sup>	30-200		0,74-0,79 <sup>1)</sup>	55-110		A 20; B 100; C 800
KCN	404	33 (697°C)		634,5	1,52			A 1; B 10; C 100
NaNO <sub>3</sub>	909 (20°C)			308	2,26			
KNO <sub>3</sub>	357 (20°C)			333	2,11			
HgCl <sub>2</sub>	62 (20°C)	10 <sup>-2</sup> (20°C)	304	280,7	5,44			
Quecksilber	unlöslich	0,163 (20°C)	356,6	-38,8	13,54			A 0,5; B 2; C 10
Thallium	"	0,013 (473°C)	1457	302,5	11,85			
Cadmium	"	13,3 (318,6°C)	767,3	321	8,64			A 1; B 5; C 20
Blei	"	13,3 (840°C)	1740	327	11,34			A 50; B 150; C 600

1) bei 15°C; 2) bei 37,8°C;

### 2.3. Biologische Abbaubarkeit von Schadstoffen

Kohlenwasserstoffe stellen infolge ihrer weiten Verbreitung eine in der Praxis häufig auftretende Bodenverunreinigung dar. Die vollständige mikrobielle Mineralisierung von Kohlenwasserstoffen und anderer als Bodenverunreinigungen auftretender, organischer Verbindungen durch verschiedene Bakterien, Hefen und Pilze ist in der Literatur seit vielen Jahren bekannt. Im Laborversuch verläuft die Mineralisierung von Kohlenwasserstoffen trotz deren Schwerlöslichkeit zumeist innerhalb weniger Stunden oder Tage. Unter Stickstoffzusatz werden in einem Mineralmedium Alkane, einkernige und selbst mehrkernige Aromaten rasch umgesetzt. Selbst halogenierte aromatische Verbindungen und komplexe Substanzen wie Dioxine und Furane unterliegen einem mikrobiellen Angriff (Tab. 2).

Der biochemische Abbau von Kohlenwasserstoffen erfolgt jeweils nach dem gleichen Grundschema (Fig. 3). Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden mono-, di- oder subterminal durch Oxygenasen und Dehydrogenasen über Aldehyde und Alkohole schrittweise bis zur entsprechenden Fettsäure oxidiert. Der weitere Abbau erfolgt durch  $\beta$ -Oxidation bzw. über den Citratcyklus schließlich zu  $\text{CO}_2$  und Wasser. Ein- und mehrkernige ringförmige aromatische Verbindungen werden unter der Wirkung von Mono- oder Dioxygenasen zunächst hydroxyliert und anschließend in die entsprechende lineare C-Kette gespalten. Der weitere Abbau erfolgt durch Einschleusung der Spaltprodukte in den Citratcyklus. Halogenierte Kohlenwasserstoffe (CKW) widersetzen sich insbesondere im Falle von Mehrfachsubstituierung oft dem aeroben Abbau und werden erst nach anaerober reduktiver Dehalogenierung aerob weiter metabolisiert.

Tab. 2: Nachgewiesene Metabolisierungen verschiedener als Bodenverunreinigung auftretender Verbindungen

Stamm	Substanz	Literaturzitat
<i>Pseudomonas putida</i>	n-C6 bis n-C10	Chakrabarty et al. (1973)
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	n-C6 bis n-C17	Nieder und Shapiro (1975)
<i>Acinetobacter</i> sp. HO1-N	C10 - C20	Kennedy und Finnerty (1975)
<i>Acinetobacter calcoaceticus</i>	C14	
<i>Pseudomonas</i> Sol 20	n-C2 bis n-C12	Azoulay und Heidemann (1963)
" 196 Aa	n-C2 bis n-C10	Tassin und Vandecasteele (1972)
<i>Candida tropicalis</i> 101	n-C6 bis n-C16	Lebeault et al. (1970)
<i>Saccharomyces cerevisiae</i> SAT	n-C2 bis n-C12	Roche und Azoulay (1969)
Bakterium JOB5	n-C1 bis n-C22	Ooyama und Foster (1965)
	Trimethylmethan	
	2,2-Dimethylpropan	
	2-Methylbutan	
	2-/3-Methylpentan	
	2,4-Dimethylpentan	
	3-Methylhexan	
<i>Mycobacterium rhodochrous</i>	Dodecylcyclohexan	Feinberg et al. (1980)
<i>Arthrobacter</i> strain CA1		
<i>Pseudomonas</i> species 53/1	Naphthalin	Treccani et al. (1954)
<i>Bacillus naphthalinicum</i>	"-	Walker und Wiltshire (1953)
<i>Nocardia</i> strain R	"-	Treccani et al. (1954)
<i>Nocardia</i> species NRRI 3385	"-	Wegner (1973)
<i>Escherichia coli</i>	Benz(a)pyrene,	Martinsen und Zachariah (1978)

## Forts. Tab. 2:

<i>Salmonella heidelberg</i>	N-2-Fluorenylacetamide	
<i>Bacillus cereus</i>	-"	
<i>Mycobacterium sp.</i>	Pyren	Heitkamp et al. (1988)
<i>Rhodococcus sp. P1</i>	-"	Walter et al. (1990)
-"	Phenanthren	Guerin und Jones (1988)
<i>Phanerochaete chrysosporium</i>	Phenanthren	Sutherland et al. (1991)
<i>Candida maltosa</i>	n-Hexadekan	Blasig et al. (1988)
<i>Pseudomonas butanovora</i>	n-Butan	Takahashi (1980)
<i>Moraxella species</i>	Benzol	Högn und Jaenicke (1972)
<i>Pseudomonas sp.</i>	Cyclohexan	Murray et al. (1980)
<i>Pseudomonas paucimobilis</i>	Phenanthren	Weissenfels et al. (1990)
<i>Pseudomonas vesicularis</i>	Fluoren	
<i>Alcaligenes denitrificans</i>	Fluoranthen	
<i>Mycobacterium sp.</i>	Fluoranthen	Kelley und Cerniglia (1991)
<i>Pseudomonas putida</i>	Benzol	Gibson et al. (1970a)
<i>Acinetobacter sp.</i>	-"	Högn und Jaenicke (1972)
<i>Pseudomonas putida</i>	Toluol	Gibson et al. (1970b)
	Chlorbenzol, p-Chlortoluol	
	p-Bromtoluol, p-Fluortoluol	
-"	Ethylbenzol	Gibson et al. (1973)
-"	p-Xylol	Gibson et al. (1974)
-"	2-/3-Phenylbutan	Baggi et al. (1972)
-"	4-Phenylheptan	-"
<i>Achromobacter</i>	Butylbenzol	Sorlini (1972)
<i>Beijerinckia sp.</i>	Biphenyl	Gibson et al. (1973)
<i>Pseudomonas putida</i>	-"	Catelani et al. (1971)
<i>Xanthobacter sp.</i>	Cyclohexan	Trower et al. (1985)
<i>Sphingomonas sp. HH 69</i>	Dibenzofuran, Dibenzo-p-dioxin	Figge et al. (1993)
-"	1,2,4,5-Tetrachlorbenzol	
<i>Pseudomonas sp. PS 14</i>		
<i>Xanthobacter autotrophicus</i>	1,2-Dichlorethan	Janssen et al. (1985)
<i>Pseudomonas sp.</i>	Dichlormethan	Brunner et al. (1980)
<i>Hyphomicrobium sp.</i>	-"	Stucki et al (1981)
<i>Pseudomonas putida</i>	Trichlorethylen	Wackett und Gibson (1988)
<i>Pseudomonas putida CB1-9</i>	Chlorbenzol	Kröckel und Focht (1987)
	1,4-Dichlorbenzol	
<i>Alcaligenes paradoxus</i>	2,4-Dichlorphenoxyessigsäure	Fisher et al. (1978)
	2-CH <sub>3</sub> -4-chlorphenoxyacetat	
<i>Pseudomonas sp. Stamm B 13</i>	3,5-Dichlorcatechol	Schwien et al. (1988)
<i>Alcaligenes eutrophus JMP134</i>	2,4-Dichlorphenoxyacetat	Pieper et al. (1988)
	4-Chlor-2-methyl -"	
	2-Methyl -"	
Definierte Mischkultur	Chlorphenolisomere	Schmidt et al. (1983)
Mischkultur aus	Mono-, Dichlorphenyl	Furukawa und Chakrabarty (1982)
<i>Acinetobacter sp. Stamm PC,</i>		
<i>Arthrobacter sp. Stamm MP und</i>		
<i>Pseudomonas sp.</i>		
<i>Alcaligenes sp. A 7-2</i>	4-Chlorphenol	Balfanz und Rehm (1990)
<i>Nitrosomonas europaea</i>	Methylbromid	Rasche et al. (1990)
<i>Nitrosolobus multiformis</i>	1,2-Dichlorpropan	
	1,2-Dibrom-3-chlorpropan	
<i>Hyphomicrobium</i>	Methylchlorid	Hartmans et al. (1986)
<i>Methylobacterium</i>	Dichlormethan	Kohler-Staub u. Leisinger (1985)
<i>Mycobacterium</i>	Vinylchlorid	Hartmans et al. (1985)
<i>Pseudomonas</i>	Ethylchlorid	Scholtz et al. (1987)
<i>Xanthobacter</i>	1,2-Dichlorethan	Janssen et al. (1985)

## Forts. Tab. 2:

<i>Methylosinus</i>	1-Chlorpropan	Oldenhuis et al. (1989) Tsien et al. (1989) Oldenhuis et al. (1991) Brusseau et al. (1990)
	1,3-Dichlorpropan	
<i>Nitrosomonas</i>	Di-, Trichlorethylen	Arciero et al. (1989) Vannelli et al. (1989) Nelson et al. (1988) Shields et al. (1989) Wackett und Gibson (1988) Zylstra und Gibson (1989)
	-"	
<i>Pseudomonas</i>	-"	Harker und Kim (1990) Wackett et al. (1989)
<i>Alcaligenes</i>	-"	Oldenhuis et al. (1989)
<i>Mycobacterium</i>	-"	Oldenhuis et al. (1991)
<i>Methylosinus</i>	Dichlormethan	Rasche et al. (1990a)
<i>Methylosinus</i>	Chloroform	Rasche et al. (1990b)
<i>Nitrosomonas</i>	1,1,1-Trichlorethan	Edgehill und Finn (1983)
<i>Arthrobacter</i>	1,2-Dichlorpropan	Crawford und Mohn (1985)
<i>Flavobacterium</i>	Pentachlorphenol (PCP)	Janssen et al. (1992)
<i>Xanthobacter</i> GJ10-12	-"	
<i>Ancylobacter</i> AD20	1,2-Dichlorethan	
<i>Hyphomicrobium</i> GH20-22	-"	
<i>Arthrobacter</i> GJ70	Dichlormethan	
	1,6-Dichlorhexan	
	1,9-Dichlornonan	
<i>Pseudomonas</i> sp. NRRL B-12228	HCN	Ernst und Rehm (1990)
<i>Achromobacter</i> sp. Nicht identifiziert	CN <sup>-</sup>	Knowles (1988)
Heterotrophe Bakterien	Thiocyanate	Stafford und Calley (1969)
<i>Pseudomonas</i> sp.	CN <sup>-</sup>	White et al. (1988)
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	-"	Rollinson et al. (1987)

### 3. Untersuchung verschiedener Einflußfaktoren

#### 3.1. Testverfahren zum Nachweis des biologischen Abbaus

In der Praxis liegen meist keine Reinsubstanzen sondern komplexe Gemische wie Heizöl, Benzin u.ä. als Bodenverunreinigungen vor. Der Nachweis der Abbaubarkeit gestaltet sich dabei bereits aufgrund der Probenahme-problematik sowie des aufwendigen analytischen Nachweisverfahrens schwieriger. Auf Basis einer repräsentativen Bodenprobe ist es jedoch möglich, sowohl in wäßrigen Bodensuspensionen, als auch in festen Bodenproben innerhalb von wenigen Wochen einen definitiven Abbaunachweis zu erbringen. Hierzu wird die Bodenprobe homogenisiert und gesiebt (2 mm). Nach Einstellung der Wasserkapazität auf 50 (+/- 10) % (Dechema, 1992) und des C:N-Verhältnisses auf 10:1 wird das Bodenmaterial einerseits in flache Schalen (Volumen etwa 5 Liter) eingebracht, andererseits in Wasser suspendiert und in eine Serie von Schüttelkolben (100 ml) abgefüllt. Die Ansätze werden bei 20 ° C (Schalen) bzw. 30 ° C (Suspension) mehrere Wochen bebrütet, wobei laufend der Wassergehalt, die Atmung, Dehydrogenaseaktivität, der Kohlenwasserstoffgehalt und der pH-Wert kontrolliert werden. Nach 4 - 6 Wochen kann der Reinigungs-verlauf beurteilt werden (Fig. 4).

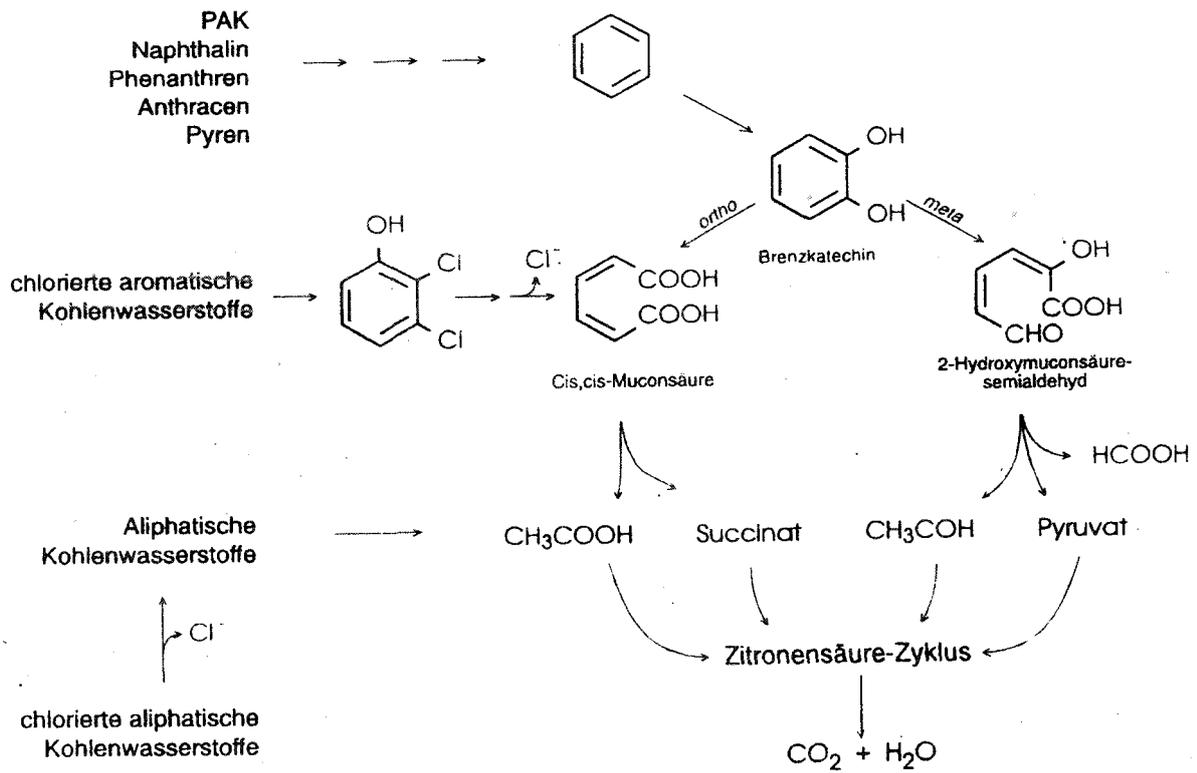


Fig. 3: Schema des mikrobiellen Abbaus verschiedener Kohlenwasserstoffe

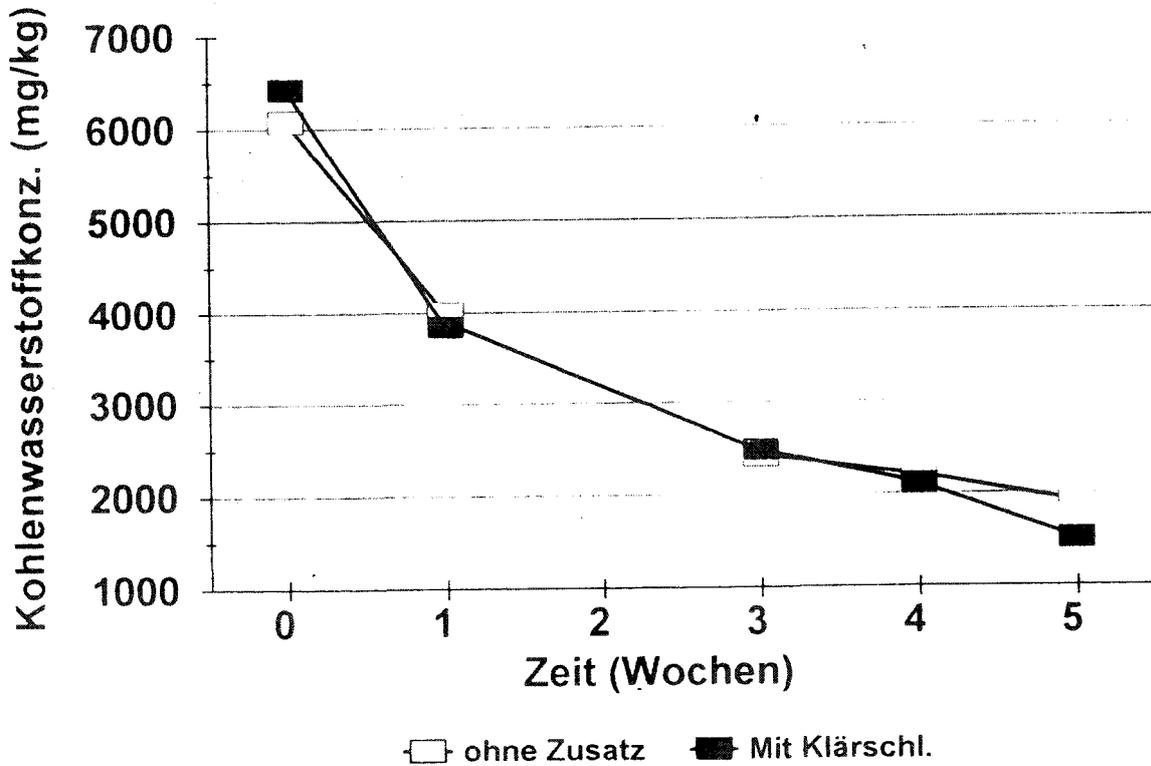


Fig. 4: Nachweis des biologischen Abbaus an einer komplexen Bodenverunreinigung (n-C<sub>14</sub> - n-C<sub>34</sub>, 6000 ppm; schwach alkalischer, sandreicher Boden) in einer Suspensionskultur (30 g Boden + 70 ml Wasser) im Laborversuch. Klärschlammzusatz 5 Gew. % bez. auf Boden.

### 3.2. Abbaulimitierungen

Die im Laborversuch erzielten Abbauwerte lassen im Hinblick auf ein technisches Sanierungsverfahren nur eine erste Beurteilung zu. In der Praxis hat sich nämlich wiederholt gezeigt, daß positive Abbauergebnisse im Labor nicht ohne weiteres auf den technischen Maßstab übertragbar sind. Der erzielbare maximale Abbau ist mit Laboruntersuchungen von 4-6 Wochen Dauer ebenfalls nicht zu klären. Hierzu sind längerfristige Experimente in der Dauer von mehreren Monaten erforderlich, da sich der anfänglich rasche Abbau nach einigen Wochen allmählich verlangsamt. Das Abbauverhalten ist stoffspezifisch und daher von Fall zu Fall neu zu klären. In Tabelle 3 sind die experimentell ermittelten Halbwertszeiten einer Reihe praxisrelevanter Verbindungen aufgelistet (Block et al, 1990).

Unter technischen Verfahrensbedingungen wird der Abbau vor allem durch

- \* mangelnde Bioverfügbarkeit von Schadstoff und Nährstoffen (Stickstoff),
- \* unzureichende Sauerstoffversorgung oder
- \* Austrocknen des Bodens

behindert. In den meisten Fällen werden daher im Gefolge von Labortests als weiterer Scale Up Schritt Pilotversuche (Volumen etwa 5-10 m<sup>3</sup>) notwendig sein. Dabei müssen die

- \* Manipulierbarkeit des Bodenmaterials (Zerkleinerung, Mischbarkeit, Fraktionierung),
  - \* Verbesserung der Schadstoffverfügbarkeit (Grenzflächenerhöhung),
  - \* Sicherstellung ausreichender Sauerstoffversorgung (Porosität) und die
  - \* Milieuoptimierung (Nährstoffe, Wasserkapazität, pH etc.)
- untersucht und entsprechend optimiert werden.

Erst derartige Voruntersuchungen lassen gesicherte Aussagen über die Anwendbarkeit biologischer Verfahren, den erzielbaren Reinigungsgrad und die damit mögliche Art der Wiederverwendung bzw. letztlich über die zu erwartenden Sanierungskosten zu.

Tab. 3: Experimentell ermittelte Halbwertszeiten technisch relevanter Bodenschadstoffe (nach Block et al, 1990)

<u>Verbindung</u>	<u>Halbwertszeit (Tage)</u>
Toluol	5,8 - 6,5
Xylol	8,6-10,2
C12 Alkan	11-15
C13 Alkan	10
C14 Alkan	8-18
C18 Alkan	23-27
C22 Alkan	10-23
C24 Alkan	11-27
C28 Alkan	13-34
Naphthalin	9,1-13,9
2-Methyl-Naphthalin	14-23
Anthracen	9-53
Phenanthren	6-43
Chrysen	41-116

### 3.3. Bioverfügbarkeit von Schadstoffen

Chemische Verbindungen werden in Abhängigkeit von ihren chemisch-physikalischen Eigenschaften in unterschiedlichen Böden unterschiedlich stark gebunden (Vergl.  $K_{OC}$  - Werte in Tab.1). Wie aus Tabelle 4 erkennbar, ist aus einem Gemisch von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen in einem stark tonhaltigen Boden nur etwa 1/50 der in sandigen Vergleichsböden eluierbaren Kohlenwasserstoffmenge nachweisbar (Werner und Kühn, 1989). Infolge dieser starken Bindung der Polyaromaten an Bodenbestandteile sind diese in manchen Böden für Mikroorganismen nur schwer verfügbar. Viele Substanzen entziehen sich aus diesem Grund, vorrangig bei Alterung, auch dem quantitativen chemischen Nachweis mit konventionellen Extraktionsmethoden (Capriel et al, 1985). Erst der Einsatz wirksamerer analytischer Verfahren wie beispielsweise die Verwendung von überkritischem  $CO_2$  erlaubt eine sichere quantitative Bestimmung derartiger Verbindungen. Ein Vergleich der konventionellen Extraktionsmethode mit dem SFE - Verfahren (Supercritical Fluid Extraction) zeigte an Hand eines mit 5-Methyl-3-Heptanon (10.210 ppm), Naphthalin (10.642 ppm) und n-Tetradekan (8.391 ppm) künstlich kontaminierten Anmoor - Bodens deutlich unterschiedliche Wiederfindungsraten (Fig. 5). Waren die Ausgangswerte nach beiden Methoden am Tag der Kontamination noch gleich, so war bereits nach 163 Tagen steriler, luftdichter Lagerung bei  $20^{\circ}C$  im Dunkeln die Wiederfindungsrate mit der konventionellen Extraktionsmethode, insbesondere bei n-Tetradekan, erheblich niedriger.

Im gleichen Experiment zeigte sich der Einfluß der Alterung (Lagerung) bzw. des Bodentyps ebenfalls deutlich. Die mit 5-Methyl-3-Heptanon, Naphthalin und n-Tetradekan kontaminierten Paratschernosem- und Anmoor- Böden wurden in Schraubfläschchen steril und luftdicht gelagert. Der Verlauf der Analysen nach 0, 7, 35, 75, 163 und 544 Tagen zeigt deutlich (Fig. 6), daß die Wiederfindung einerseits mit zunehmender Lagerdauer schlechter wird, andererseits in Anmoor Boden nach 544 Tagen Lagerung 5-Methyl-3-Heptanon nur noch zu etwa 40 % und n-Tetradekan nur noch zu etwa 60 % nachgewiesen werden konnte, während im Paratschernosem nach wie vor alle Verbindungen zu über 90 % wiedergefunden wurden. Die Analysenwerte der verschiedenen Bodentypen sind in Tabelle 5 zusammengestellt.

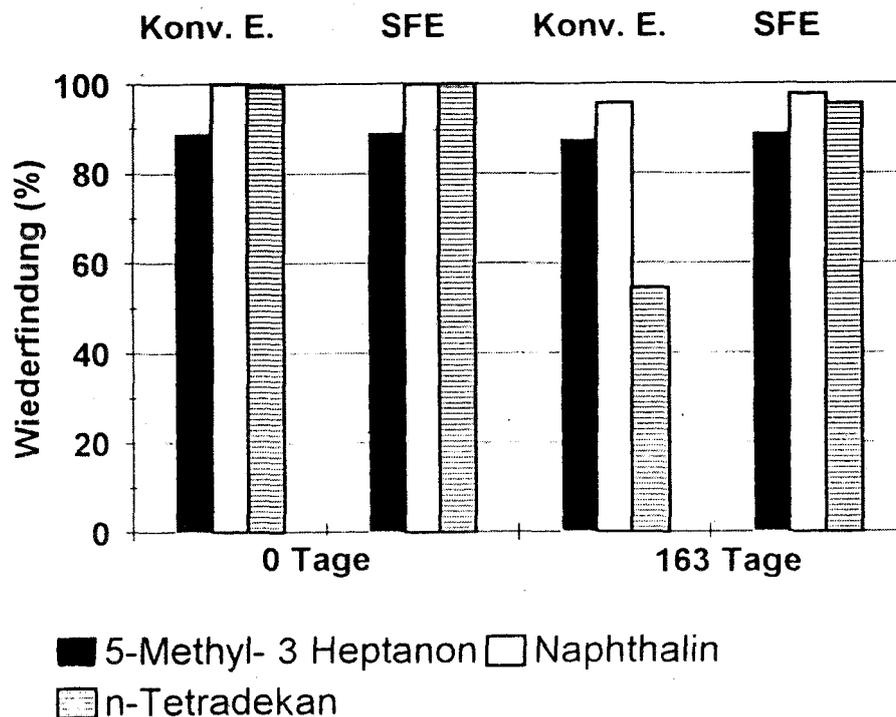


Fig. 5: Vergleich der Wiederfindungsraten mit konv. Extraktion und SFE in künstlich kontaminiertem Anmoor - Boden bei steriler Lagerung der Proben unter Luftabschluß

Tab. 4: Vergleich des Bindungsvermögens von tonigen bzw. sandigen Böden Das Kohlenwasserstoffgemisch wurde mit 1 l Wasser während 3 Stunden aus 100 g Boden eluiert (nach Werner und Kühn, 1989)

Substanz	Toniger Boden		Sandiger Boden	
	Boden (mg.kg <sup>-1</sup> )	Eluat (mg.l <sup>-1</sup> )	Boden (mg.kg <sup>-1</sup> )	Eluat (mg.l <sup>-1</sup> )
Inden	3	<0,01	2,5	0,1
Indan	6,2	<0,01	4	0,2
Naphthalin	70	0,04	105	6
1-Methyl-Naphthalin	82	0,04	65	0,8
2-Methyl-Naphthalin	110	0,07	210	1
Acenaphthen	210	0,01	140	0,9
Acenaphthylen	20	0,01	60	0,1
1,1-Biphenyl	25	0,02	60	0,2
Fluoren	265	0,02	400	0,15
Anthracen	130	0,01	250	0,08
Pyren	285	0,01	220	0,09
Fluoranthren	400	0,01	160	0,05
Chrysen	110	0,01	90	0,01
Benz(a)anthracen	165	0,01	110	0,02
SUMME	2100	0,2	2200	10

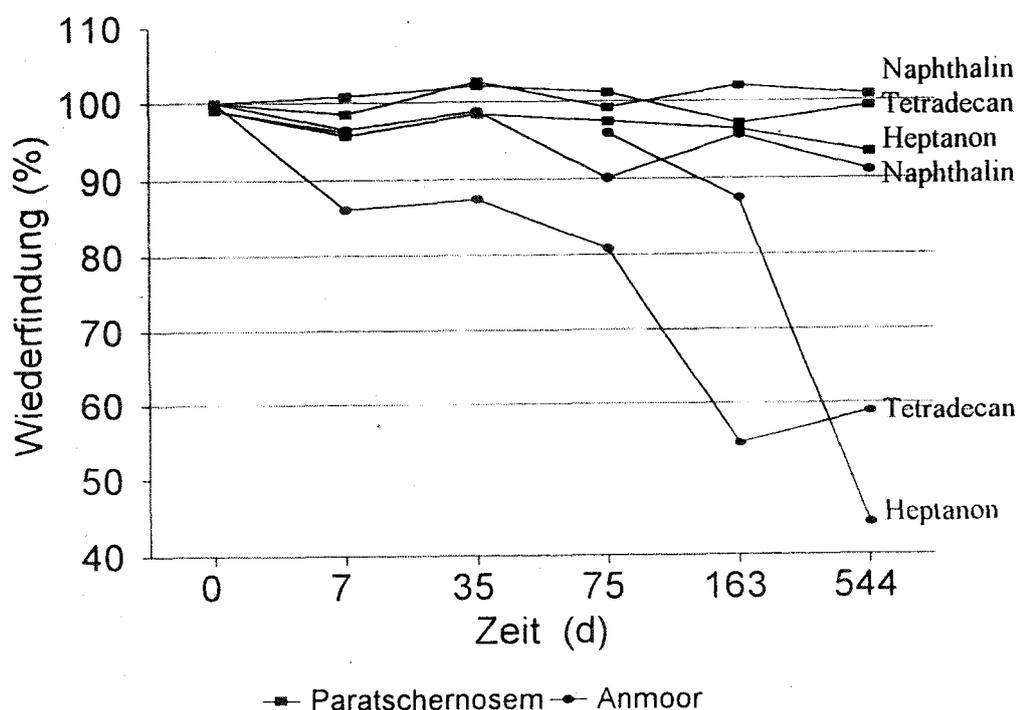


Fig. 6: Wiederfindungsraten von 5-Methyl-3-Heptanon, Naphthalin und n-Tetradecan in einem sandigen (Paratschernosem) bzw. einem humusreichen (Anmoor) Boden. Extraktion mit Methylenchlorid.

Tab. 5: Analysenergebnisse der in den Untersuchungen eingesetzten Böden  
 1- Tschernosem, 2-Paratschernosem, 3-Kulturröhboden,  
 4-Tschernosem und 5-Anmoor

Parameter	Bodentypen				
	1	2	3	4	5
Humus (%)	2,1	0,8	1,1	1,1	20,0
pH-Wert	7,5	5,3	7,5	7,5	7,5
CO <sub>2</sub> (%)	2,2	0,0	10,6	6,9	46,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (mg/100g)	32,5	21,3	24,6	29,4	5,2
N <sub>ges</sub> (%)				0,15	
K <sub>2</sub> O (mg/100g)	28,2	21,0	38,1	10,7	51,1
Wasserkapazität (gH <sub>2</sub> O·g <sup>-1</sup> TS)	0,40	0,17	0,47	0,25	0,69
Korngrößenverteilung (%)					
Sand	30	83	9	72	8,0
Schluff	50	11	43	19	62
Ton	20	6,0	48	9,0	30

### 3.4. Manipulierbarkeit des Bodens

Die Struktur des Bodens muß insbesondere beim Einsatz von in situ Verfahren einen ausreichenden Stoffaustausch ermöglichen. Im Falle einer ex situ Behandlung von kontaminiertem Boden ergibt sich die vorteilhafte Möglichkeit einer künstlichen Einflußnahme zur Verbesserung der Manipulierbarkeit des Bodenmaterials. Vor Inangriffnahme einer Sanierung ist daher eine Untersuchung der bodenphysikalischen Eigenschaften im Hinblick auf die Erzielung optimaler Milieubedingungen für Mikroorganismen wie Luftdurchlässigkeit, Wasserkapazität und Nährstoffverfügbarkeit unerlässlich. Verschiedene Böden neigen unter bestimmten Verfahrensbedingungen zum Verklumpen, zur Ausbildung wasser- und luftundurchlässiger Agglomerate oder zur Entmischung. Insbesondere der Tonanteil sowie der jeweilige Wasser- und Schadstoffgehalt (zB. Mineralöl) bestimmen die Manipulierbarkeit des Bodenmaterials für ein biologisches Behandlungsverfahren. Die Luftdurchgängigkeit von Böden kann mit Hilfe einfacher Druckverlustversuche rasch bestimmt werden (Fig. 7). Aus der Darstellung ist erkennbar, daß die untersuchten nativen Böden keine ausreichende Luftdurchlässigkeit zeigten. Insbesondere höherer Wassergehalt behinderte die Belüftung erheblich. Zusatz verschiedener Strukturmaterialien wie Kompost verbesserten die Belüftbarkeit der untersuchten Böden drastisch.

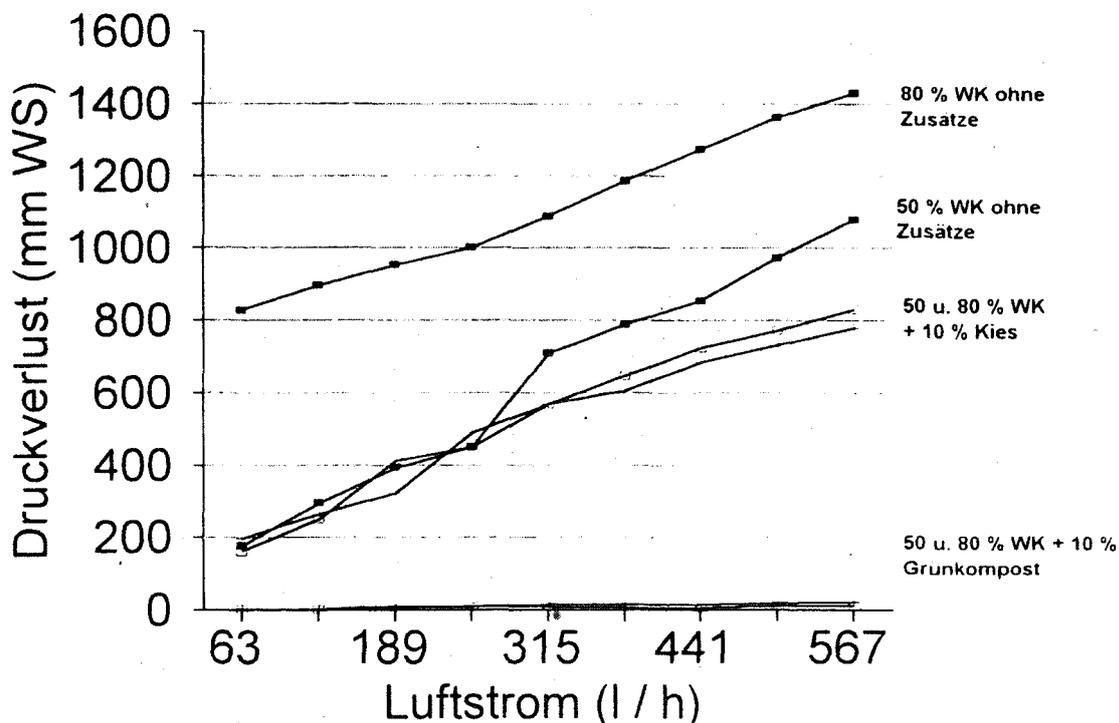


Fig. 7: Messung des Druckverlustes in sandigem Boden unterschiedlicher Feuchte ohne und nach Zusatz verschiedener Strukturmaterialien (Zusätze in Vol. %). (WK - Wasserkapazität)

### 3.5. Optimierung des biologischen Abbaus

#### 3.5.1. Strukturmaterial

Als wesentlich für die Belüftbarkeit verschiedener Böden hat sich der Zusatz von Strukturmaterialien erwiesen. Derartige Zusätze wie Rindenkompost, Rindenmulch, Müllkompost oder Grünkompost zeigen, je nach Bodentyp, unterschiedliche Auswirkungen auf den Kohlenwasserstoffabbau im Boden. Während beim Paratschernosem ohne Zusatz von Strukturmaterial ein guter Abbau erzielt wurde (Fig. 8), erforderte der Tschernosem - Boden zur Erzielung eines ausreichenden Abbaus den Zusatz von Strukturmaterial. Rinden- und Müllkompost beim Tschernosem und Müllkompost beim Paratschernosem verbesserten den Abbau, während Rindenmulch beim Paratschernosem sogar zu einer Abbauverschlechterung führte. Der zur Belüftbarkeit allfällig nötige Strukturmaterialzusatz ist daher genau auf den vorliegenden Bodentyp abzustimmen um Abbauverschlechterungen zu vermeiden.

In einer Serie weiterer Laborversuche wurde die mögliche Wirkung von organischen Materialien als Impfkultur geprüft. Sowohl der Zusatz von Hühnermistkompost (Fig. 9), als auch Zugabe von kommunalem Klärschlamm (vergl. Fig. 4) ergaben keine eindeutige Verbesserung des Kohlenwasserstoffabbaus.

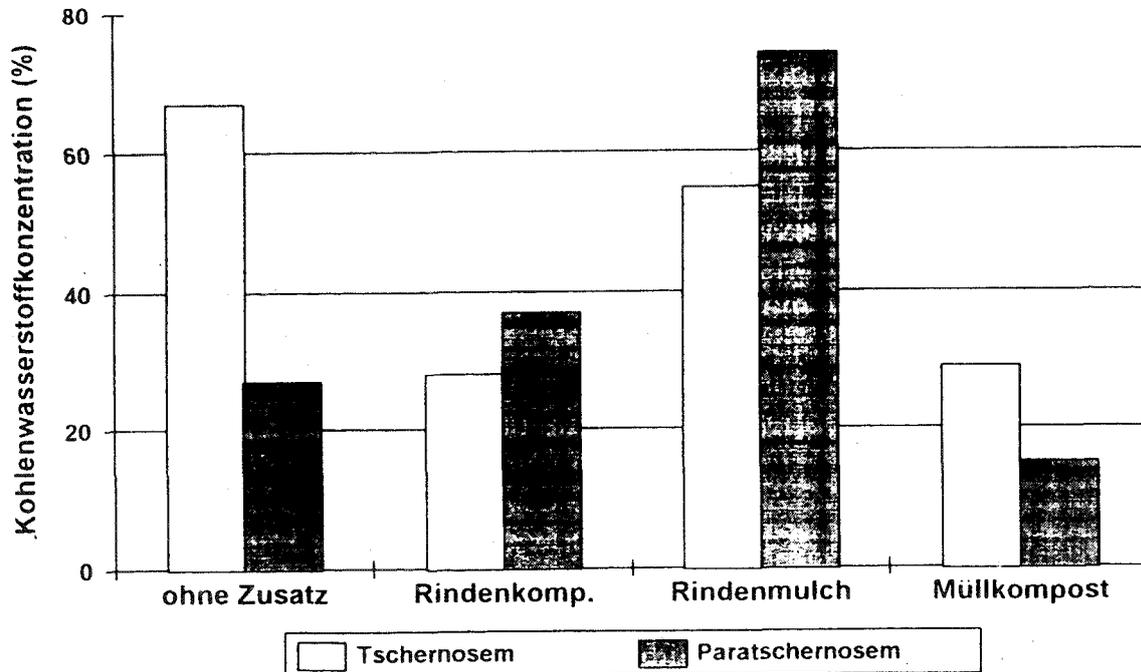


Fig. 8: Einfluß von Strukturmaterialzusatz (20 Gew.%) auf den Kohlenwasserstoffabbau (3,75 Gew.% Heizöl) in einem Tschernosem (2,1 % Humus) bzw. sauren, sandreichen Paratschernosem (Kohlenwasserstoffkonzentration in % des Anfangsgehalts)

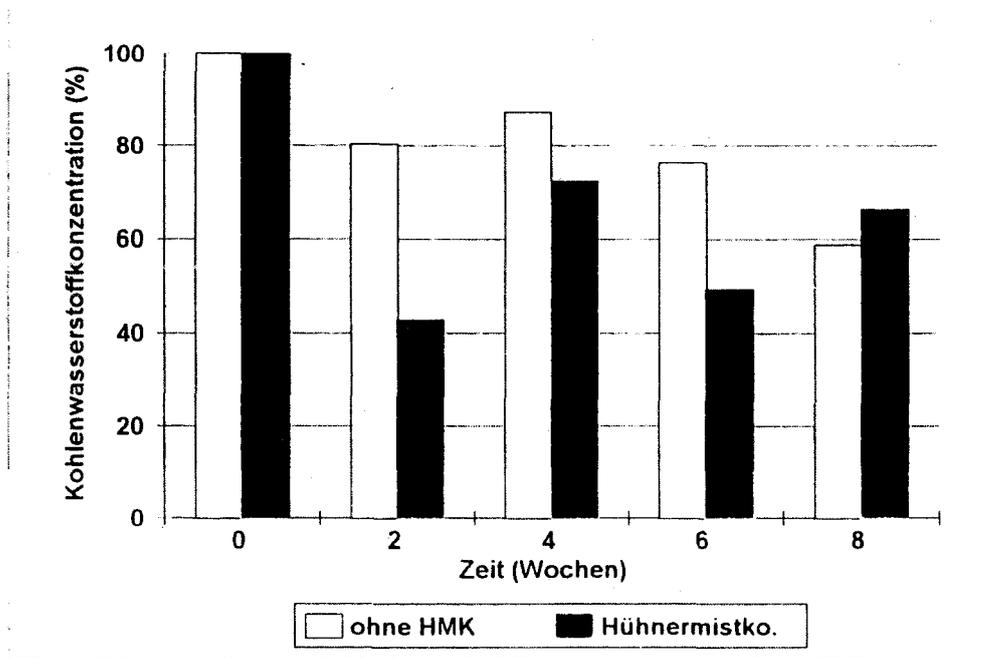


Fig. 9: Einfluß von Hühnermistkompost (7,4 Gew. %) auf die Mineralisierung einer Kohlenwasserstoffkontamination (n-C<sub>14</sub> - n-C<sub>34</sub>, 5000 ppm) in einem schwach alkalischen, sandreichen Boden in festen Bodenproben  
HMK Hühnermistkompost

### 3.5.2. Temperatur

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Kohlenwasserstoffmineralisierung wurden feste Bodenproben bei konstantem Wassergehalt in flachen Schalen bei Temperaturen von 10<sup>o</sup>, 20<sup>o</sup> und 30<sup>o</sup> C inkubiert und der Verlauf des Kohlenwasserstoffgehaltes und der Atmungsaktivität laufend gemessen. Ohne Zugabe von Strukturmaterial wurden die vorliegenden Kohlenwasserstoffe (n-C<sub>14</sub> - n-C<sub>34</sub>) innerhalb von 8 Wochen bei allen 3 Temperaturen gleichförmig um etwa 50 % reduziert. Die Atmungsaktivität lag einheitlich zwischen 0,1 und 0,3 mg CO<sub>2</sub> pro g TS und 24 Stunden (Fig.10).

Zusatz von Grünkompost als Strukturmaterial verbesserte sowohl den Kohlenwasserstoffabbau, als auch die Atmungsaktivität deutlich (Fig. 11). Auch in diesem Versuch war jedoch ein Temperatureinfluß auf die Abbaugeschwindigkeit nicht zu erkennen. In Figur 12 ist der Verlauf der Atmungsaktivität beider Ansätze (vergl. Fig. 10 und Fig. 11) zusammengestellt. Es ist zu erkennen, daß sowohl mit, als auch ohne Grünkompostzugabe die höchsten Atmungsaktivitäten bei 10<sup>o</sup> C erzielt wurden. Die Aktivitäten bei 20<sup>o</sup> und 30<sup>o</sup>C lagen jeweils darunter.

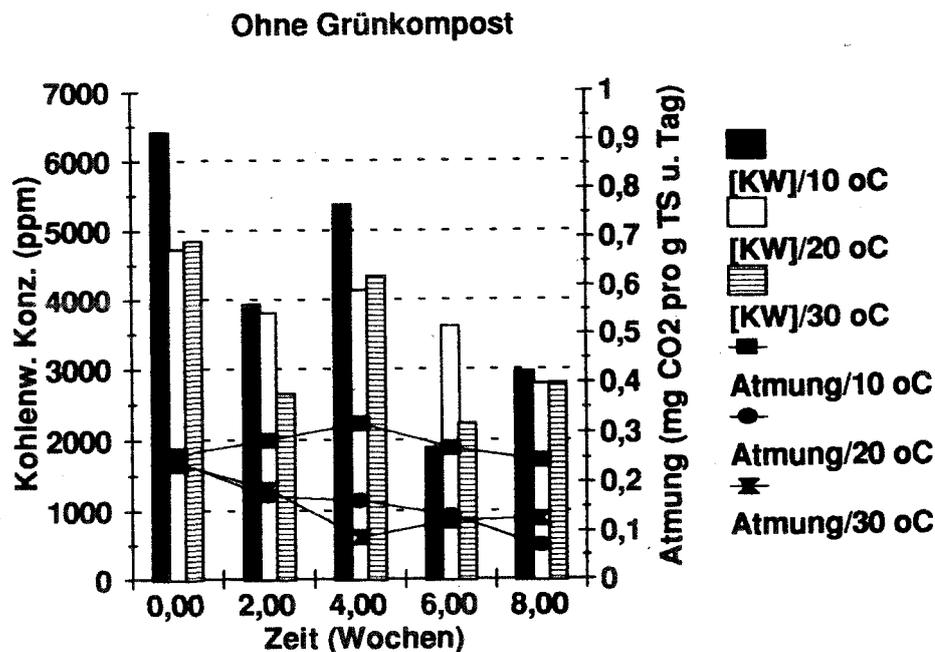


Fig. 10: Einfluß der Temperatur auf den Kohlenwasserstoffabbau (5000 ppm n-C<sub>14</sub> bis n-C<sub>34</sub>) und die Atmungsaktivität nativen, schwach alkalischen, sandreichen Bodens in festen Bodenproben. (KW - Kohlenwasserstoff).

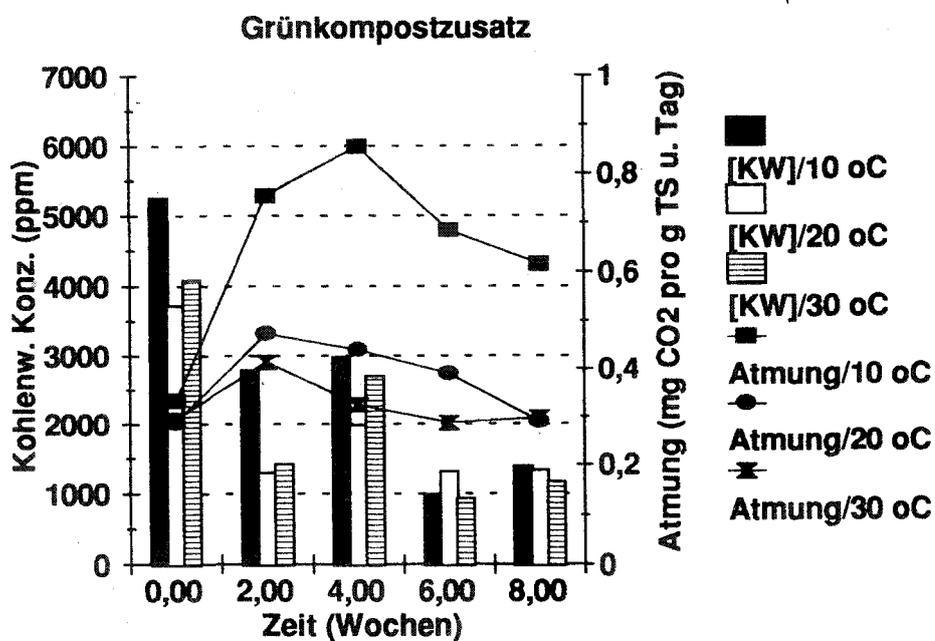
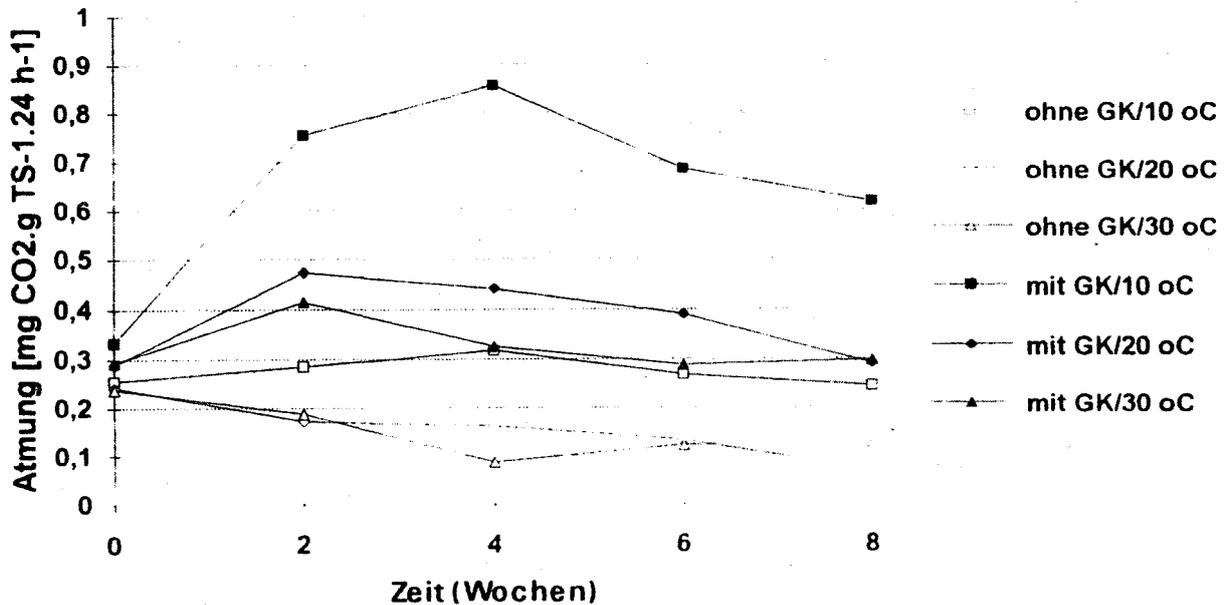


Fig. 11: Einfluß der Temperatur auf den Kohlenwasserstoffabbau (KW) und die Atmungsaktivität nativen, schwach alkalischen, sandreichen Bodens in festen Bodenproben unter Zusatz von 20 Gew. % Grünkompost



**Fig. 12:** Einfluß von Grünkompost (GK) - Zusatz (20 Gew. %) auf die Atmungsaktivität während der Mineralisierung einer n-C<sub>14</sub> - n-C<sub>34</sub> Kontamination (5000 ppm) in einem schwach alkalischen, sandreichen Boden.

### 3.5.3. Nährstoffe

Kontaminierte Böden erfordern zur Erzielung eines Nährstoffausgleichs bei der biologischen Sanierung im allgemeinen die Zugabe von Nährsalzen. Versuche zeigten, daß insbesondere Stickstoffgaben die Kohlenwasserstoffmineralisierung in Laborversuchen mit festen Bodenproben deutlich beschleunigen (Fig. 13). Phosphorgaben alleine bewirkten keine Abbaubesserung, auch Überdosierung von N, P bzw. N und P ergaben keine Abbaubesserung.

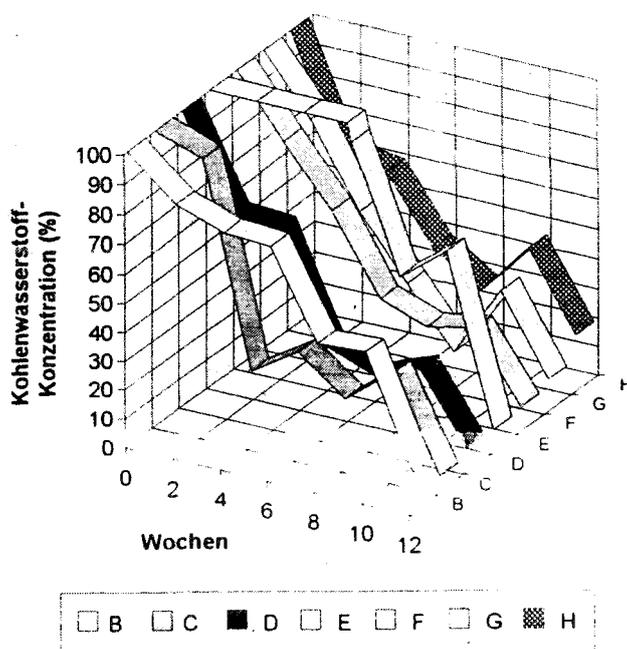
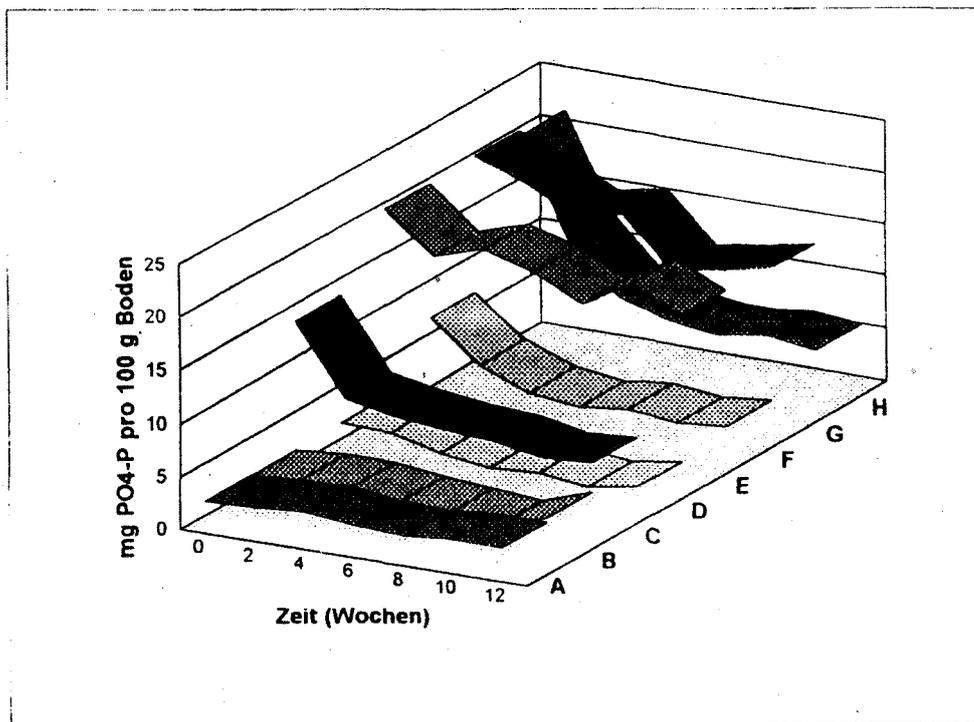
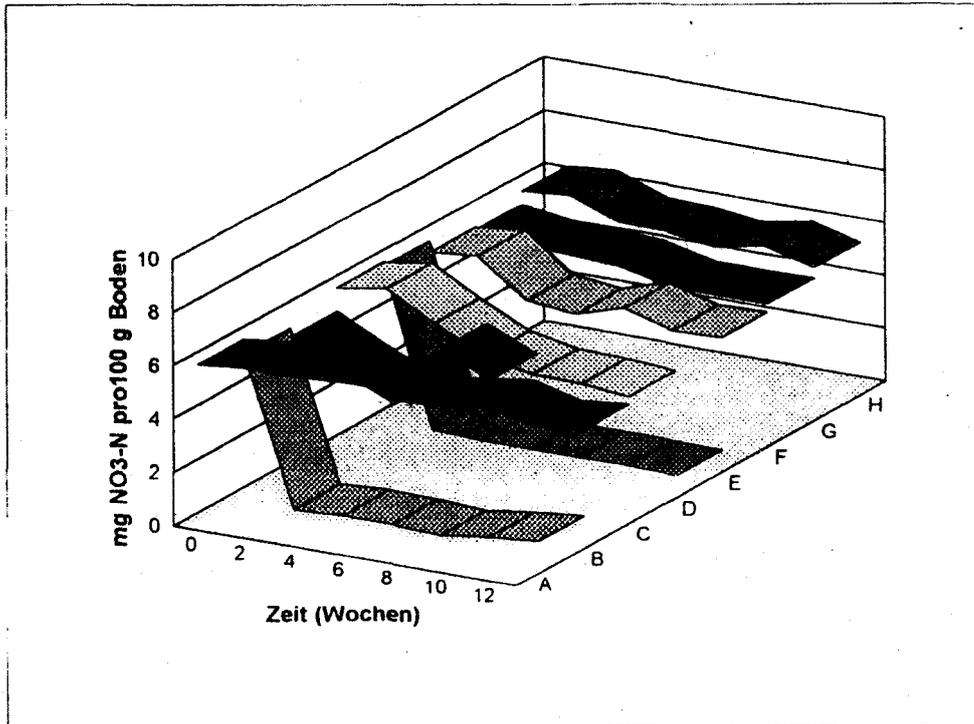


Fig 13: Einfluß von Stickstoff und Phosphor auf die Kohlenwasserstoffmineralisierung in Tschernosem - Boden (2,1 % Humus). B: Ohne Zusätze, C: N und P (100 %), D: N (100%), E: P (100%), F: N (200%) u. P (100%); G: N (100%) u. P (200%); H: N u. P (200%). 100 % entsprechen dem ursprünglichen C:N:P - Verhältnis von 100 : 9 : 1,95.

Die Dosierung von Nährstoffen muß einerseits in bezug auf die vorliegende Kontamination (C : N - Verhältnis), andererseits in Abhängigkeit vom Bodentyp bzw. der jeweiligen Nährstoffverfügbarkeit vorgenommen werden. Die Verfügbarkeit bzw. Mobilität von Stickstoff und Phosphor kann mit Hilfe des Elektroultrafiltrationsverfahrens ermittelt werden. Dabei wird in einem elektrischen Feld die Menge an beweglichen (verfügbaren) Ionen ermittelt. Die Methode wird in der Landwirtschaft zur Optimierung des Düngereinsatzes verwendet. Bei den eigenen Analysen zeigten sich in den verschiedenen Ansätzen deutlich unterschiedliche Konzentrationen an verfügbarem Nitrat und Phosphat (Fig. 14). Vor allem in den nicht gedüngten bzw. nur mit Phosphat versorgten kontaminierten Böden zeigte sich sehr rasch eine Erschöpfung des verfügbaren Stickstoffs. Hinsichtlich Verfügbarkeit von Phosphor ergab sich ein analoges Bild.



**Fig. 14:** Verfügbarkeit von Nitrat und Phosphat während der Mineralisierung von Heizöl (3 Gew. %) in Tschernosem - Boden (2,1 % Humus). A: Blindwert ohne Kontamination u. ohne Nährst., B - H kontaminiert, wobei B: ohne Nährst., C: mit N u. P (100%), D: mit N (100%), E: mit P (100%), F: mit N (200%) u. P (100%), G: mit N (100%) u. P (200%), H: mit N u. P (200%). 100 % entsprechen dem ursprünglichen C:N:P - Verh. von 100 : 9 : 1,95.

#### 4. Verfahrenstechnische Konsequenzen

Eine Reihe von Faktoren wie Art und Konzentration der Kontamination, der Bodentyp bzw. die sonstigen Randbedingungen wie vorliegende Bodennutzung und geophysikalische Standortbedingungen bestimmen die prinzipielle Vorgangsweise bei Sanierungsprojekten. In der Regel wird es sich daher als nötig erweisen im Rahmen einer Vorstudie alle Einflußfaktoren zu prüfen und einen Variantenvergleich anzustellen. Die biologische Bodenreinigung ist dabei nur eine mehrerer Lösungsmöglichkeiten. Als Ergebnis einer derartigen Variantenstudie sollte es möglich sein, die in Frage kommende Verfahrenspalette einzugrenzen und für den Einsatzfall nicht zweckmäßige Verfahren auszuschneiden. Zur Erleichterung dieser Entscheidung stehen zahlreiche Hilfsmittel zur Verfügung. Die Entscheidung muß schrittweise nach einem Stufenplan erfolgen.

Zunächst muß eine geophysikalische Erkundung durchgeführt werden. An Untersuchungen müssen neben der Mächtigkeit des Kontaminationsbereichs, die vorliegenden Bodenschichtungen erfaßt, die Bodendurchlässigkeit gemessen und die Grundwassersituation beurteilt werden. Anschließend erfolgt eine Beprobung des Geländes. Dabei ist strikt darauf zu achten, daß entsprechend einem statistisch gesicherten Probenahmeplan eine repräsentative Probenahme erfolgt. Unterstützend dabei sind möglichst weitreichende Informationen über die Schadensgeschichte bzw. den Hergang der Kontamination. Die erhaltenen Proben werden entsprechend einem Probenahmeplan einer bodenphysikalischen und einer chemischen Untersuchung zugeführt. Nach Vorliegen dieser Ergebnisse sollte ein erster Variantenvergleich und damit eine Verfahrensvorauswahl möglich sein.

Hat die Variantenstudie die grundsätzliche Möglichkeit einer biologischen Sanierung ergeben, so müssen als nächster Schritt mikrobiologische Untersuchungen erfolgen. Diese können sich im Regelfall auf die Bestimmung der vorliegenden Bodenaktivität und auf Abbauersuche in Bodensuspensionen beschränken. Im allgemeinen werden dabei bereits mögliche toxische Effekte der Kontamination erkannt bzw. wird eine erste Beurteilung des erzielbaren Abbauerfolges möglich sein. Die Frage einer allfällig erforderlichen Beimpfung des Bodens stellt sich in den seltensten Fällen, da in der Regel ausreichende Aktivität der autochthonen Mikroorganismenflora vorhanden ist. In allen bisherigen eigenen Untersuchungen wurde durch Zugabe von Impfmateriale keine signifikante Verbesserung der Bodenaktivität oder Abbauleistung erzielt. Zur Optimierung des biologischen Abbaus ist jedoch die Zuführung von Nährstoffen, insbesondere Stickstoff, erforderlich. Art und erforderliche Menge der Stickstoffgabe können ebenfalls im Laborexperiment ermittelt werden, wobei auch natürliche N-Quellen wie Klärschlamm oder Hühnermistkompost u.ä. in Betracht gezogen werden können.

Im allgemeinen wird sich der biologische Abbau im Laborversuch als unproblematisch erweisen. Dies darf jedoch nicht dazu verleiten, damit bereits eine biologische Sanierbarkeit als gesichert anzunehmen. Der unter Praxisbedingungen erzielbare Endabbaugrad ist mit solchen Versuchen nicht sicher vorherzusagen. Wesentlich für den Erfolg bzw. den erzielbaren Abbaugrad der biologischen Sanierung sind die verfahrenstechnischen Voraussetzungen unter Praxisbedingungen. Dabei ist zu differenzieren, ob eine biologische in situ

Sanierung möglich ist, oder ob das Bodenmaterial nach Auskoffnung behandelt werden muß.

Die erforderliche Behandlungsdauer biologischer Verfahren wird von zahlreichen Faktoren bestimmt. Es sind dies zunächst die Art und Konzentration der Kontamination, die Bodenbedingungen (Struktur, pH, Wasserkapazität, Nährstoffverteilung, Aktivität u.ä.), sowie die Milieubedingungen des Verfahrens wie Temperatur, Belüftbarkeit und die allgemeine Manipulierbarkeit des Bodenmaterials. Die Einflußnahme auf die Temperatur ist einerseits durch Beheizung, andererseits durch Steuerung der Eigenwärmeentwicklung beim Mietenverfahren möglich. Die Zugabe von kompostierbarem Material kann neben einer Temperaturerhöhung gleichzeitig auch strukturverbessernd im Hinblick auf die Belüftbarkeit des Bodens wirken.

Zentrale Bedeutung hat zunächst die Frage der Belüftbarkeit des Bodens. Bei in situ Sanierungen wird dazu ein Flüssigkeitskreislauf erforderlich sein, wobei sowohl Sauerstoff als auch Nährstoffe über diesen zu transportieren sind. Laborversuche in Bodensäulen ermöglichen eine Beurteilung der diesbezüglichen Möglichkeiten.

Vor der Behandlung ausgekofferten Bodenmaterials ist die Luftdurchgängigkeit mittels Druckverlustversuchen in Bodensäulen zu prüfen. Die Luftdurchgängigkeit determiniert die mögliche Schütthöhe beim Mietenverfahren und beeinflußt damit wesentlich die Verfahrenskosten. Dabei kann es sich als nötig erweisen, Strukturmaterial zur Verbesserung der Luftdurchgängigkeit zuzusetzen. In diesem Fall ist sorgfältig vorzugehen, um negative Auswirkungen der Zusätze auf den biologischen Abbauvorgang bzw. auf die Wiederverwendbarkeit des gereinigten Bodenmaterials zu vermeiden.

Insbesondere bei Sanierungen nach dem Mietenverfahren muß der Manipulierbarkeit des kontaminierten Bodenmaterials besondere Bedeutung zukommen. Besonders gröbere Partikel von Böden mit hohem Feinkornanteil (tonhältig) sind kaum belüftbar bzw. zur Strukturverbesserung mit Trägermaterial mischbar. Zudem gestaltet sich die Einstellung des gewünschten Wassergehaltes schwierig. Die vorliegenden Kontaminationen sind in solchen Böden in der Regel sehr stark gebunden und daher für Mikroorganismen kaum verfügbar. In vielen Fällen sind solche Kontaminationsfälle daher mit mikrobiologischen Verfahren nicht sanierbar.

Probleme mit der Manipulierbarkeit resultieren oft auch bei stark mineralöhlhaltigen Böden. Dabei kommt es zu kaum luftdurchgängigen Verklumpungen und insbesondere bei der Umsetzung oder in dynamischen Systemen zur Ausbildung kompakter kugelförmiger Agglomerate, welche einer biologischen Behandlung nicht mehr zugänglich sind. Falls eine Zumischung von Strukturmaterialien keine Verbesserung der Manipulierbarkeit ergibt, müssen solche Fälle ebenfalls von der biologischen Reinigung ausgeschlossen werden. Dies gilt auch für teerige Verklumpungen in Böden wie sie häufig in Altlasten anzutreffen sind. Derartige Materialien sind vorzugsweise einer thermischen Behandlung zuzuführen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß Sanierungsfälle grundsätzlich von Fall zu Fall schrittweise neu geprüft und vor Ort, sowie in Labortests, untersucht werden müssen. Nur auf diese Weise ist eine sichere und fehlerfreie Verfahrenswahl möglich, sowie letztlich auch eine zuverlässige Beurteilung der voraussichtlichen Sanierungskosten realisierbar.

Eine Beschränkung auf ein einziges Behandlungsverfahren alleine ist meist nicht zielführend, vielmehr müssen in vielen Fällen Verfahrenskombinationen eingesetzt werden. Insgesamt sollten nicht nur die aktuellen betriebswirtschaftlichen Verfahrenskosten, sondern auch die volkswirtschaftlichen Gesamtkosten eines Sanierungsfalles Berücksichtigung finden. Erst auf diese Weise wird es in Zukunft möglich sein, ökologisch sinnvollen, mikrobiologischen Sanierungsverfahren gegenüber einer Deponierung oder Sicherung Anwendungschancen einzuräumen.

## 5. Literatur

### Aldrich Katalog (1992)

Handbuch Feinchemikalien, Aldrich Chemie GmbH & CoKG, Steinheim, Deutschland

### Arciero, D., Vannelli, T., Logan, M. und Hooper, A.B. (1989)

Degradation of Trichloroethylene by the Ammonium-Oxidizing Bacterium *Nitrosomonas Europaea*

Biochem. Biophys. Res. Commun. 159, 640

### Azoulay, E. und Heidemann, M.T. (1963)

Extraction and properties of alcohol dehydrogenase from *Pseudomonas aeruginosa*; Biochim. Biophys. Acta 73, 1

### Baggi, G., Catelani, D., Galli, E. und Treccani, V. (1972)

The microbial degradation of phenylalkanes; Biochem. J. 126, 1091

### Balfanz, J. und Rehm, H.-J. (1990)

Biodegradation of 4-chlorophenol by adsorptive immobilized *Alcaligenes* sp. A 7-2 in soil

DECHEMA Biotechnology Conference, Band 9

### Blasig, R., Mauersberger, S., Riege, P., Schunck, W.-H., Jockisch, W., Franke, P. und Müller, H.-G. (1988)

Degradation of long-chain n-alkanes by the yeast *Candida maltosa*

Appl. Microbiol. Biotechnol. 28, 589

### Block, R.N., Clark, T.P. und Bishop, N. (1990)

Biological Treatment of Soils Contaminated by Petroleum Products. In: Petroleum Contaminated Soils, Vol. 3, 167-175; Kosteki, P.T und Calabrese E.J. (Hrsg.), Lewis Publishers, Mi 48118, USA

### Brunner, W., Staub, D. und Leisinger, T. (1980)

Bacterial degradation of dichloromethane; Appl. Environ. Microbiol. 40, 950

### Brusseau, G.A., Tsien, H.-C., Hanson, R.S. und Wackett, L.P. (1990)

Optimization of trichloroethylene oxidation by methanotrophs and the use of a colorimetric assay to detect soluble methane monooxygenase activity;

Biodegradation 1, 19

### Budvari, S. (1989)

The Merck Index 11<sup>th</sup> Ed., Merck & Co, Rahway, Nj., USA

### Capriel, P., Haisch, A. und Khan, S.U. (1985)

Distribution and nature of bound (Nonextractable) residues of Atrazine in a mineral soil nine years after the herbicide application. J. Agric. Food Chem. 33, 567

### Catelani, D., Sorlini, C. und Treccani, V. (1971)

Metabolism of biphenyl by *Claviceps purpurea*; Experientia 27, 1173

- Chakrabarty, A.M., Chou, G. und Gunsalus, I.C. (1973)  
Genetic regulation of octane dissimilation plasmid in *Pseudomonas*; Proc. Nat. Acad. Sci. 70, 1137
- Crawford, R.L. und Mohn, W.W. (1985)  
Microbiological removal of pentachlorophenol from soil using a *Flavobacterium*; Enzyme Microb. Technol. 7, 617
- D'ans Lax, E. (1967)  
Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag
- Dechema (1992)  
Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung. Klein, J. (Hrsg.)  
Dechema, Frankfurt
- DIN 38409 H18 (1981)  
Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H), Bestimmung von Kohlenwasserstoffen H18
- Edgehill, R.U. und Finn, R.K. (1983)  
Microbial treatment of soil to remove pentachlorophenol; Appl. Environ. Microbiol. 45, 1122
- EEC Directive 79/831 Annex V (1990)  
Adsorption Desorption in Soils. Draft for a comission proposal based on the results of the ring test and the meeting of the participants.
- Ernst, C. und Rehm, H.J. (1990)  
Degradation of cyanuric acid by immobilized bacteria; DECHEMA Biotechnol. Conference, Band 1990
- Figge, K., Metzdorf, U., Nevermann, J. und Schmiese, J. (1993)  
Bakterielle Mineralisierung von Dibenzofuran, Dibenzop-dioxin und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol in Böden  
Z. Umweltchem. Ökotox. 5, 122
- Fisher, P., Appleton, J. und Pemberton, J. (1978)  
Isolation and Characterization of the Pesticide-Degrading Plasmid pJP1 from *Alcaligenes paradoxus*  
J. Bacteriol. 135, 798
- Foerst, W. (1958)  
Ulmans Enzyklopädie der technischen Chemie. Urban & Schwarzenberg.
- Guerin, W. und Jones, G. (1988)  
Mineralization of Phenanthrene by a *Mycobacterium* sp.; Appl. Environ. Microbiol. 54, 937
- Feinberg, E., Ramage, P. und Trudgill, P. (1980)  
The degradation of n-Alkylcycloalkanes by a Mixed Bacterial Culture; J. Gen. Microbiol. 121, 507
- Furukawa, K. und Chakrabarty, A.M. (1982)  
Involvement of Plasmids in Total Degradation of Chlorinated Biphenyls; Appl. Environ. Microbiol. 44, 619
- Gibson, D.T., Hensley, M., Yoshioka, H. und Mabry, T.J. (1970 a)  
Formation of (+)-cis-2,3-dihydroxy-1-methyl-cyclohexan-4,6-diene from toluene by *Pseudomonas putida*  
Biochemistry 9, 1626
- Gibson, D.T., Cardini, G.E., Maseles, F.C. und Kallio, R.E. (1970 b)  
Incorporation of oxygen-18 into benzene by *Pseudomonas putida*; Biochemistry 9, 1631

- Gibson, D.T., Gschwendt, B., Yeh, W.K. und Kobal, V.M. (1973)  
Initial reactions in the oxidation of ethylbenzene by *Pseudomonas putida*;  
Biochemistry 12, 1520
- Gibson, D.T., Mahadevan, V. und Davey, J.F. (1974)  
Bacterial metabolism of para- und meta-xylene: oxidation of the aromatic ring; J.  
Bacteriol. 119, 930
- Hartmans, S., de Bont, J.A.M., Tramper, J. und Luyben, K.Ch.A.M. (1985)  
Bacterial Degradation of Vinyl Chloride; Biotechnol. Lett. 7, 383
- Hartmans, S., Schmuckle, A., Cook, A. und Leisinger, T. (1986)  
Methylchloride: Naturally Occurring Toxicant and C-1 Growth Substrate; J. Gen.  
Microbiol. 132, 1139
- Harker, A.R. und Kim, Y. (1990)  
Trichloroethylene Degradation by Two Independent Aromatic-Degrading Pathways  
in *Alcaligenes eutrophus* JMP 134; Appl. Environ. Microbiol. 56, 1179
- Heitkamp, M., Freeman, J., Miller, D. und Cerniglia, C. (1988)  
Pyrene Degradation by a *Mycobacterium* sp.: Identification of Ring Oxidation and  
Ring Fission Products  
Appl. Environ. Microbiol. 54, 2556
- Högn, T. und Jaenicke, L. (1972)  
Benzene Metabolism of *Moraxella* Species; Eur. J. Biochem. 30, 369
- Janssen, D., Scheper, A., Dijkhuizen, L. und Witholt, B. (1985)  
Degradation of Halogenated Aliphatic Compounds by *Xanthobacter autotrophicus*  
GJ10  
Appl. Environ. Microbiol. 49, 673
- Janssen, D., van den Wijngaard, A., van der Waarde, J. und Oldenhuis, R. (1992)  
Biochemistry and Kinetics of Aerobic Degradation of Chlorinated Aliphatic  
Hydrocarbons  
Proceedings of the in situ and on site bioremediation symposium, R. Olfenbuttel  
(Hrsg.), Butterworth Pub.
- Kelley, I. und Cerniglia, C. (1991)  
The metabolism of fluoranthene by a species of *Mycobacterium*; J. Industrial  
Microbiol. 7, 19
- Kennedy, R.S. und Finnerty, W.R. (1975)  
Microbial assimilation of hydrocarbons. II. Intracytoplasmic membrane induction in  
*Acinetobacter* sp.  
Arch. Microbiol. 102, 85
- Knowles, C.J. (1988)  
Cyanide utilisation and degradation by microorganisms  
In: Cyanide Compounds in Biology, CIBA foundation symp. 140., Wiley, Chichester
- Kohler-Staub, D. und Leisinger, T. (1985)  
Dichloromethane Dehalogenase of *Hyphomicrobium* sp. Strain DMS; J. Bacteriol.  
162, 676
- Koliander, W. (1991)  
Persönliche Mitteilung, ÖMV Schwechat.
- Kröckel, L. und Focht, D. (1987)  
Construction of Chlorobenzene-Utilizing Recombinants by Progenitive Manifestation  
of a Rare Event  
Appl. Environ. Microbiol. 53, 2470

Lebeault, J.M., Roche, B., Duvnjak, Z. und Azoulay, E. (1970)

Isolation and study of the enzymes involved in the metabolism of hydrocarbons by *Candida tropicalis*

Arch. Microbiol. 72, 140

Liebmann, D. (1962)

Öle und Detergenzien in Wasser und Abwasser. Münchner Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flußbiologie. Band 9, Verlag. R. Oldenburg, München

Martinsen, C. und Zachariah, P. (1978)

Growth of Various Bacteria on Polycyclic Aromatic Hydrocarbons and N-2-Fluorenylacetamide

J. Appl. Bacteriology 44, 365

Murray, A., Hall, R., und Griffin, M. (1980)

Microbial Metabolism of Alicyclic Hydrocarbons: Cyclohexane Catabolism by a Pure Strain of *Pseudomonas* sp.; J. Gen. Microbiol. 120, 89

Nelson, M.J.K., Montgomery, S.O. und Pritchard, P.H. (1988)

Trichloroethylene Metabolism by Microorganisms That Degrade Aromatic Compounds

Appl. Environ. Microbiol. 54, 604

Nieder, M. und Shapiro, J. (1975)

Physiological function of the *Pseudomonas putida* PpG6 (*Pseudomonas oleovorans*) alkane hydroxylase: Monoterminal oxidation of alkanes and fatty acids; J. Bacteriol. 122, 93

Oldenhuis, R., Oedzes, J.Y., van der Waarde, J.J. und Janssen, D.B. (1991)

Kinetics of Chlorinated Hydrocarbon Degradation by *Methylosinus trichosporium* OB3b and Toxicity of Trichloroethylene; Appl. Environ. Microbiol. 57, 7

Oldenhuis, R., Vink, R.L.J.M., Janssen, D.B. und Witholt, B. (1989)

Degradation of Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons by *Methylosinus trichosporium* OB3b Expressing Soluble Methane Monooxygenase; Appl. Environ. Microbiol. 55, 2819

Ooyama, J. und Foster, J.W. (1965)

Bacterial oxidation of cycloparaffinic hydrocarbons; Antonie van Leeuwenhoek 31, 45

Pieper, D., Reineke, W., Engesser, K.-H. und Knackmuss, H.-J. (1988)

Metabolism of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid, 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and 2-methylphenoxyacetic acid by *Alcaligenes eutrophus* JMP 134; Arch. Microbiol. 150, 95

Ploder, W. (1991)

Persönliche Auskunft, ÖMV AG. Wien

Rasche, M.E., Hicks, R.E., Hyman, M.R. und Arp, D.J. (1990)

Oxidation of Monohalogenated Ethanes and n-Chlorinated Alkanes by Whole Cells of *Nitrosomonas europaea*; J. Bacteriol. 172, 5368

Rasche, M.E., Hyman, M.R. und Arp, D.J. (1990)

Biodegradation of Halogenated Hydrocarbon Fumigants by Nitrifying Bacteria Appl. Environ. Microbiol. 56, 2568

Rippen, G. (1991)

Handbuch Umweltchemikalien, Ecomed Verlag.

Roche, B. und Azoulay, E. (1969)

Regulation des alcool-deshydrogenases chez *Saccharomyces cerevisiae*; Eur. J. Biochem. 8, 426

Rollinson, G., Jones, R., Meadows, M.P., Harris, R.E. und Knowles, C.J. (1987)

The growth of a cyanide utilising strain *Pseudomonas fluorescens* in liquid culture on nickel cyanide as a source of nitrogen; FEMS Microbiol. Letts. 40, 199

Schmidt, E., Hellwig, M. und Knackmuss, H.-J. (1983)

Degradation of Chlorophenols by a Defined Mixed Microbial Community  
Appl. Environ. Microbiol. 46, 1038

Scholtz, R., Schmuckle, A., Cook, A.M. und Leisinger, T. (1987)

Degradation of Eighteen 1-Monohaloalkanes by *Arthrobacter* sp. Strain HA1; J. Gen. Microbiol. 133, 267

Schwien, U., Schmidt, E., Knackmuss, H.J. und Reinecke, W. (1988)

Degradation of chlorosubstituted aromatic compounds by *Pseudomonas* sp. strain B13: fate of 3,5-dichlorocatechol; Arch. Microbiol. 150, 78

Shields, M.M., Montgomery, S.O., Chapman P.J., Cuskey, S.M. und Pritchard, P.H. (1989)

Novel Pathway of Toluene Catabolism in the Trichloroethylene-Degrading Bacterium G4

Appl. Environ. Microbiol. 55, 1624

Sorlini, C. (1972)

Ricerche sulla degradazione microbica del tert-butylbenzene; Atti XVI Congr. Soc. Ital. Microbiol. 1, 405

Stafford, D.A. und Callely, A.G. (1969)

The utilisation of thiocyanate by a heterotrophic bacterium; J. Gen. Microbiol. 55, 285

Steirer, T. (1993)

Anforderungen an die Altlastensanierung. Technologieüberblick bei geförderten Sanierungsvorhaben. Vortrag Seminar Neue Techn. zur Erkundung, Beurteilung und Sanierung von Altlasten, Bank Austria Wien.

Stucki, G., Gälli, R., Ebersold, H.-R. und Leisinger, T. (1981)

Dehalogenation of dichloromethane by cell extracts of *Hyphomicrobium* DM2; Arch. Microbiol. 130, 366

Sutherland, J., Selby, A., Freeman, J., Evans, F. und Cerniglia, C. (1991)

Metabolism of Phenanthrene by *Phanerochaete chrysosporium*; Appl. Environ. Microbiol. 57, 3310

Takahashi, J. (1980)

Production of Intracellular and Extracellular Protein from n-Butane by *Pseudomonas butanovora* sp. nov.

Adv. Appl. Microbiol. 26, 117

Tassin, J.P. und Vandecasteele, J.P. (1972)

Separation and characterization of long-chain alcohol dehydrogenase isoenzymes from *Pseudomonas aeruginosa*; Biochim. Biophys. Acta 276, 31

Thome-Kozmienski (1988)

Altlasten. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin

Treccani, V., Walker, N. und Wiltshire, G.H. (1954)

The metabolism of naphthalene by soil bacteria; J. Gen. Microbiol. 11, 341

Trower, M., Buckland, M., Higgings, R. und Griffin, M. (1985)

Isolation and Characterization of a Cyclohexane-Metabolizing *Xanthobacter* sp.;

Appl. Environ. Microbiol. 49, 1282

Tsien, H.C., Brusseau, G.A., Hanson, R.S. und Wackett, L.P. (1989)

Biodegradation of Trichloroethylene by *Methylosinus trichosporium* OB3b; Appl. Environ. Microbiol. 55, 3155

Vannelli, T., Logan, M., Arciero, D.M. und Hooper, A.B. (1989)

Degradation of Halogenated Aliphatic Compounds by the Ammonia-Oxidizing Bacterium *Nitrosomonas europaea*; Appl. Environ. Microbiol. 56, 1169

Wackett, L.P., Brusseau, G.A., Householder, S.R. und Hanson, R.S. (1989)

Survey of Microbial Oxygenases: Trichloroethylene Degradation by Propane-Oxidizing Bacteria

Appl. Environ. Microbiol. 55, 2960

Wackett, L. und Gibson, D. (1988)

Degradation of Trichloroethylene by Toluene Dioxygenase in Whole-Cell Studies with *Pseudomonas putida* F1; Appl. Environ. Microbiol. 54, 1703

Walker, N. und Wiltshire, G.H. (1953)

The breakdown of naphthalene by a soil bacterium; J. Gen. Microbiol. 8, 273

Walter, U., Beyer, M., Klein, J. und Rehm, H.J. (1990)

Biodegradation of pyrene by *Rhodococcus* sp. P1

Posterpräsentation, Tagung der Vereinigung für Allgemeine und Angewandte Mikrobiologie und der Sekt. 1 der Deutschen Gesellschaft für Hygiene und Mikrobiologie, 25. - 28. März 1990 in Berlin

Wegner, E.H. (1973)

Microbial conversion of naphthalene base hydrocarbons; U.S. Patent 3,755,080

Weissenfels, W.D., Beyer, M. und Klein, J. (1990)

Degradation of phenanthrene, fluorene and fluoranthene by pure bacterial cultures  
Appl. Microbiol. Biotechnol. 32, 479

Welzbacher, U. (1993)

Neue Datenblätter für gefährliche arbeitsstoffe nach der Gefahrenstoffverordnung;  
WWEKA Fachverlag, Augsburg, Deutschland.

Werner, P. und Kühn, W. (1989)

Nutzungsbezogene Qualitätsziele im Grundwasserbereich; In: Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgeländen; Deutscher Verein des Gas- und Wasserfaches e.V (Hrsg.) Wirtschafts- und Verlagsgesellschaft Gas und Wasser mbH., Bonn; S 47-61

White, J.M., Jones, D.D., Huang, D. und Gauthier, J.J. (1988)

Conversion of cyanide to formate and ammonia by a pseudomonad obtained from industrial wastewater

J. Industr. Microbiol. 3, 263

Zylstra, G. und Gibson, D.T. (1989)

Toluene Degradation by *Pseudomonas putida* F1; J. Biol. Chem. 264, 14940

**Feldversuche zur mikrobiologischen  
Sanierung eines PAK-belasteten Bodens  
(ehemaliger Gaswerkstandort)  
in  
Solingen-Ohligs**

Autoren:

Dipl.-Ing. Norbert Steilen

bis 31.12.1992 GERTEC GmbH - Beratende Ingenieure, Viehoferstraße 11, 4300 Essen  
ab 01.01.1993 b-d-s Boden- und Deponie-Sanierungs GmbH, Carl-Zeiss-Ring 13,  
85737 Ismaning

Dr. rer. nat. Thomas Heinkele

bis 31.03.1993 Hermann Trautmann Garten- und Landschaftsbau GmbH  
Abteilung für Bodenökologie und Umweltbewertung, Aktienstraße 177, 4300 Essen 11  
ab 01.04.1993 TU Cottbus, Institut für Bodenschutz und Rekultivierung, Karl-Marx-Straße 17,  
03013 Cottbus

Prof. Dr. rer.nat Walter Reineke

Bergische Universität Gesamthochschule Wuppertal  
Fachbereich 9, Naturwissenschaften II, Chemische Mikrobiologie  
Gaußstraße 20, Postfach 100127, 5600 Wuppertal 1

## 1. Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

### 1.1 PAK als Umweltchemikalien

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) werden dann gebildet, wenn organisches Material, welches Kohlenstoff und Wasserstoff enthält, pyrolytischen Prozessen und unvollständigen Verbrennungen ausgesetzt wird. Wenn das Startmaterial auch Heteroaromate wie Stickstoff, Sauerstoff oder Schwefel enthält, werden zusätzlich Heteroaromate gebildet. Die Vielzahl der bei pyrolytischen Prozessen gebildeten Verbindungen wird am Bei-Produkt der Verkokung, dem Teeröl, deutlich. Neben einer Vielzahl von verschiedenen polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Heteroaromaten kommt es zur Bildung von phenolischen Verbindungen. Den Anteil der Verbindungen an bei der Vergasung von Steinkohle entstandenem Teeröl zeigt beispielsweise die Tabelle 1.

Verbindung	Prozentanteil (Gew.)
Naphthalin	13
2-Methylnaphthalin	13
Phenanthren	13
Anthracen	13
1-Methylnaphthalin	8
Biphenyl	8
Fluoren	8
2,3-Dimethylnaphthalin	4
2,6-Dimethylnaphthalin	4
Acenaphthen	4
Fluoranthren	4
Chrysen	2
Pyren	2
Anthrachinon	1
2-Methylantracen	1
2,3-Benzo[b]fluoren	1
Benzo[a]pyren	1
Gesamt =	17

Tabelle 1: Beispiel für vorherrschende polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe eines Teeröls (Mueller et al., 1989)

In Solingen-Ohligs stellt sich jedoch ein anderes Bild als im Beispiel dargestellt dar, da die höher kondensierten PAK im Boden relativ angereichert vorliegen.

Daß neben den genannten Quellen auch andere anthropogene Einflüsse an der ubiquitären Verbreitung der PAK in der Umwelt beteiligt sind, zeigt Tabelle 2. Aber auch natürliche Quellen haben ihren Anteil am Eintrag der genannten Stoffe in die Umwelt. Heute lassen sich die PAK in jeder Umweltmatrix, Luft, Wasser, Boden nachweisen. In besonders hoher Konzentration kommen die PAK als Verunreinigung in Böden von Standorten ehemaliger Kokereien, Gaswerke, Teerdestillationen oder Imprägnierwerke vor.

Aufgrund ihres Gefährdungspotentials (die Verbindungsklasse enthält karzinogene Vertreter) hat die amerikanische Umweltbehörde (Environmental Protection Agency, EPA) die PAK in die Liste der "Priority Pollutants" mit aufgenommen und einige einfache mehrkernige Aromaten als Leitsubstanzen benannt. Die 16 Einzel-PAK der EPA-Liste sind in Bild 1 zusammengestellt.

	Groß- feuerung <sup>1)</sup>	Kokereien <sup>2)</sup>	Abfall- verbr. <sup>3)</sup>	Metall- erzeug. <sup>4)</sup>	Haus- brand <sup>5)</sup>	Kraft- fahrzeug <sup>6)</sup>	Flug- zeuge <sup>7)</sup>	Gesamt (kg/a)
Naphthalin	-	-	-	-	280.000	10.350	-	290.350,0
Acenaphthylen	-	-	-	-	-	-	-	-
Acenaphthen	-	-	-	-	-	3.735	-	3.735,0
Fluoren	156,5	-	-	-	37.800	18.900	-	56.856,5
Phenanthren	469,5	833	-	-	99.000	4.850	-	105.152,5
Anthracen	-	354	-	-	25.200	12.600	-	38.154,0
Fluoranthren	252,5	2.669	-	-	34.800	9.225	-	46.946,5
Pyren	82,5	2.295	-	-	27.000	9.720	-	39.097,5
Benzo(a)anthracen	15,5	1.377	-	-	12.000	1.935	-	15.327,5
Chrysen	43,5	1.462	-	-	26.400	1.800	-	29.705,5
Benzo(b)fluoranthren	10,0	315	-	-	150	1.080	-	1.555,0
Benzo(k)fluoranthren	4,5	315	-	-	150	1.080	-	1.549,5
Benzo(a)pyren	15,0	1.054	20	500	3.000	2.980	2.000	9.569,0
Dibenzo(ah)anthracen	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzo(ghi)perylene	-	-	-	-	-	3.960	-	3.960,0
Indeno(1,2,3-cd)pyren	-	442	-	-	-	450	-	892,0

1) 50 Mio t/a Steinkohle, Emissionswerte nach Masclet et al., 1987  
 2) 17 Mio t/a Kokerzeugung, Emissionswerte nach Björseth et al., 1978  
 3) 9,3 Mio t/a Abfall, 2 mg/t BAP  
 4) 70 Mio t/a Roheisen und Stahl, 17 Mio t/a Steinkohlenkoks  
 5) 6 Mio t/a Kohleprodukte und Brennholz, Emissionsfaktoren nach Truésdale u. Cleland, 1982  
 6) 30 Mio Kfz, 15.000 km/a, 10 1/km Emissionsfaktoren nach Westerholm et al., 1988  
 7) 500.000 Jet-Starts pro Jahr, 4.000 mg BAP pro Start  
 -, keine Literaturangabe

Tabelle 2: Geschätzte PAK-Emissionen der Hauptquellen für die Bundesrepublik Deutschland in kg/a (verändert nach Hofmann-Kamensky, 1992)

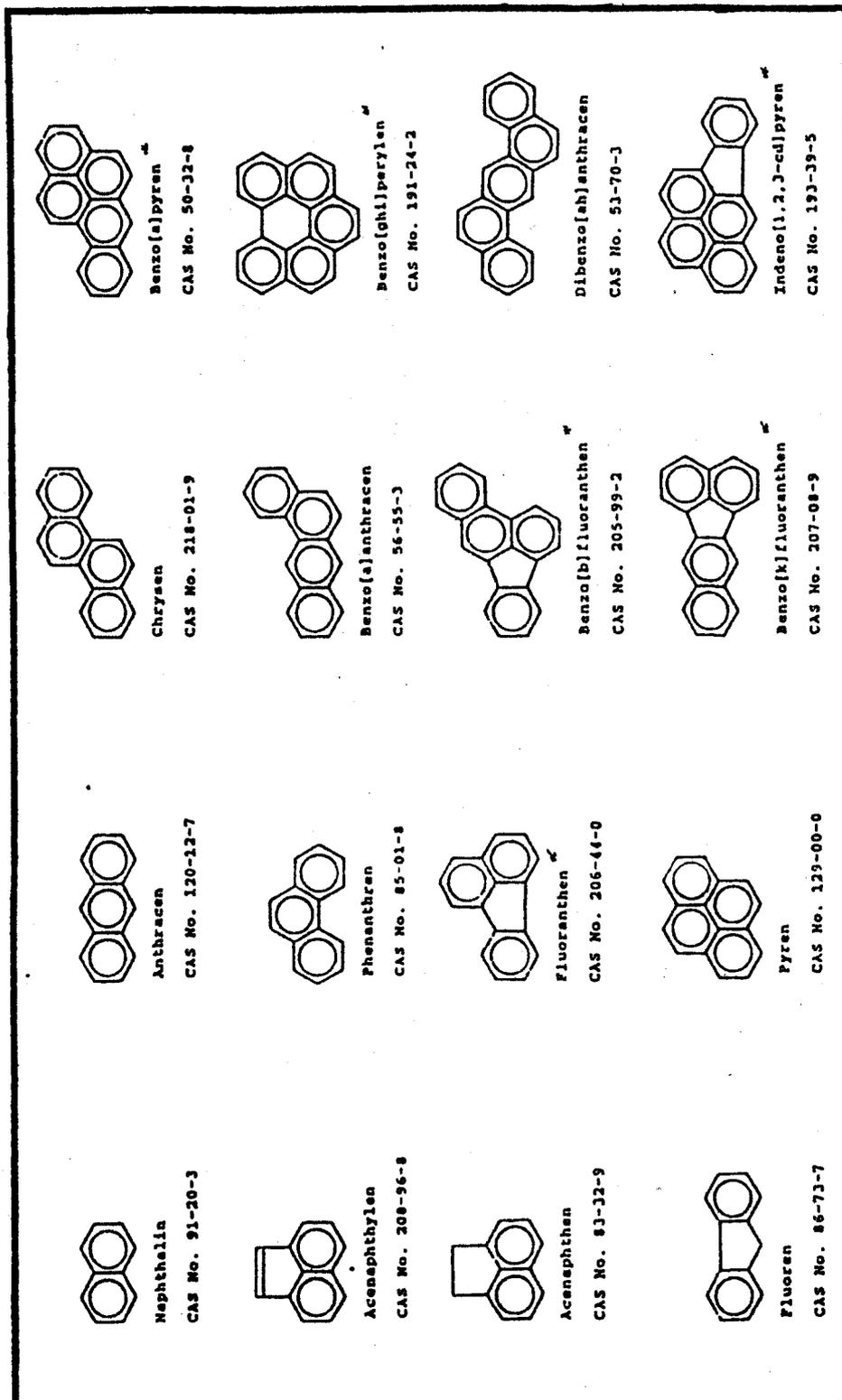


Bild 1:

Die 16 Einzel-PAK nach EPA sowie die 6 PAK nach der Trinkwasserverordnung (TVO)\*

## 1.2 Bindung und Mobilität von PAK in Böden

Die Bindung bzw. Sorption und die Mobilität der PAK werden von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Einzelsubstanzen und insbesondere von zahlreichen bodeneigenen Merkmalen bestimmt. Im allgemeinen nimmt die Adsorption der einzelnen PAK mit abnehmender Wasserlöslichkeit und abnehmender Polarität zu (Litz, 1990, Means et al., 1980). Die organische Substanz im Boden bestimmt dabei ganz wesentlich die Sorptionskapazität von PAK (Litz 1990, Scheffer & Schachtschabel, 1989).

Das Ausmaß der Sorption von PAK in Böden wird dabei nicht nur vom Gesamtgehalt an organischer Substanz bestimmt, sondern auch ganz maßgeblich von deren Qualität. Mit zunehmendem Alter der Belastung nimmt die Sorption unpolarer organischer Chemikalien im allgemeinen zu.

Bei der geringen Wasserlöslichkeit der PAK sowie der starken Adsorption an Böden, insbesondere in humusreichen, wird im allgemeinen auch eine geringe Mobilität der PAK vorausgesetzt. In Einzelfällen ist jedoch eine Verlagerung von PAK im Boden bis in das oberflächennahe Grundwasser bzw. in tiefere Bodenhorizonte beobachtet worden (z.B. Means et al., 1980; Bierl et al., 1984; Eiceman et al., 1986; Tebaay et al., 1991).

Die Löslichkeit und Mobilität der PAK im Boden kann durch Tenside und Öle sowie durch die Bindung an gelösten Fulvosäuren (Gauthier et al., 1986) sowie an andere wasserlösliche, organische Substanzen des Bodens (DOC) erhöht werden (Kögel-Knabner & Knabner, 1991; Magee et al., 1991). In Form von Gemischen, z.B. dem Anthracenöl, das auf Kokereisandorten weit verbreitet ist, kann die Löslichkeit von PAK stark erhöht sein.

In der Praxis ist u.a. auch der Aggregatzustand der Verunreinigung von erheblicher Bedeutung, d.h. konkret, ob die PAK in Phase, gebunden, z.B. als Teerklumpen immobil oder an Kohlepartikeln adsorbiert, vorliegen.

## 2. Sanierung Solingen-Ohligs

Im Rahmen der Sanierungsuntersuchung des ehemaligen Gaswerks in Solingen-Ohligs wurde im Jahre 1988 im Auftrag der Stadt Solingen eine Recherche über Sanierungsverfahren, die für die Behandlung eines mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) belasteten Bodens geeignet sein könnten, durch das Ingenieurbüro GERTEC durchgeführt. Nach dieser anteilig mit Landesmitteln geförderten Recherche waren verfügbar

- die thermischen Anlagen in den Niederlanden und
- die mikrobiologischen Verfahren von etwa 40 Anbietern.

Für die Sanierung bzw. Reinigung der gering belasteten Böden EPA-PAK <200 mg/kg TS (vorwiegend Oberböden) aus dem Randbereich des Gaswerks Ohligs schienen aus damaliger Sicht, aus ökonomischen und ökologischen Gründen, insbesondere die mikrobiologischen Verfahren geeignet zu sein. Es war anzunehmen, daß diese on-site-Verfahren wesentlich preisgünstiger sein würden als eine thermische Behandlung. Die Anbieter stellten aufgrund ihrer Vorversuchsergebnisse die Sanierung als einfach und unproblematisch dar, obwohl aussagefähige Sanierungsergebnisse für die Sanierung PAK-verunreinigter Böden damals nicht vorlagen. Daher sollte untersucht werden, welche und in welchem Maße mikrobiologische Sanierungsverfahren geeignet sind, gering belasteten PAK-kontaminierten Boden zu reinigen. Auf Anregung der Stadt Solingen kam man mit den Landesbehörden überein, einen Feldversuch durchzuführen, um diese Frage zu klären.

Auftraggeber für die Feldversuche war das Land Nordrhein-Westfalen, vertreten durch den Regierungspräsidenten Düsseldorf. Die Gesamtkosten der Feldversuche in Höhe von 1,4 Mio DM wurden vom Land NRW getragen. Die Stadt Solingen stellte das Versuchsgelände und den kontaminierten Boden zur Verfügung. Die Projektleitung lag beim Ingenieurbüro GERTEC GmbH, Essen.

Zielsetzung des Projektes war aus Sicht des Landes

- betroffenen Kommunen in fachlicher Hinsicht bei der Auswahl von mikrobiologischen Sanierungsverfahren Hilfestellung leisten zu können,
- Prüfung der Erreichbarkeit von Sanierungszielen für eine "empfindliche Nutzung",
- den Finanzbedarf für ähnliche Sanierungen abzuschätzen,
- Defizite und positive Aspekte bei den vorhandenen mikrobiologischen Sanierungsverfahren festzustellen,
- Kommunen praktische Hilfestellung bei der Planung, Ausschreibung und Überwachung biologischer Sanierungsverfahren zu geben,
- den Entwicklungsbedarf für mikrobiologische PAK-Sanierungen aufzuzeigen,

aus Sicht der Stadt Solingen

- für die Sanierung des ehemaligen Gaswerks Ohligs ein geeignetes Verfahren/Unternehmen zu finden.

Als Sanierungsziele wurden 10 mg/kg TS für die EPA-PAK (16 Einzelsubstanzen) und 1 mg/kg TS für Benzo(a)pyren festgelegt. Alternativ sollte eine 70 %-Reduktion der EPA-PAK-Konzentration als Sanierungserfolg gewertet werden.

### 3. Auswahl der Versuchsteilnehmer

Das Projekt wurde von einer Arbeitsgruppe aus Vertretern von vier Behörden und Fachdienststellen des Landes NRW sowie einem Vertreter der Stadt Solingen.

- Landesamt für Wasser und Abfall NRW (LWA),
- Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF),
- Staatliches Amt für Wasser- und Abfallwirtschaft, Düsseldorf (StAWA),
- Regierungspräsident Düsseldorf (RP),
- Vertreter der Stadt Solingen.

Sanierungsverlauf und Sanierungskontrolle wurden fortlaufend wissenschaftlich begleitet von

- Bergische Universität - Gesamthochschule Wuppertal, Chemische Mikrobiologie,
- H. Trautmann GmbH, Abteilung für Bodenökologie und Umweltbewertung, Essen.

Die Bearbeitung der sanierungsbegleitenden Analytik erfolgte durch

- Claytex Consulting GmbH, Bergheim.

Für einzelne Fragestellungen wurden die

- Technische Hochschule Aachen, Lehrstuhl für Geologie und Geochemie,
- GfA (Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik mbH), Münster-Roxel,
- DMT (Deutsche Montan Technologie für Rohstoff, Energie und Umwelt, Institut für Chemische Umwelttechnologie), Essen

herangezogen.

Im Sommer 1989 wurden alle zur damaligen Zeit bekannten Anbieter mikrobiologischer Sanierungsverfahren angeschrieben, vom geplanten Forschungsvorhaben unterrichtet und aufgefordert, Unterlagen bezüglich ihres Leistungsspektrums einzusenden. 13 der angeschriebenen Unternehmen bekundeten darauf hin ihr Interesse an der Teilnahme der Feldversuche. Im November 1989 wurden diese Unternehmen zur Angebotsabgabe aufgefordert. Dazu erhielten sie Bodenproben, um Versuche im Labormaßstab durchführen zu können. Die Laborversuche wurden allen Ausschreibungsteilnehmern pauschal mit 3.000 DM vergütet, ausgenommen den Unternehmen, die später den Zuschlag zur Teilnahme am Feldversuch erhielten. Nach 2 Monaten machten dann 8 Firmen ein Angebot (Tabelle 3).

Firmenname	AnaKat	Lobbe Xenex	UN	CB (ehem. ESTE)	PHK (ehem. KRC)	BGT	Terra	Klöckner Decotec
Bodenbeschreibung	dunkler humusreicher Boden, kein Geruch nach Erdölbestandteilen (Steinkohlenteer)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	es wurde kein Laborbericht über die Vorversuche zur Verfügung gestellt
pH-Wert	7,6	7,0	6,8	7,7	7,3	7,1	7,1	
Trockensubstanz in %	85,0	79,1	79,0	78,6	72,1	76,0	78,7	
KBE/g TS	2,8 · 10 <sup>7</sup>	2,2 · 10 <sup>6</sup>	1,3 · 10 <sup>4</sup>	k.A.	6,65 · 10 <sup>6</sup>	4,2 · 10 <sup>6</sup>	k.A.	
Versuchsdurchführung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Schüttelkultur</li> <li>• Umlaufsäule</li> <li>• Blasensäule</li> </ul>	Schüttelschrank	Wärmeschrank (30°C)	Säulenversuche	Säulenversuche	<ul style="list-style-type: none"> <li>• nährstoffbesreiches Testsystem</li> <li>• natürliches Testsystem</li> <li>• inhibiertes Testsystem</li> </ul>	k.A.	
Analyseverfahren	GC	HPLC	GC-MS	GC-MS	k.A.	HPLC	GC-MS	
Anfangskontaminationen Σ EPA-PAK (mg/kg) TS	36,4	k.A.	57,0	101,1	159,9	106,2	k.A.	
<u>Laborergebnisse</u>								
Abbau Σ EPA-PAK in %	92,0	99,0	31,5	94,0	35,0	52,9	k.A.	
Abbau BaP in %	99,0	99,0	36,7	90,0	37,0	61,8		
Zeit (d)	56,0	28,0	28,0	42,0	41,0			

Tabelle 3: Vorversuche der 8 Firmen mit Darstellung der vergleichbaren Untersuchungsparameter

Die Art und die Angaben zu den Vorversuchen waren wenig aussagekräftig, um eine exakte Bewertung durchführen zu können. Meist fehlten nähere Angaben zur Analyse-methode. Zum Teil wurde die Ausgangs-PAK-Belastung nicht angegeben. Daher erfolgte die Auswahl der Versuchsteilnehmer im Frühjahr 1990 mit der Maßgabe, möglichst unterschiedliche Verfahren in das Projekt einzubinden.

Weitere Parameter bei der Auswahl der Versuchsteilnehmer waren

- die Erfolgsaussichten einer großmaßstäblichen Sanierung anhand der Ergebnisse der Laborversuche sowie anhand einer fachtechnischen Einschätzung,
- der Platzbedarf der Verfahren,
- die Kosten der Verfahren.

Nach Prüfung der vorliegenden Unterlagen und unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Finanzmittel wurde die Anzahl der Firmen auf drei festgelegt. Alle drei Teilnehmer boten ein Mietenverfahren an. Ein dynamisches Reaktorverfahren wurde nicht angeboten. Die Stadt Solingen beteiligte sich mit einem eigenen Verfahren. Als 5. Miete wurde eine Kontrollmiete errichtet. Die Verfahren lassen sich wie folgt charakterisieren:

- Caro Biotechnik GmbH (CB, ehemals ESTE)  
ca. 0,8 m hohe nicht überdachte Miete (22 m x 11 m). Der Boden (ca. 200 m<sup>3</sup>) wurde unter Zugabe von ca. 2,5 Gew.-% Strukturmaterial (im wesentlichen Kiefernborke) eingebaut. Im Sanierungszeitraum erfolgte eine wöchentliche Lockerung des Bodens. Über die Sanierungszeit von Januar bis November 1991 erfolgte eine impulsweise Begasung mit Sauerstoff.
- Preussag Noell Wassertechnik GmbH (PNW, ehemals KRC)  
ca. 1 m hohe mit einem Folientunnel überdachte Miete (20 m x 7 m). Die Miete (ca. 140 m<sup>3</sup> Boden) wurde unter Zugabe von ca. 13 Gew.-% Stroh/Pilz-Substrat aufgebaut und mit 15 cm Rindenmulch überdeckt. Die Belüftung erfolgte über ein Saugzuggebläse mit Ableitung der Mietenluft über einen Aktivkohlefilter.
- Umweltschutz Nord GmbH (UN)  
ca. 1,5 m hohe mit einer Zeltkonstruktion überdachte Miete (18 m x 7 m). Der Boden (ca. 200 m<sup>3</sup>) wurde unter Zuhilfenahme eines "Maulwurfs" unter gleichzeitiger Zugabe von 10 Gew.-% Strukturmaterial (hauptsächlich bestehend aus Rindenmulch), homogenisiert. Bei der Homogenisierung wurden ca. 7 % des Einsatzmaterials, wie Steine, Holz etc., als nicht verarbeitbar abgeschieden. Die Belüftung erfolgte durch Wenden des Bodens mit einem speziellen Wendegerät.
- Stadt Solingen (SO)  
Ca. 0,6 m hohe Miete (15 m x 11 m). Aufbau des Bodens (ca. 100 m<sup>3</sup>) unter Zugabe von ca. 30 Vol.-% Kompost aus Grünschnitt und Biomüll aus der stadteigenen Kompostierungsanlage. Anschließend wurde die Miete mit tiefwurzelndem Klee eingesät. Die Miete wurde während der Sanierungszeitdauer von 17 Monaten einmal gewendet.

- Kontrollmiete (KO)

Es handelt sich um eine ca. 0,6 m hohe nicht überdachte Miete (15 m x 11 m, ca. 100 m<sup>3</sup> Boden). Es wurde kein Strukturmaterial zugesetzt. Ebenso fand keine Bearbeitung der Miete statt.

#### 4. Bodenbeschaffenheit

Bei dem zu behandelnden Boden handelt es sich um anstehenden, schluffig-lehmigen Sand, der im Bereich der ehemaligen Kläranlage mit Bauschutt aufgefüllt ist. Dieser Bereich liegt im heutigen Hochwasserrückhaltebecken und gehörte zum ehemaligen Gaswerkgelände.

Die Auffüllungsschicht nimmt näherungsweise ein Volumen von <200 m<sup>3</sup> ein und wurde, teilweise durch die Auskoffierung bedingt, mit dem Versuchsboden vermischt. Der Versuchsboden hatte folgende Korngrößenverteilung:

	S	gU	mU	fU	Uges	T	Bodenart	C <sub>org</sub> %	pH (/)
%	37,3	27,4	13,9	7,5	48,8	13,9	ulS	3,0-6,0	6,8-7,7

Die Korngrößenverteilung kann als repräsentativ für viele andere Gaswerks- und Kokereistandorte im Ruhrgebiet angesehen werden.

Die den Firmen überlassenen Bodenproben zur Durchführung der Vorversuche (notwendig für Angebotserstellung) wiesen zum Teil geringere Schluff- und Tonanteile auf.

Die Belastung des für eine mikrobiologische Sanierung vorgesehenen Materials im Außenbereich (Hochwasserrückhaltebecken) betrug ca. 190 mg/kg TS EPA-PAK. Auf dem ehemaligen Werksgelände (Kernbereich) wurden EPA-PAK-Höchstwerte bis zu 36.000 mg/kg TS festgestellt.

#### 5. Vorbereitung des Versuchsbodens

Im Hochwasserrückhaltebecken (ehemalige Kläranlage) mit einer Kontamination von EPA-PAK <200 mg/kg TS wurde im Oktober 1989 ein Teilbereich mit einer Belastung von 17 bis 189 mg/kg TS bis zu einer Tiefe von 0,5 m ausgekoffert und in einem Erdlager zwischengelagert. Der ausgekofferte Bereich befindet sich außerhalb des Geländes mit den ehemaligen Produktionsanlagen. Die Sanierungsuntersuchungen ergaben, daß er räumlich in vier verschiedene Kontaminationsbereiche aufgeteilt werden konnte (Bild 1).

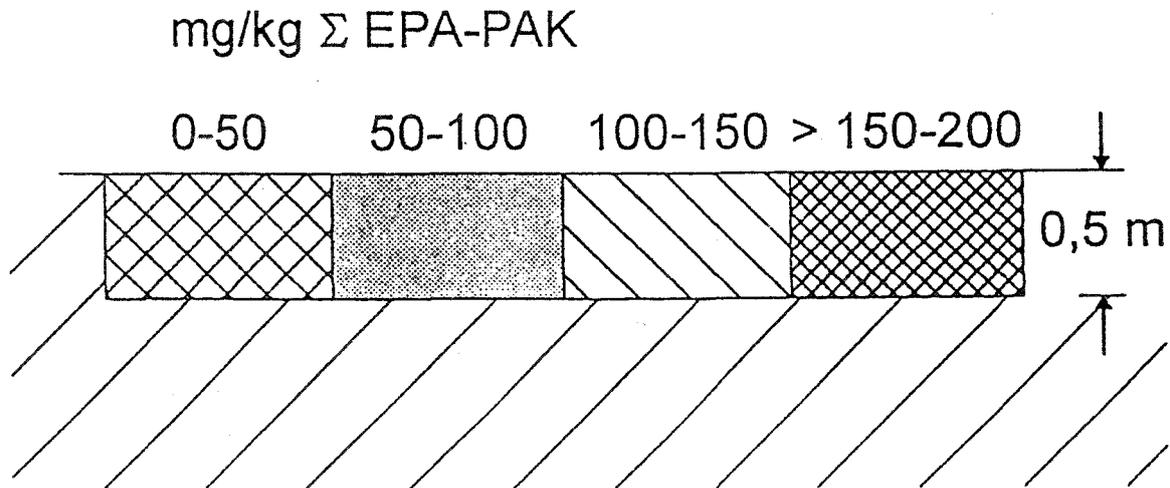


Bild 1: Cirkawerte der Kontaminationsbereiche, idealisiert

Diese Bereiche wurden im Erdlager übereinandergeschichtet. Bei der Zuteilung der Bodenpartien für die Versuchsdurchführung wurde der Boden seitlich entnommen, so daß jedem Teilnehmer Boden aus allen Bereichen zur Verfügung gestellt werden konnte (Bild 2). Diese Vorgehensweise wurde unter der Maßgabe, möglichst einheitliche Versuchsbedingungen bzw. Ausgangsbelastungen zu gewährleisten, gewählt. Die Bodenaufbereitung, d.h. Einmischung der Substrate, Auslese von Störstoffen, fand im Hochwasserrückhaltebecken statt. Anschließend wurde der für die Versuchsdurchführung aufbereitete Boden im Zeitraum Ende Juni/Anfang Juli 1990 im angefeuchteten und abgedeckten Zustand zur nahegelegenen Versuchsfläche transportiert und dort den Behandlungstechniken entsprechend aufgebaut.

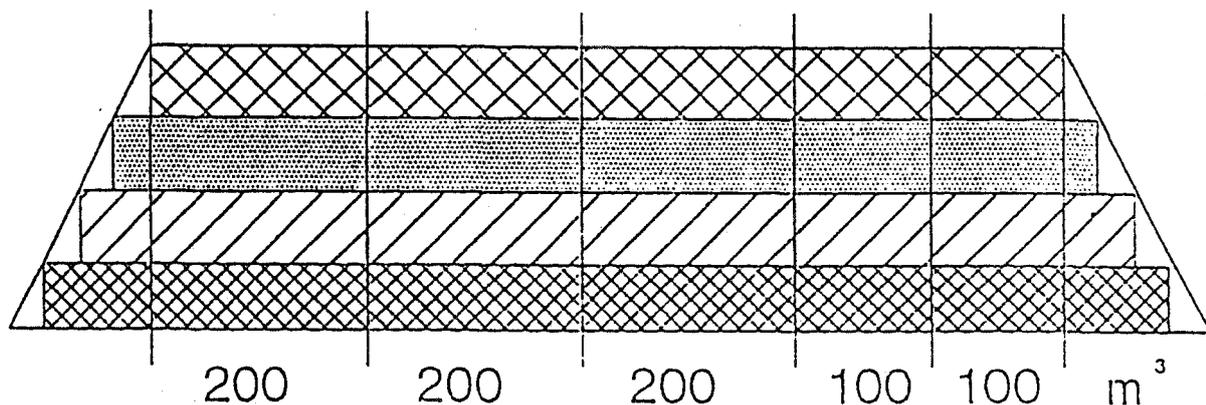


Bild 2: Aufschüttung des Aushubs in Schichten nach Auskoffnung der einzelnen Kontaminationssegmente

## 6. Vorbereitung der Versuchsfläche

Alle Versuchspartellen wurden mit einer Untergrundabdichtung versehen. Als Abdichtungsmaterial wurde eine 2,5 mm HDPE-Folie verwendet, die den Anforderungen der "Richtlinie über Deponiebasisabdichtungen aus Dichtungsbahnen des Landes NRW" entspricht. Zum Schutz der Dichtungsfolie vor mechanischer Zerstörung wurde vorher eine 10 cm starke Sandausgleichsschicht aufgebracht. Die nicht überdachten Mieten der Stadt Solingen, der Caro Biotechnik GmbH und der Kontrollmiete waren mit einem 2 %igen Gefälle hergestellt worden. Über dieses Gefälle wurden die Versuchspartellen in einem auf der Schmalseite der Miete angeordneten Sickerwassersammelgraben entwässert. Die Sickerwassersammelgräben hatten ein Fassungsvermögen von je ca. 60  $m^3$ .

### 7. Probennahme

Bevor die einzelnen am Versuch beteiligten Firmen dem Boden ihr Substrat beimischten, wurden die Nullproben (P0) zur Ermittlung der Ausgangsbelastung gezogen. Die 1. Probennahme (P1) erfolgte dann mit Ausnahme der Kontrollmiete direkt nach Aufbau der Mieten. Im zweimonatigen Abstand wurde dann die weitere Beprobung durchgeführt. Insgesamt wurden im Sanierungszeitraum von Juli 1990 bis Ende November 1991 11 Beprobungen vorgenommen.

Bei der Probennahme wurden jeder Miete über die gesamte Fläche 100 Einzelproben entnommen. Der Probennehmer orientierte sich dabei an einem imaginären Raster mit 50 Doppelprobennahmepunkten. Jeweils 50 Proben wurden in einem Gefäß I und II mit Hilfe eines Rührwerkes zu einer Mischprobe homogenisiert. Dabei standen je Miete 2 Mischproben zur Verfügung, denen wiederum je 2 Proben für die chemische Analyse entnommen wurden. Somit wurden pro Probennahmetermin und je Miete 4 Proben chemisch analysiert. Die Proben wurden in einem 750 ml-Glas mit Schraubdeckel verschlossen und verschlüsselt an das Labor geliefert (Bild 3).

Nach Entnahme der Proben für die chemische Analytik wurde eine Mischprobe aus Gefäß I und Gefäß II erstellt und ebenfalls mit einem Rührgerät homogenisiert. Es wurden anschließend je Miete eine Probe für die bodenkundliche Untersuchung und Bestimmung der mikrobiellen Aktivität sowie eine Probe für die Keimzahlbestimmung gezogen.

Ab April 1991 wurden zusätzlich je Miete 3 Rückstellproben für die bodenchemische und -physikalische Untersuchung bei -25 °C eingefroren.

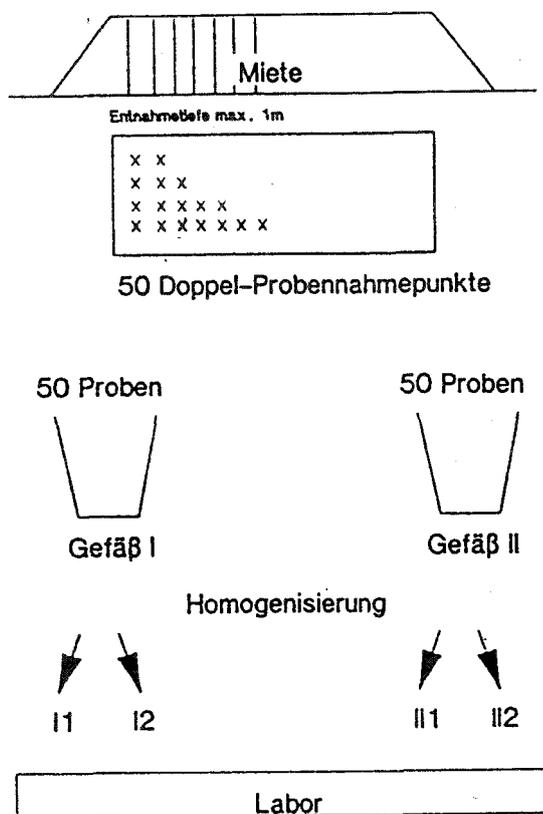


Bild 3: Probennahme, Homogenisierung, Kodierung für das Labor

## 8. Untersuchungsprogramm

Die Proben wurden auf die 16 Einzel-PAK entsprechend der EPA-Liste quantitativ bestimmt. Untersuchungen auf andere Schadstoffe wie Cyanide, Halogenkohlenwasserstoffe, Kohlenwasserstoffe und Schwermetalle zu Beginn der Versuche ergaben keine für die Versuchsdurchführung relevanten Belastungen des Bodens. Die Belastungen an BTX-Aromaten und leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen lagen unterhalb der Nachweisgrenze.

Es wurden bodenphysikalische (Korngrößenanalyse, Bodentemperatur, Bodenfeuchte), bodenchemische (pH-Wert, Nährstoffgehalte im Boden, Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes, Bestimmung des Stickstoffgehaltes und C/N-Verhältnisses) sowie bodenmikrobiologische Untersuchungen (Dehydrogenaseaktivität, Bodenatmung, substratinduzierte Atmung und koloniebildende Einheiten auf verschiedenen Nährböden) durchgeführt. Im Sickerwasser der drei offenen Mieten wurden die PAK-Gehalte nach TVO (6 Einzelsubstanzen) bestimmt.

Zur Klärung des unzureichenden PAK-Abnahmeverhaltens im Sanierungszeitraum von 17 Monaten wurden gegen Ende der Versuchsdauer von der DMT mit im Labor vorhandenen speziellen PAK-Abbauern im Suspensionsreaktor die Bioverfügbarkeit der PAK sowie die Toxizität der Bodeneluate mit Hilfe des Leuchtbakterientests untersucht.

## 9. Ergebnisse

### Bewertung der PAK-Gehalte

In Bild 4 sind die Mittelwerte der chemischen Analyse (EPA-PAK = 16 Einzelsubstanzen) der einzelnen Versuchsteilnehmer dargestellt. Die Analyseergebnisse sind insofern überraschend, als die PAK-Gehaltskurve in der Kontrollmiete nahezu parallel mit den entsprechenden Kurven für die zum Teil aufwendig biotechnologisch behandelten Mieten verläuft. Zunächst fällt auf, daß die Zugabe der Zuschlagsstoffe im Zuge der Aufbereitung des Materials bei zwei Mieten (SO, PNW) zu einer Konzentrationsminderung der Schadstoffe führt, wohingegen es bei Umweltschutz Nord und Caro Biotechnik zu einem Konzentrationsanstieg der PAK kommt. Deutlich zu erkennen ist, daß bereits schon 4 Monate nach Sanierungsbeginn bei allen Mieten eine sehr geringe PAK-Konzentration gemessen wird. So werden bei UN beispielsweise bereits bei der zweiten Probe (P2) über 60 % weniger EPA-PAK gegenüber der 1. Probe (P1) analytisch nachgewiesen. Im allgemeinen sind über den Sanierungszeitraum von 17 Monaten zum Teil starke Schwankungen der PAK-Konzentrationen zu erkennen. Inhomogenitäten der Probe, Ungenauigkeiten bei der Probenvorbereitung im Labor und analytische Fehler sind nicht eindeutig als Ursache hierfür anzusehen, da diese Schwankungen bei allen Mieten synchron verlaufen.

Ein ähnliches Schwankungsbild ist auch für die Benzo(a)pyren-Konzentration gegeben.

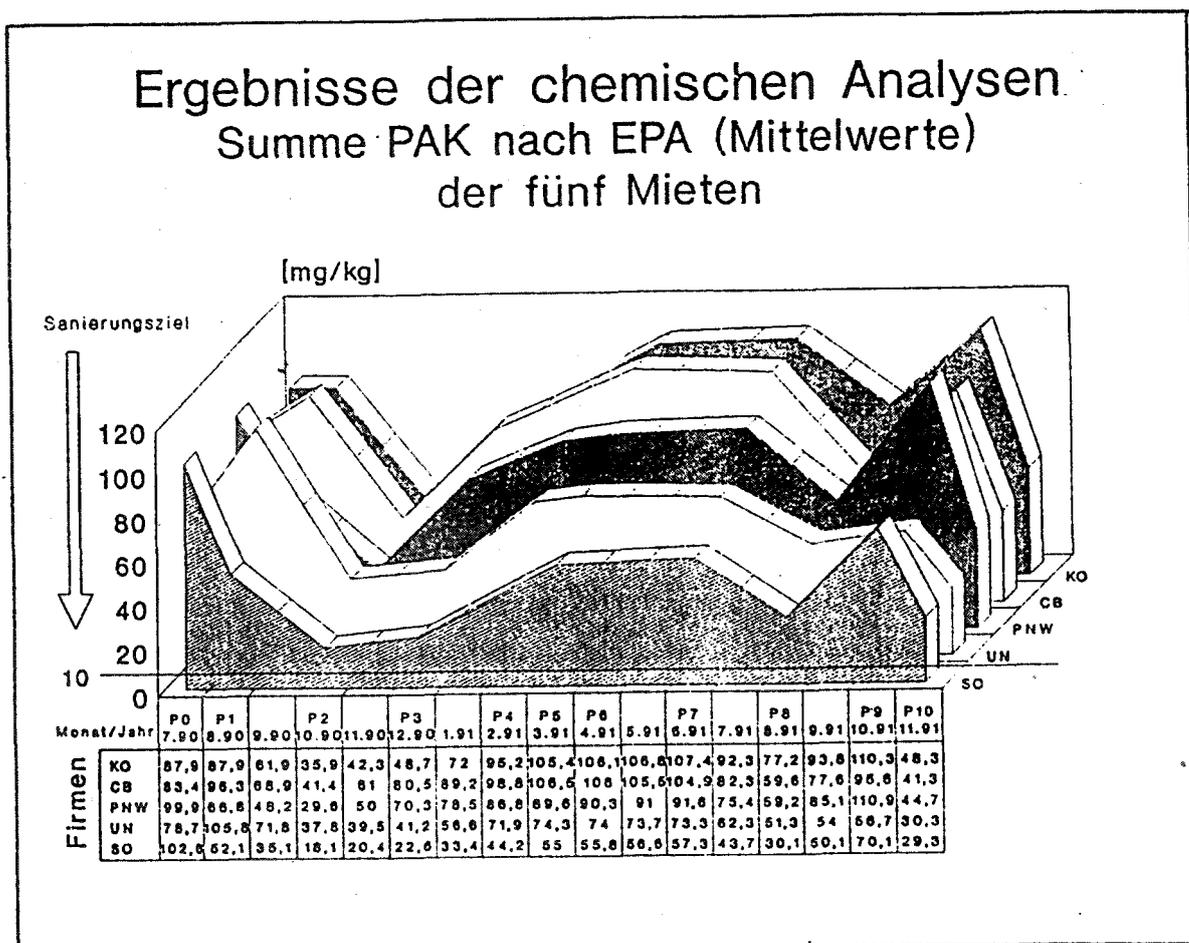


Bild 4: Ergebnisse der chemischen Analyse EPA-PAK der fünf Versuchsmieten über die Sanierungsdauer von 17 Monaten. (Die Werte zwischen den Probennahmeterminen sowie der Wert P6 sind interpoliert.)

Bei dieser Betrachtung kommen Fragen auf nach dem Einfluß des Probennahmefehlers und des analytischen Fehlers. Inwieweit diese Schwankungen mit chemischen und/oder mikrobiologischen Prozessen (z.B. Ad-/Desorption) in den Mieten zu erklären sind, bleibt unklar. Ein möglicher Probennahmefehler wird jedoch nahezu ausgeschlossen, da über jede Mietenfläche 100 Einzelproben gezogen und diese dann in 2 Gefäßen homogenisiert wurden (s. Kapitel 7). Daher wurden die methodischen Aspekte untersucht. Beim chemischen Labor des Auftraggebers (Claytex GmbH) fand keine Homogenisierung bzw. Absiebung der Probe statt. Mit einem Hohlspatel wurde Bodenmaterial direkt aus dem Probenglas entnommen. Die Trocknung der Probe erfolgte dann über Zugabe von Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Nach der Trocknung wurde die Bodenprobe (20 bis 50 g) mit 100 ml Dichlormethan ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) extrahiert und dann 15 min im Ultraschallbad behandelt. Die Reinigung des Extraktes geschah durch Filtration des Feststoffanteils über einen Membranfilter. Nach dem Reinigen der Analysenlösung im Rotationsverdampfer ohne Vakuum wurde der Gehalt der PAK-Einzelsubstanzen mit einem Gaschromatographen (GC) und Flammenionisationsdetektor (FID) bestimmt.

Am Beispiel von Preussag Noell Wassertechnik GmbH zeigt Bild 5 die mit 2 verschiedenen analytischen Methoden gemessenen PAK-Konzentrationen über den gesamten Sanierungszeitraum. Die gestrichelten Balken zeigen die von Claytex gemessenen EPA-PAK-Konzentrationen. Die schwarzen Balken geben die vom Versuchsteilnehmer ermittelten EPA-PAK-Konzentration wieder. Preussag Noell Wassertechnik beauftragte ein externes Labor, das als Extraktionsmittel Cyclohexan verwandte und das Probenmaterial 8 Stunden im Heißsoxhlet behandelte.

Die PAK-Konzentration wurde mit einem HPLC (High pressure liquid chromatograph) ermittelt. Beide Methoden zeigen einen nicht linearen Verlauf der PAK-Konzentration über den gesamten Sanierungszeitraum. Vergleichbare Unterschiede wurden auch bei den anderen Versuchsteilnehmern, die durch ihrerseits beauftragte Labors die PAK-Konzentrationen in ihren Mieten messen ließen, festgestellt. Zu erwähnen ist, daß über den gesamten Sanierungszeitraum von 17 Monaten das Labor von Preussag Noell Wassertechnik die gleichen Proben wie Claytex erhielt.

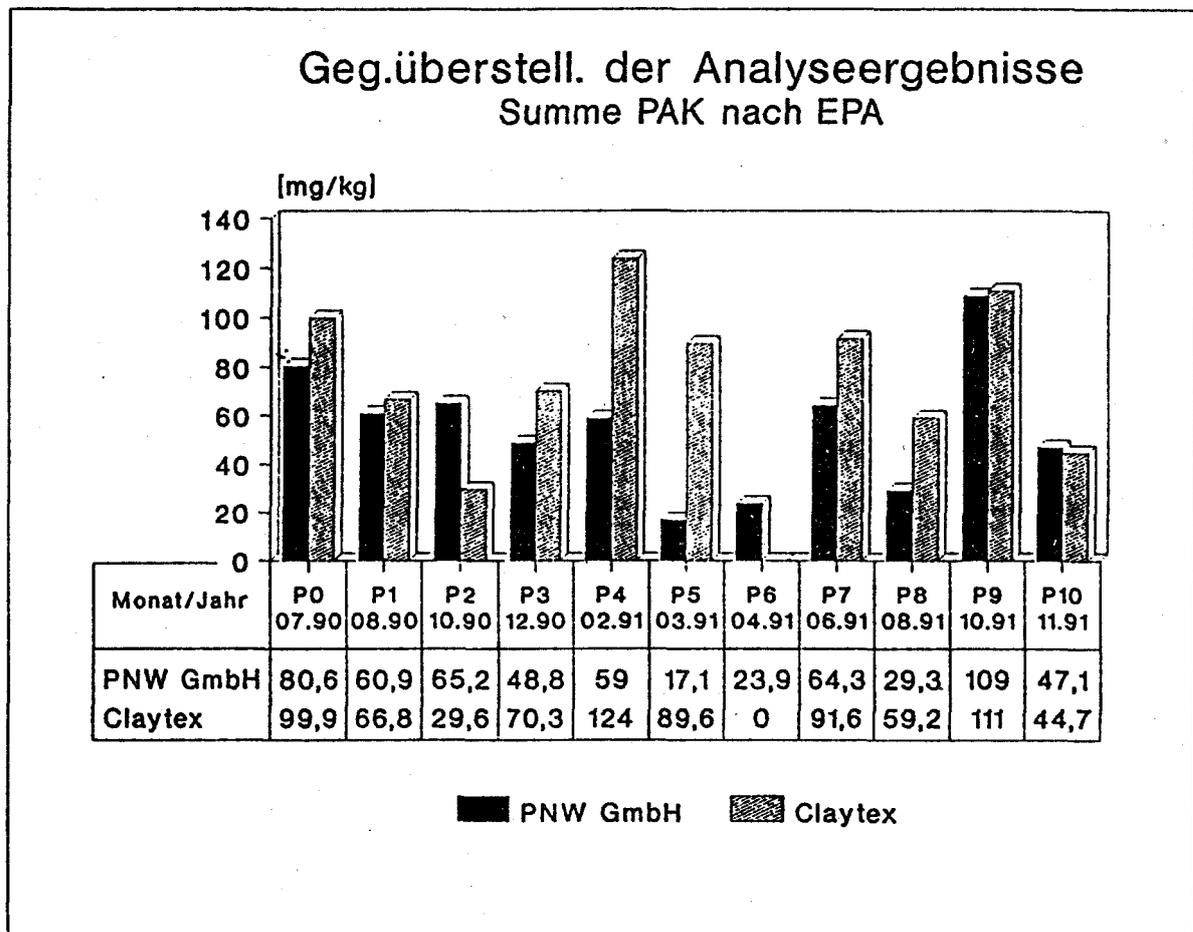


Bild 5: Vergleich zweier Analysenmethoden

Um den Einfluß des analytischen Fehlers auf die Ergebnisse zu ermitteln, wurden ab April 1991 jeweils 3 Rückstellproben je Miete direkt nach der Beprobung bei -25 °C eingefroren und bis Dezember 1991 aufbewahrt. Diese Proben wurden dann Ende Dezember von Claytex zur gleichen Zeit analysiert. Das Ergebnis ist exemplarisch für PNW in Bild 6 dargestellt.

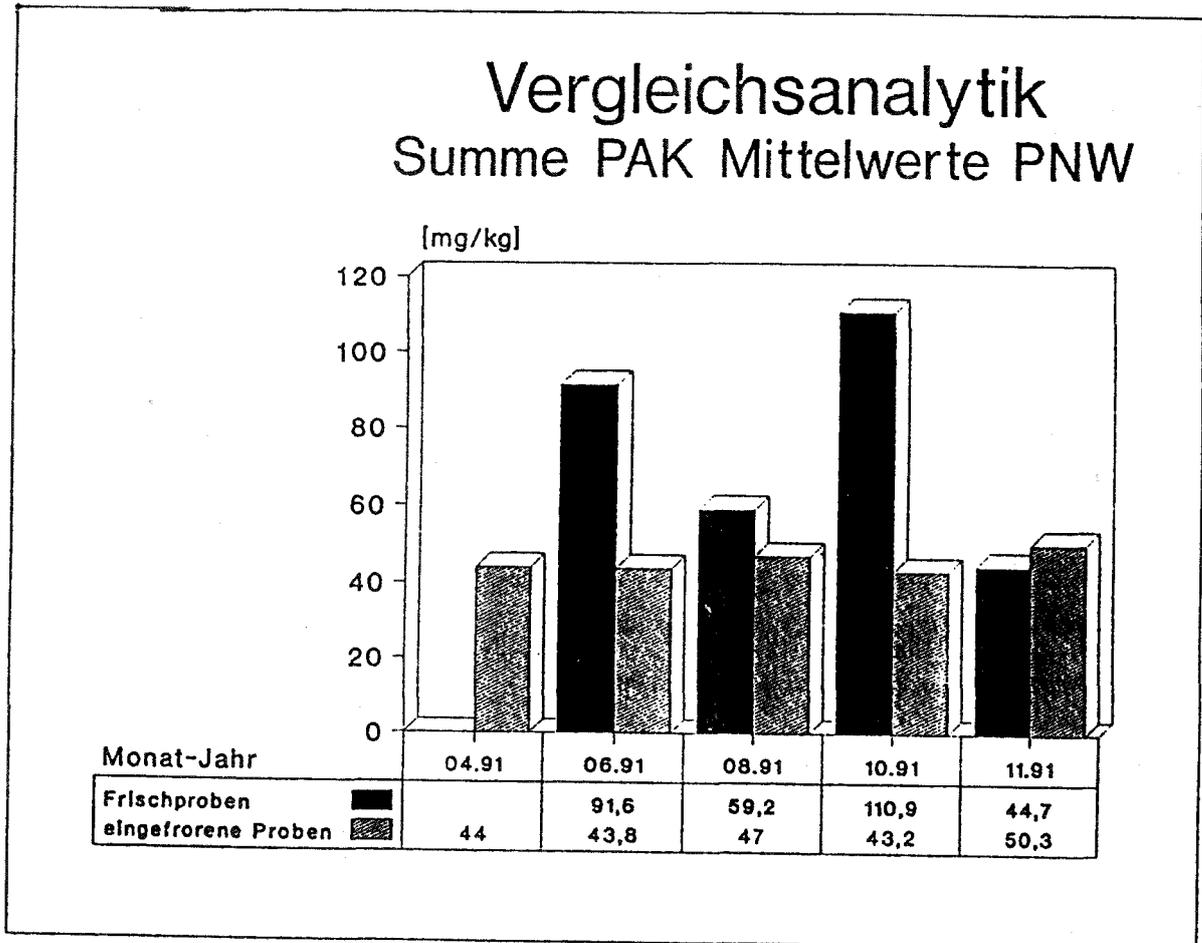


Bild 6: Vergleich frischer - eingefrorener Proben

Deutlich zu erkennen ist, daß für die eingefrorenen Proben eine annähernd gleiche Konzentration über die dargestellte Zeitspanne von Juni 1991 bis November 1991 zu erkennen ist. Im Kontrast dazu zeigen die Konzentrationen an den Frischproben das bekannte Bild der Schwankungen. Dieses Ergebnis zeigt, daß bei der PAK-Analytik an Feststoffproben noch erhebliche methodische Unsicherheiten bestehen. Ein ähnliches Bild ergibt sich auch beim Vergleich mit den anderen Versuchsteilnehmern.

#### Bewertung der Untersuchungsergebnisse auf PAK-Abbauprodukte

Die Zuordnung der vorgefundenen polycyclischen aromatischen Verbindungen bzw. deren Abbauprodukte in den untersuchten Extrakten erfolgte durch Vergleich der Retentionszeiten sowie des Fragmentierungsmusters mit beim Labor (GfA mbH) vorhandenen Referenzsubstanzen und in der Literatur zu findenden Massenspektren solcher Substanzen. Die vorgefundenen Verbindungen konnten grob in vier Gruppen (PAK-Ketone, PAK-Chinone, stickstoffhaltige PAK, Methyl derivative der PAK-Ketone) unterteilt werden. Eine abschließende Bewertung der Metabolitenuntersuchungen ist wegen methodischer Unsicherheiten nicht möglich.

### Bewertung der Bioverfügbarkeit

Eine Bodenmischprobe, bestehend aus 50 Einzelproben, aus der Kontrollmiete wurde mit einer bakteriellen Mischkultur, die nachweislich PAK abbauen kann, in einem Suspensionsreaktor 27 Tage lang bei DMT behandelt. Dieser Versuchsansatz erbrachte zwei wesentliche Ergebnisse:

1. Trotz Zufuhr der nachweislich PAK-abbauenden Mischkultur (Firmenangabe) und der Einstellung optimaler Bedingungen ist nach 27 Behandlungstagen die EPA-PAK-Konzentration unverändert gegenüber den Ausgangsgehalten geblieben.
2. Die Sauerstoffzehrung im Boden deutet auf geringe Stoffumsetzungen hin. Nach Zufuhr von Glucose und Nährstoffen ist eine erhebliche Steigerung der Atmungsaktivitäten zu verzeichnen. Eine Hemmung durch die Schadstoffe wurde nicht festgestellt.

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, daß im untersuchten Bodenmaterial die PAK in einer für den mikrobiellen Abbau nicht verfügbaren Form vorliegen.

Zur Klärung der mangelnden Bioverfügbarkeit wurde der Versuchsboden einer Sink-/Schwimmscheidung unterzogen. Lichtmikroskopische Untersuchungen an der Leichtgutfraktion zeigen, daß diese im wesentlichen aus Kohle-, Koks- und Holzpartikeln besteht. Chemische Analysen zeigen ferner, daß in dieser Fraktion die EPA-PAK-Konzentration im Vergleich zur Gesamtprobe um den Faktor 10 (!) erhöht vorliegt. Aus diesen Erkenntnissen läßt sich schlußfolgern, daß die PAK in starkem Maße an die hydrophobe Matrix des Bodens adsorbiert sind. Die Ergebnisse des Leuchtbakterienhemmtests bestätigen die geringe Bioverfügbarkeit der PAK. Dieser Umstand scheint maßgebend zu sein für den mangelnden PAK-Abbau in den Versuchsmieten.

### Bodenphysikalische und bodenchemische Eigenschaften

Die Bewertung der Nährstoffuntersuchungen auf der Grundlage der Gehaltsklasseneinteilung landwirtschaftlich genutzter Böden nach VDLUFA wurde angewandt, um eine größenordnungsmäßige Nährstoffversorgung angeben zu können. Die Nährstoffversorgung der Mieten ist danach als ausreichend bis gut zu bezeichnen. Ammonium und Nitrat unterliegen im Versuchszeitraum erwartungsgemäß einer stärkeren zeitlichen Dynamik, demgegenüber verhalten sich die Gehalte an Phosphor, Kalium und Magnesium zwischen der ersten und letzten Beprobung verhältnismäßig konstant. Dieser Tatbestand wird durch die gemessenen Nährstoffgehalte im Eluat unterstrichen. Die abschließende Beprobung im November 1991 zeigt für alle Mieten einen deutlichen Rückgang der pflanzenverfügbaren Kaliumgehalte, was am ehesten mit einer K-Fixierung in den Zwischenschichten von Tonmineralen erklärt werden kann.

Die pflanzenverfügbaren Magnesium-Gehalte bewegen sich bei allen Mieten und sämtlichen Beprobungen auf einem sehr ähnlichen Niveau zwischen knapp unter 10 mg/100 g TS und 15 mg/100 g TS. Für keine der Mieten kann eine größere Zufuhr von Magnesium durch organische und/oder anorganische Dünger auf der Grundlage der Untersuchungsergebnisse nachvollzogen werden.

Die Phosphor-Versorgung wird als ausreichend bis gut bezeichnet. Sie bewegte sich zwischen P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gehalten von knapp unter 15 mg/100 g TS bis 30 mg/100 g TS.

Zu Beginn der Versuche im Juli 1990 liegen die Nmin-Vorräte in den Substraten aller Mieten auf einem ausreichenden Niveau. Am Ende des Winters 1990/91 sind die Nmin-Gehalte sämtlicher Mieten deutlich geringer. Am Ende der Vegetationsperiode 1991 war bei allen Mieten wiederum ein Anstieg der Nmin-Gehalte zu verzeichnen.

Die gemessenen pH-Werte lagen bei allen Beprobungsterminen und bei allen Mieten im neutralen bis schwach alkalischen Bereich. Weder die geringfügigen Unterschiede zwischen einzelnen Mieten, noch die ebensowenig ausgeprägten Unterschiede an den einzelnen Beprobungsterminen ließen eindeutige Tendenzen erkennen.

Bodenmikrobiologische Untersuchung

Die Untersuchungen der bodenmikrobiologischen Parameter anhand genereller Summenparameter der bodenbiologischen Aktivität sowie der Populationsdichten (Bodenatmung, substratinduzierte Atmung, Dehydrogenaseaktivität, koloniebildende Einheiten) verfolgten das Ziel, die durch das Mietenmanagement (Bodenbearbeitung, Zufuhr von Nährstoffen und organischen Zuschlagstoffen) zu erwartenden Steigerungen der mikrobiellen Aktivität zu verfolgen und zu belegen, und nach Möglichkeit das Ausmaß der mikrobiellen Aktivität der einzelnen Mieten in Beziehung zu dem gemessenen PAK-Abbau zu setzen.

Die gemessenen bodenmikrobiologischen Parameter zeigen deutlich, daß die Behandlung der Böden durch die Versuchsteilnehmer zu einer Erhöhung der mikrobiologischen Gesamtaktivität führt. Das Ausmaß der Steigerung der mikrobiologischen Gesamtaktivität fällt jedoch unterschiedlich stark aus. Die Dehydrogenase läßt dabei eine erheblich stärkere Differenzierung der einzelnen Versuchsmieten erkennen als Bodenatmung und substratinduzierte Atmung (Bild 7). Die zeitliche Differenzierung der Dehydrogenase-Aktivität (DHA) ist jahreszeitlich bedingt. Sie spiegelt mit einer gewissen Zeitverzögerung den Temperaturverlauf wider. Die unterschiedlich hohe DHA der einzelnen Mieten dürfte durch den Eintrag unterschiedlicher organischer Stoffe in unterschiedlichen Mengen durch die einzelnen Versuchsteilnehmer bei der Errichtung der Mieten sowie durch das unterschiedliche Mietenmanagement verursacht worden sein.

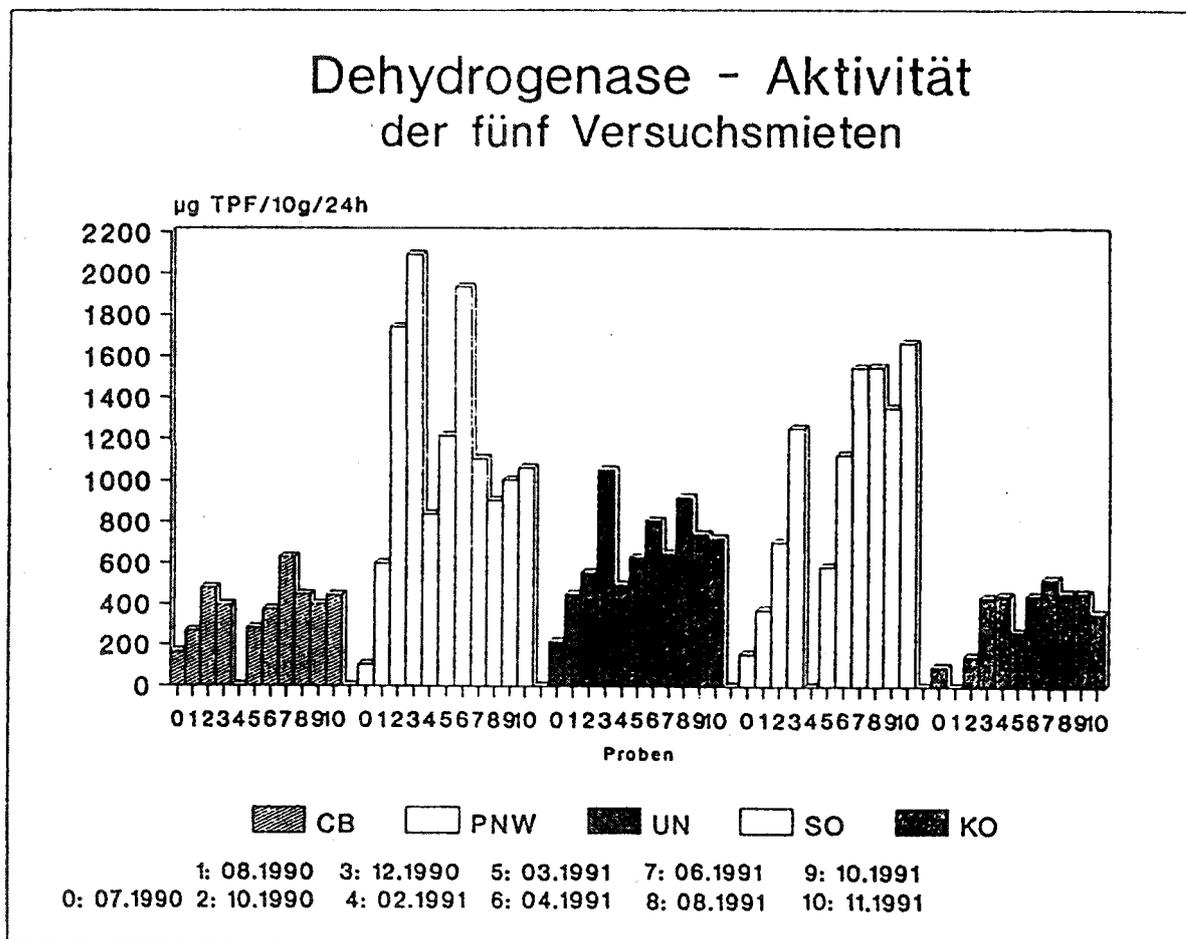


Bild 7: Dehydrogenase-Aktivität im Vergleich der fünf Mieten

Bei allen Mieten, so auch der Kontrollmiete, zeigt sich auf den Medien Nutrient Broth (NB) sowie Plate Count (PC) ein in etwa konstanter Titer, der sich im Bereich 10<sup>7</sup> und 10<sup>8</sup> Zellen pro g getrockneter Boden bewegt. Es fällt auf, daß nach der Aufstellung der Mieten ein merklicher Anstieg der Populationsdichte (Faktor 10) auftritt. Beim Malzextrakt-Agar (ME), auf dem vorrangig Pilze erfaßt werden, liegen die Werte erwartungsgemäß immer um den Faktor 100 tiefer als die auf den beiden Komplettmedien.

Der Zusatz von Mikroorganismen durch die Firmen wird an den nachfolgenden Beprobungsterminen anhand der NB- oder PC-Werte nicht sichtbar, mit Ausnahme der Firma PNW auch nicht anhand der ME-Werte.

Der Zusatz von mikrobiellen Populationen wird einzig an der Miete der Firma PNW deutlich, wo ein kurzzeitiger Anstieg um 2 Zehnerpotenzen auf dem Malzextrakt-Agar neben dem in allen Mieten sichtbaren Anstieg um den Faktor 10 auftritt. Es kann kein Unterschied in NB-, PC- und ME-Titer als Folge der jahreszeitlich bedingten Temperaturschwankungen festgestellt werden. Dies hätte sich besonders stark bei den nicht überdachten Mieten CB, SO und KO deutlich machen müssen. Der Nachweis von Naphthalin-Abbauern zeigt, daß Organismen im Boden vorhanden sind, die Aromaten als Kohlenstoff- und Energiequelle verwerten können.

Die bodenmikrobiologischen Untersuchungen zeigen, daß in den Mieten generell ein für mikrobielle Abbauprozesse ausreichend günstiges Milieu vorhanden ist. Demnach sind die allgemeinen Nährstoff- und Wachstumsbedingungen sowie toxischen Verhältnisse als Ursachen für den fehlenden PAK-Abbau auszuschließen.

Eine Beziehung zwischen den ermittelten bodenmikrobiologischen Parametern und der Abnahme der PAK war nicht zu erkennen. Auch die Bestimmung der koloniebildenden Einheiten ließ keinen Zusammenhang zum mikrobiellen Abbau von PAK erkennen.

#### Nährstoffgehalte im Eluat

Die Untersuchung der Nährstoffgehalte im Eluat sollte zeigen, inwieweit eine Nährstofffreisetzung aus den zugeführten Zuschlagsstoffen sowie den zum Teil in recht hohen Gaben verabreichten mineralischen Düngern stattfindet, und ob davon bei einem eventuellen Wiedereinbau der Versuchsböden eine Gefährdung für das Grundwasser, insbesondere durch die Freisetzung von wasserlöslichen mineralischen Stickstoffverbindungen, ausgehen könnte.

Von den gemessenen Nährstoffkonzentrationen geht keine Gefährdung für das Grundwasser aus.

## 10. Zusammenfassung der Ergebnisse

Das Sanierungsziel von 10 mg/kg TS EPA-PAK (16 Einzelsubstanzen) bzw. 1 mg/kg TS BaP wurde von keinem Versuchsteilnehmer erreicht. Die Schwankungen der PAK-Konzentrationen lassen keinen Trend erkennen, der eindeutig auf einen erfolgversprechenden PAK-Abbau schließen läßt. Es ist daher nicht zulässig, die Abbauraten aus der ersten und letzten Probenahme zu bestimmen. Auch die eigenständige Weiterführung der Versuche durch die Firmen um ein weiteres Jahr bis November 1992 (insgesamt drei Vegetationsperioden) zeigte keinen Erfolg. Die wesentlichen Erkenntnisse aus den Feldversuchen Solingen-Ohligs können daher wie folgt zusammengefaßt werden:

- Der Boden, der für den Feldversuch verwendet wurde, war für eine mikrobiologische Sanierung mit dem Ziel, PAK abzubauen, nicht geeignet, da die PAK mikrobiell nicht verfügbar waren.
- Die biologische Grundlagenforschung mit Reinkulturen zeigt, daß PAK bis vier Ringe prinzipiell biologisch abbaubar sind. Jedoch sind solche Laborergebnisse nicht ohne weiteres auf die Standortssituation übertragbar.
- Die sehr geringe Bioverfügbarkeit der PAK erscheint als der limitierende Faktor für den mikrobiologischen Abbau.
- Die Voruntersuchungen der Firmen haben sich als nicht ausreichend herausgestellt.
- Vor dem Einsatz mikrobiologischer Verfahren sind Untersuchungen zur Bioverfügbarkeit und repräsentative Voruntersuchungen (Laborversuche, Pilotversuche im halbertechnischen Maßstab unter Berücksichtigung der Bedingungen vor Ort (Scale up)) zur Beurteilung der Eignung mikrobiologischer Verfahren durchzuführen.
- Es ist dringend erforderlich, eine standardisierte Methode für die PAK-Analytik in Böden zu entwickeln.

## 11. Empfehlungen

Für die Bodensanierung sind vertiefende geochemische, mikrobiologische, bodenkundliche, hydrogeologische und verfahrenstechnische Fachkenntnisse notwendig. Die sehr komplexe Herausforderung der Altlastensanierung ist daher nur noch von qualifizierten Teams und nicht mehr von einzelnen Fachdisziplinen zu bewältigen. Darüber hinaus hängt der Erfolg einer Sanierung, insbesondere mikrobiologische, in starkem Maße vom Bodentyp, der Schadstoffzusammensetzung und deren Einbindung in die Bodenmatrix ab. Beispielsweise sind die Erfolgsaussichten einer mikrobiologischen Sanierung bei Mineralölkohlenwasserstoffen vergleichsweise aussichtsreicher, auch wenn es hierbei Unterschiede im Abbauverhalten zwischen leichten und schweren Mineralölen gibt.

Generell ist die mikrobiologische Sanierungstechnik als ökologisch verträglichste Methode im Vergleich zu chemisch/physikalischen und thermischen Sanierungsmethoden zu betrachten.

Aufgrund der Erfahrungen im Feldversuch zur mikrobiologischen Sanierung von PAK-kontaminierten Böden in Solingen lassen sich folgende Empfehlungen an die Kommunen und andere Sanierungspflichtige, die eine mikrobielle Sanierung erwägen, geben:

- a) Die PAK gelten als schwer abbaubare Schadstoffklasse und gehören somit zu den problematischen Verbindungen für biologische Sanierungsverfahren. Eine mikrobiologische PAK-Sanierung auf Gaswerk- oder Kokereistandorten kann z.Z. noch nicht als Stand der Technik gelten. Die Erfolgsaussichten biologischer Sanierungsverfahren steigen grundsätzlich für schwerer abbaubare Verbindungen mit Wahl der Verfahren in folgender Reihenfolge
- in situ (kommt bei PAK kaum in Frage, nur in sehr durchlässigen Böden mit hoher Schadstoff-Verfügbarkeit sinnvoll)
  - on site (Miete)
  - statischer Bioreaktor (Feststoff)
  - dynamischer Bioreaktor (Suspension)

Die Reaktorverfahren sind bislang noch nicht ausgereift. Versuche im Technikumsmaßstab sind jedoch erfolgversprechend.

Vor dem Hintergrund der von den beteiligten Firmen vor Beginn der Feldversuche dargestellten Einschätzung, das Bodenmaterial sei mit den jeweiligen firmeneigenen Verfahren problemlos und innerhalb recht kurzer Zeit mikrobiologisch zu reinigen, lassen sich folgende Forderungen aufstellen:

- b) Von einem unabhängigen Labor muß der Sanierungspflichtige normierte Vorversuche durchführen lassen.
- c) Soweit nicht aus der Gefährdungsabschätzung bekannt, sind genaue Erhebungen der Standortbedingungen erforderlich (Korngrößenverteilung, Corg, pH-Werte etc.).
- d) Die Bioverfügbarkeit am Standort ist unter optimalen Verhältnissen zu untersuchen.
- e) Wenn danach positive Erfolgsaussichten bestehen, müssen die anbietenden Firmen umfangreiche Voruntersuchungen durchführen (z.B. empfohlenes Mindestprüfschema).
- f) Abbau-Studien im Labormaßstab (z.B. Perkolationsverfahren), halbtechnischen Maßstab und ggf. Feldversuch sollten vorgeschrieben werden.
- g) Die Vorversuche benötigen eine Mindestdauer von 2 bis 3 Monate. Hochrechnungen von wenigen Tagen auf Langzeitverhalten sind nicht aussagekräftig.
- h) Garantiepflicht der Sanierungsfirmen für festgelegte Sanierungszielwerte ist erwägenswert.
- i) Detaillierte genaue Ausschreibung.

- j) Intensive Sanierungsüberwachung mit einer den Sanierungserfolg nachweisbaren detaillierten Kontrollanalytik.
- k) Nach Beendigung der Sanierung sollten mit dem sanierten Material Toxizitätstests durchgeführt werden, hierzu existieren derzeit allerdings nur Testverfahren für Bodeneluate, deren Aussagekraft zudem umstritten sind.
- l) Aufgrund des längeren Zeitbedarfs von mikrobiologischen Sanierungsverfahren gegenüber anderen Techniken (chemisch-physikalisch, thermisch) ist diese Verfahrenstechnik für Sanierungsfälle mit kurzfristiger Standortnutzung ungeeignet.

Dieser Feldversuch hat gezeigt, daß es dringend erforderlich ist, eine Standard-PAK-Analytik für Feststoffproben zu entwickeln. Ferner muß den bodenkundlichen Aspekten wesentlich mehr Aufmerksamkeit geschenkt werden.

Auch, wenn in Laboren der mikrobiologische Abbau von Vierring-Aromaten einwandfrei nachgewiesen wurde, und Fünfring- und Mehringaromate derzeit nicht nachweislich mikrobiologisch zu mineralisieren sind, ist eine mikrobiologische Sanierung von PAK-belastetem Bodenmaterial nicht generell auszuschließen. Verschiedene Nutzungen der behandelten Fläche bzw. des behandelten Bodens, d.h. unterschiedlich betroffene Wirkungspfade und Schutzgüter (z.B. orale Aufnahme, Pflanzenaufnahme, Grundwasser) erfordern unterschiedliche Sanierungsziele.

Toxizitätsteste können zusätzliche Erkenntnisse über mögliche Gefährdungen liefern. Die verfügbaren Untersuchungsmethoden, z.B. der Leuchtbakterientest, sind im wesentlichen nur für Bodeneluate geeignet und decken nur ein begrenztes Wirkungsspektrum ab. Für die Wirkungen von Schadstoffen im-Boden sind diese Testmethoden noch weiterzuentwickeln.

Für die Klärung der Frage, ob mikrobiologische Sanierungsmethoden für PAK-belastete Böden u.a. erfolgversprechend sind, wurde anhand der Erkenntnisse des Sanierungsprojektes Solingen-Ohligs in Anlehnung an das Fließschema für praxisorientierte Voruntersuchungen (DECHEMA-Arbeitskreis, Umweltbiotechnologie und den Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung, DECHEMA-Fachgespräche, Umweltschutz) folgendes Mindestprüfschema erarbeitet (Bild 8):

# GEFÄHRDUNGSABSCHÄTZUNG

## SANIERUNGSUNTERSUCHUNG

Bodenprobe

1. Stufe

Mikrobiologische Untersuchung

Bestimmung der  
Gesamtzellzahl

Bestimmung der  
(Atmungs-)aktivität

Beurteilung:

Gesamtzellzahl  $> 1 \cdot 10^3$  koloniebildende Einheiten/ g TS Boden  
und aktuelle Atmungsaktivität  $> 0,4 \text{ mg O}_2/100\text{g Boden} \cdot \text{d}$   
bzw.  $> 0,5 \text{ mg CO}_2/100\text{g Boden} \cdot \text{d}$   
oder potentielle Atmungsaktivität  $> 4,0 \text{ mg O}_2/100\text{g Boden} \cdot \text{d}$   
bzw.  $> 5,0 \text{ mg CO}_2/100\text{g Boden} \cdot \text{d}$

nein

ja

2. Stufe

Orientierende Abbauversuche

a) ohne Organismenzusatz  
b) mit Organismenzusatz (PAK-Abbauer)

Suspensionskultur

Standkultur

Abbaupotential/Beurteilung:

Schadstoffreduzierung in Abbauansätzen  $> 70 \%$   
und  
Differenz zu Kontrollansätzen  $\geq 50 \%$

nein

ja

Ursachenfindung

- \* Mineralsalze
- \* Hemmstoffe
- \* Bioverfügbarkeit

nein

Ursachenbeseitigung  
möglich

nein

ja

limitierende Milieufaktoren beseitigen,  
d.h. Optimierung des biologischen

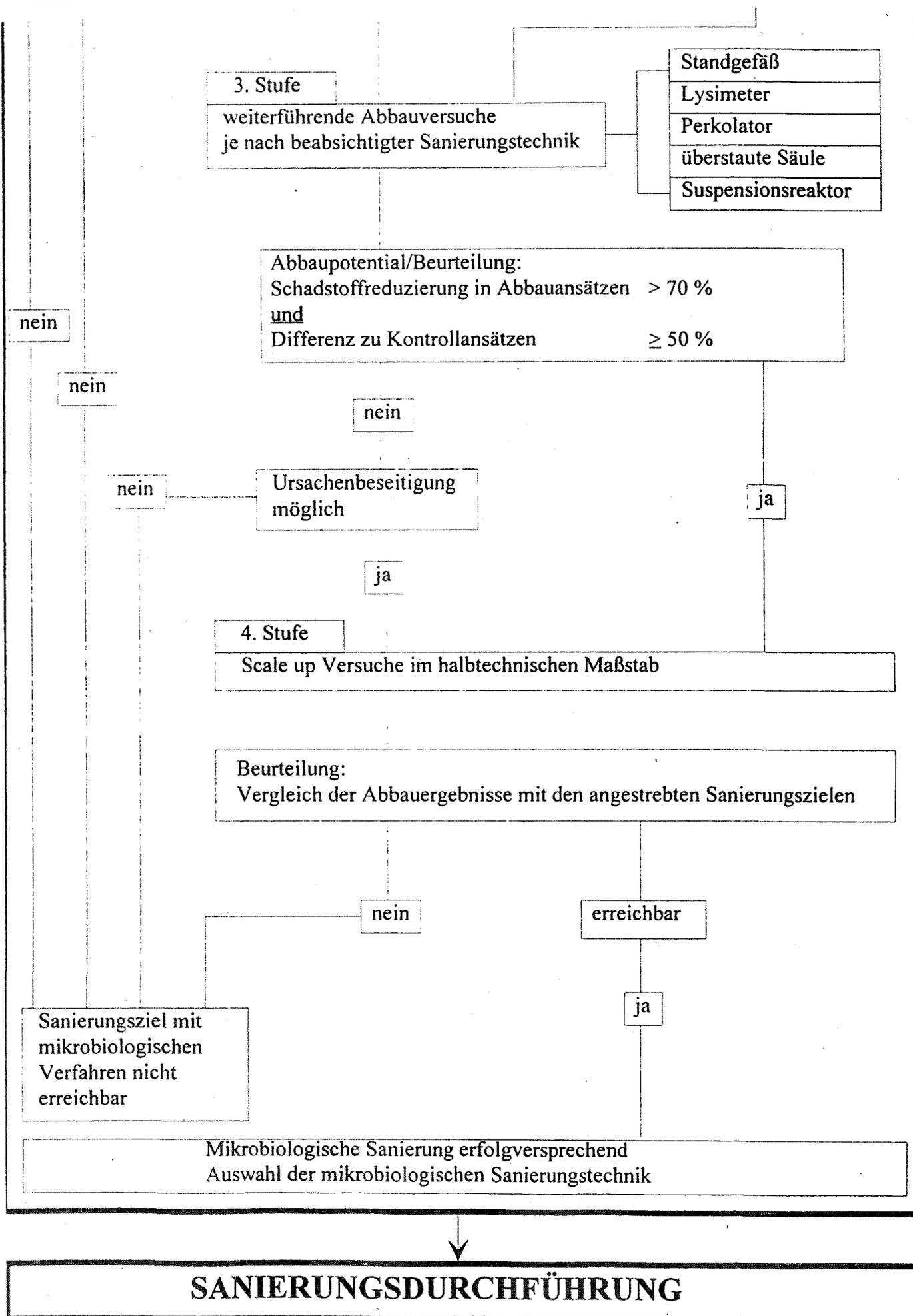


Bild 8: Empfohlenes Mindestprüfschema zur Beurteilung der Erfolgsaussichten einer mikrobiologischen Sanierung verändert und ergänzt nach DECHEMA-Arbeitskreis, Umweltbiotechnologie, praxisorientierte Voruntersuchungen und DECHEMA Fachgespräche, Lebensmitteltechnologie, 1997

## L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- BIERL, R., KAA, W. & THOMAS, W. 1984. Spatial and temporal concentration gradients of PAH (Fluoranthene, Benzo(a)pyrene), BHC and 2,4 D in samples of soil, soil water and groundwater in an agricultural research area. *Fres. Z. Anal. Chem.* 319,172-179.
- DECHEMA-Arbeitskreis. Umweltbiotechnologie, Hrsg. Klein, Jürgen Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie, Frankfurt am Main.
- DECHEMA-Fachgespräche, Umweltschutz 1992. Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung; 2. Bericht des interdisziplinären Arbeitskreises "Umweltbiotechnologie - Boden"; Ad-hoc-Arbeitsgruppe "Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung". Hrsg. Klein, Jürgen Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie, Frankfurt am Main.
- EICEMAN, G. A., DAVANI, B. & INGRAM, J. 1986. Depth profiles for hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil beneath waste disposal pits from natural gas production. *Environ. Sci. Technol.* 20,508-512.
- GAULTHER, T.D., SHAME, E.C., GUERIN, W.F., SEITZ, W.R. & GRANT, C.L. 1986. Fluorescence quenching method for determining equilibrium constants for polycyclic aromatic hydrocarbons binding to dissolved humic materials. *Environ. Sci. Technol.* 20,1162-1166.
- HOFFMANN-KAMENSKY, M. 1992. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in Atmosphäre und Böden. Kolloquium Bodentechnologie und Umweltschutz des Instituts für Ökologie, Angewandte Bodenkunde, Universität Essen.
- KÖGEL-KNABNER, I. & KNABNER, P. 1991. Einfluß von gelöstem Kohlenstoff auf die Verlagerung organischer Umweltchemikalien. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 63,119-122.
- MAGEE, B. R., LION, L. W. & LEMLEY, A. T. 1991. Transport of Dissolved Organic Macromolecules and Their Effect on the Transport of Phenanthrene in Porous Media. *Environ. Sci. Technol.* 25,323-331.
- LITZ, N. 1990. Organische Verbindungen, in: BLUME, H.-P. (Hg.): *Handbuch des Bodenschutzes (Bodenökologie und -belastung. Vorbeugende und abwehrende Schutzmaßnahmen)*, Landsberg: Ecomed Verlagsgesellschaft, 340-367.
- MEANS, J. L., WOOD, S., HASSETT, J. J. & BANWART, W. L. 1980. Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.* 14,1524-1528.
- MUELLER, J. C., CHAPMAN, P. J. & PRITCHARD, P. H. 1989. Creosote- contaminated sites. Their potential for bioremediation. *Environ. Sci. Technol.* 23,1197-1201.
- SCHEFFER, F. & SCHACHTSCHABEL, P. 1989. *Lehrbuch der Bodenkunde (13. Auflage)*. Stuttgart: Ferdinand Enke Verlag.
- TEBAAY, R. H., WELP, G. & BRÜMMER, G. W. 1991. Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden unterschiedlicher Belastung. *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* 63,157-160.

## Aktivitäten von Pilzen zum Einsatz für die Bodensanierung

Wolfgang Fritsche

Institut für Mikrobiologie der Universität Jena,  
Philosophenweg 12, D-07743 Jena

Grundlage für eine effektive mikrobiologische Bodensanierung ist die genaue Kenntnis der an diesem Prozeß beteiligten Mikroorganismen und ihrer Leistungen. Auf dieser Grundlage können die Möglichkeiten, Grenzen und Risiken der Bioremediation bewertet und neue Wege der Verfahrensentwicklung besprochen werden. Am Abbau von umweltbelastenden organischen Stoffen sind sowohl Bakterien als auch Pilze beteiligt. Während über die Abbauleistungen der Bakterien vielfältige Kenntnisse vorliegen, sind wir über das Abbaupotential der Pilze unzureichend informiert. Dabei ist zu berücksichtigen, daß unter aeroben Bedingungen den beiden Organismengruppen etwa die gleiche Bedeutung für Abbauprozesse zukommt. In Böden, die reich an organischen Verbindungen sind (z.B. Waldböden), beträgt die Biomasse der Bakterien etwa 40 kg/ha, die der Pilze 400 kg/ha (Yanagita 1990). Da die Stoffwechselaktivitäten der Pilze, bezogen auf die Biomasse etwa eine Zehnerpotenz geringer sind, ergeben sich größenordnungsmäßig gleiche Leistungen. In Ackerböden ist die Biomasse der Pilze geringer, sie liegt aber auch hier deutlich über der der Bakterien.

Unter den Bodenverunreinigungen, die eliminiert werden müssen, stehen aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe mengenmäßig an erster Stelle. Es folgen die Chlorkohlenwasserstoffe, die zwar in geringeren Mengen in die Umwelt gelangt sind, jedoch toxikologisch vielfach bedenklicher als die nichthalogenierten Verbindungen sind. Bei der Sanierung von Mineralölverunreinigungen sind beim Abbau von aliphatischen Kohlenwasserstoffen gute Erfolge zu verzeichnen, problematischer ist der Abbau der mono- und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Sie werden in den folgenden Ausführungen im Mittelpunkt stehen.

Bevor wir zum Abbau aromatischer Umweltchemikalien kommen, möchte ich einige Bemerkungen zu den aromatischen Naturstoffen machen. Lignin, ein dreidimensional strukturiertes Polymer, das irregulär aus Phenylpropanverbindungen aufgebaut ist, wird sehr langsam und nur von wenigen Organismengruppen abgebaut. Zwei ökologische Gruppen von Pilzen sind daran beteiligt, einmal die Bodenpilze und Spreuabbauer, zum anderen die Weißfäulepilze, die an abgestorbenem Holz wachsen. Die beim Ligninabbau anfallenden aromatischen Verbindungen werden nur zum geringen Teil assimiliert und mineralisiert, zum anderen werden sie nach einem unvollständigen Abbau zu Polyphenolen wie Brenzkatechin und Protocatechuat im Boden zu Humus repolymerisiert. Diese Repolymerisation, an der Mikroorganismen bzw. die von ihnen ausgeschiedenen oxidierenden Enzyme maßgeblich beteiligt sind, erfolgt schneller als die direkte Mineralisierung. Dadurch kommt es zur Humusbildung, die für die Bodenfruchtbarkeit sehr bedeutsam ist. Humus unterliegt einem sehr langsamen Turnover, die Halbwertszeiten betragen Jahrzehnte. Ein unvollständiger Abbau und eine Repolymerisation von aromatischen Verbindungen unter Einbeziehung anderer Abbauprodukte der Biomasse ist also ein natürlicher Vorgang.

#### Abbau von monoaromatischen Kohlenwasserstoffen durch saprophytische Bodenpilze.

Wir haben aus Boden des stillgelegten Teerverarbeitungswerkes Rositz (Thüringen), der großflächig mit Kohlenwasserstoffen (Aliphaten, Phenole, BTX, PAK) belastet ist, die Pilzflora untersucht und Pilze isoliert, die Phenole und weitere Monoaromaten als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen können. Es handelt sich dabei um Vertreter typischer Gattungen von Bodenpilzen, z. B. *Penicillium*, *Aspergillus*, *Fusarium*, *Alternaria*, *Mucor*. Die von Herrn Hofrichter in seinem ausgewählten Stamm aufgeklärten Abbauewege sind in Abb. 1 vereinfacht zusammengefaßt. Der Abbau erfolgt über den ortho-Weg. Der Stamm wuchs noch bei Konzentrationen von 1 g/l Phenol. Die Abbauraten liegen in der Größenordnung, wie sie von Bakterien beschrieben wurden (Hofrichter et al. 1993). Neben Phenol werden auch o- und p- Cresol, 4- Methoxyphenol und höhere Alkane als Wachstumssubstrat genutzt.

#### Cometabolismus von Chloraromaten

Halogenierte Aromaten kommen als Abfallprodukte auf ehemaligen Chemiestandorten

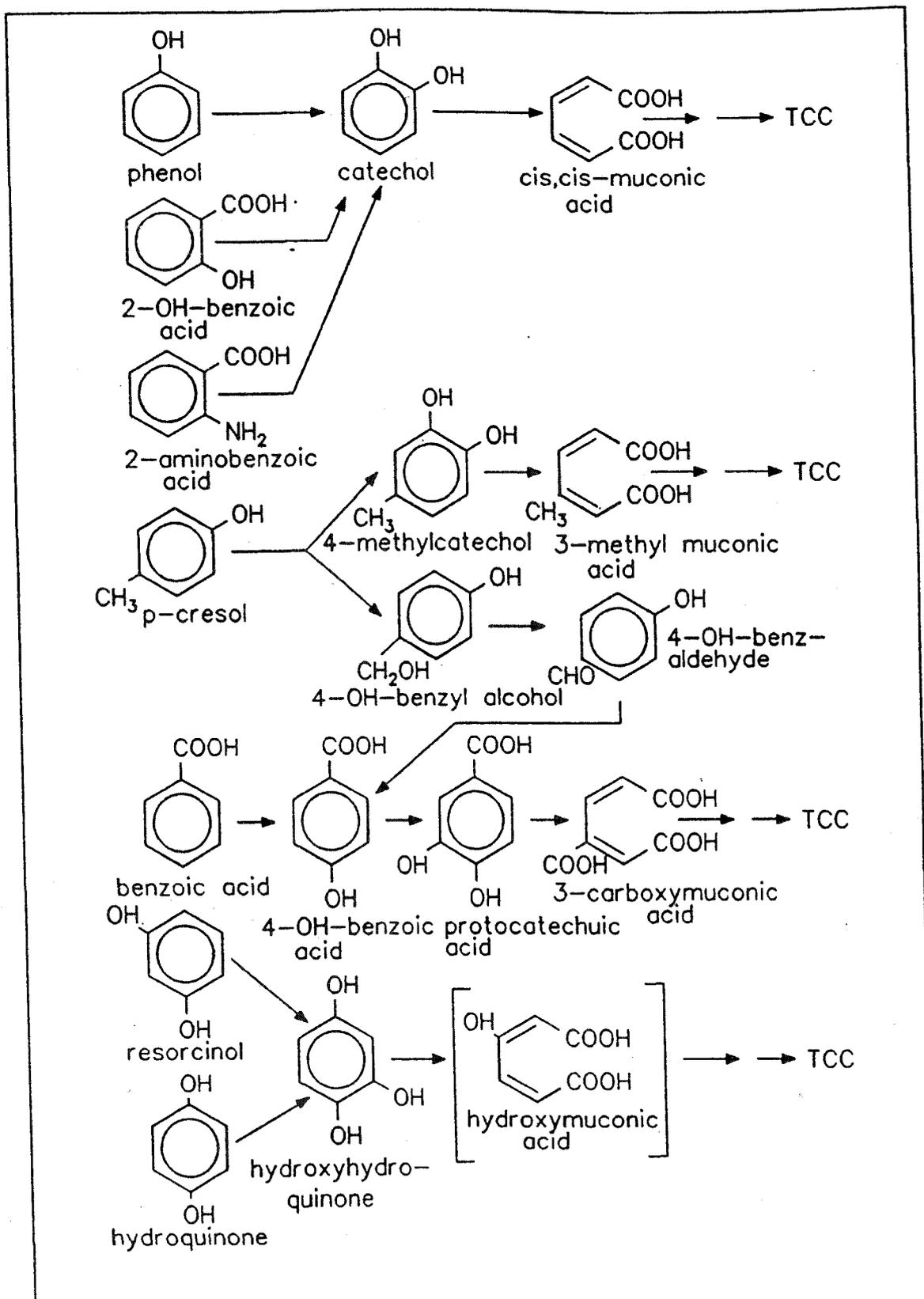


Abb. 1. Abbauwege von Phenol, p-Kresol und weiteren assimilierbaren aromatischen Verbindungen durch einen Penicillium-Stamm. Es sind nur die charakteristischen Zwischenprodukte des ortho-Abbauweges angeführt, die in den Tricarbonsäurecyclus (TCC) eingehen.

(Darstellung von M. Hofrichter)

und Deponien sowie als Abbauprodukte von Pestiziden in Böden vor. Es handelt sich vor allem um ein- und zweifach halogenierte Aromaten. Die von uns untersuchten Bodenpilze konnten diese Verbindungen nicht zum Wachstum nutzen, wohl aber cometabolisch umsetzen. Unter Cometabolismus versteht man die Transformation eines nicht zum Wachstum nutzbaren Substrates in Gegenwart eines Wachstumssubstrates. Auf diese Weise werden viele Fremdstoffe, die nicht vollständig abgebaut, d. h. mineralisiert werden, zu Derivaten umgesetzt, sodaß die Ausgangsverbindung nicht mehr nachweisbar ist. Der Cometabolismus führt zu einem unvollständigen Abbau. Das verwertbare Substrat ermöglicht das Wachstum der Mikroorganismen und die Bereitstellung von Energie und Cofaktoren für enzymatische Reaktionen. Cometabolismus ist ein in der Natur weit verbreiteter Prozeß, durch den z. B. durch phytopathogene Pilze toxische Pflanzeninhaltsstoffe entgiftet werden.

Bei der Untersuchung des Phenole verwertenden *Penicillium*-Stammes stellte Herr Hofrichter fest, daß dieser Pilz in Gegenwart von Phenol ein- und zweifach chlorierte Phenole, aber auch Mono- und Difluorphenole sowie 2,3,4-Trifluorphenol cometabolisch umsetzen kann. Eine Auswahl von Reaktionen und Metaboliten ist in Abb. 2 zusammengestellt. Die Untersuchungen mit 4-Chlorphenol ergaben, daß diese Verbindung zunächst zu 4-Chlorbrenzcatechin (4-Chlorcatechol) umgesetzt wird, das sich zeitweilig im Medium anhäuft. Etwa 30 % dieses Intermediärmetaboliten wird durch Ringspaltung und Dechlorierung zu einem Lacton, 4-Carboxy-methylenbuten-4-olid, umgesetzt, etwa 70 % des Chlorbrenzcatechins reagieren spontan durch oxidative Polymerisation zu humusähnlichen Strukturen, das Medium färbt sich braun.

Die cometabolischen Reaktionen sind auf die relativ geringe Substratspezifität einiger Enzyme zurückzuführen. Die Oxidation von Phenol zu Brenzcatechin wird durch die Phenol-Hydroxylase katalysiert. Diese pilzliche Monooxygenase besitzt ein sehr breites Substratspektrum für substituierte Phenole. Meta- und para- substituierte Phenole werden mit höherer Aktivität als ortho- Derivate umgesetzt; unter den zweifach halogenierten Derivaten bevorzugt 3,4- Dichlorphenol. Das im Abbauweg folgende Enzym, die Catechol-1,2-Dioxygenase besitzt, wie Herr Hofrichter nachwies, eine höhere Substratspezifität. Dadurch kommt es zu einem zeitweiligen Anstau der Metabolite der ersten enzymati-

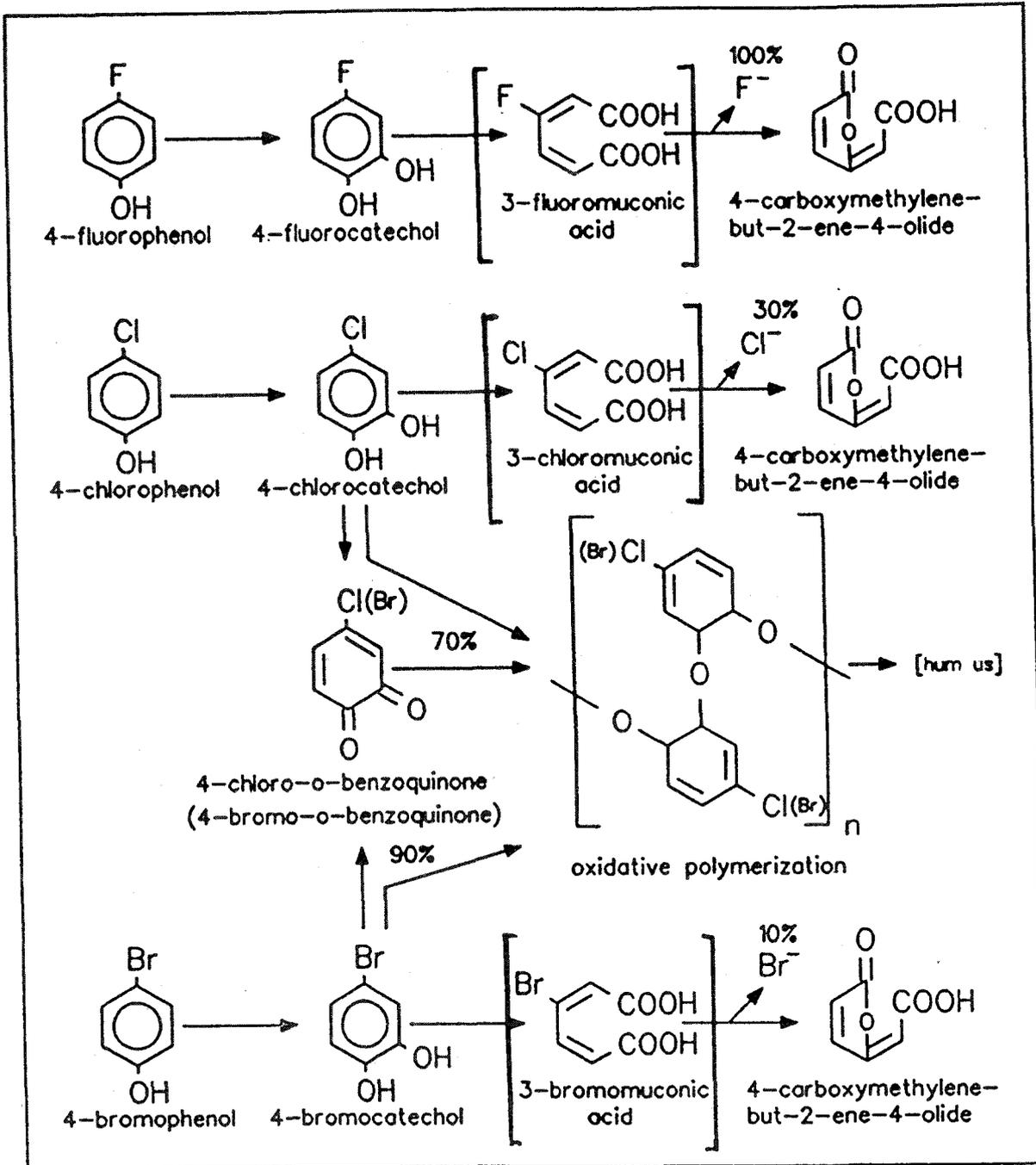


Abb. 2. Cometabolismus von Haloaromaten durch einen *Penicillium*-Stamm. Die Verbindungen werden unvollständig abgebaut, einige Zwischenprodukte unterliegen der oxidativen Polymerisation.

(Darstellung nach M. Hofrichter).

schen Reaktion. Bei den in den Versuchen vorliegenden Konzentrationen reagieren die sich anhäufenden Metabolite spontan miteinander. Die Abbauprozesse wurden auch in Böden nachgewiesen, in die der Pilz eingebracht wurde. Aus humusreichen Böden konnten geringere Substanzmengen extrahiert werden, was wir auf Adsorption und kovalente Bindung zurückführen. Für Belange der Bioremediation ist die geringe Substratspezifität der pilzlichen Abbauenzyme von Interesse.

### PAK-Metabolismus durch Weißfäulepilze

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe sind vor allem als Abprodukte der Kohlevergasung (Gaswerkgelände) und durch Verbrennungsprozesse in die Umwelt gelangt. Einige der aus vier und fünf kondensierten aromatischen Ringen bestehenden PAK (z.B. Benz-a-pyren) sind mutagen und kanzerogen. Die Eliminierung der PAK aus der Umwelt bedarf daher besonderer Berücksichtigung.

Es sind bisher keine Mikroorganismen gefunden worden, die in Reinkultur PAK mit mehr als vier Ringen vollständig abbauen können. Trotzdem liegen Informationen über einige erfolgreiche Altlastensanierungen mit PAK-belasteten Böden vor, die eine Abnahme der 16 in der EPA-Liste enthaltenen PAK von insgesamt 1600 mg/kg Boden auf Werte unter 20 mg/kg Boden beschreiben. (Henke 1991). Auch auf dieser Tagung werden erfolgreiche Sanierungsprozesse vorgestellt. Theorie und Praxis klaffen weit auseinander.

Wir haben zunächst an Bodenpilzen aus der autochthonen Mikroflora von PAK-belasteten Böden den PAK-Abbau untersucht. Von Frau Sack an einem Aspergillus-Stamm durchgeführte Versuche mit Phenanthren ergaben, daß dieser Dreiring-PAK unter cometabolischen Bedingungen zwar abnahm, aber nicht mineralisiert, sondern metabolisiert wurde. Die wesentlichen Metabolite sind in Abb. 3 zusammengefaßt. Diese Befunde stimmen mit Ergebnissen, die von der Arbeitsgruppe Cerniglia (1992) publiziert wurden, überein. Die untersuchten Bodenpilze aus den Gruppen der Phycomyceten und Deuteromyceten bilden durch Cytochrom-P450-Monooxygenasen Arenoxide, die durch Epoxid-Hydrolasen zu trans-Dihydrodiolen umgesetzt werden. Im Gegensatz dazu erfolgt der primäre PAK-Angriff bei Bakterien durch Dioxigenasen, die dabei gebildeten cis-Dihydrodiolen können

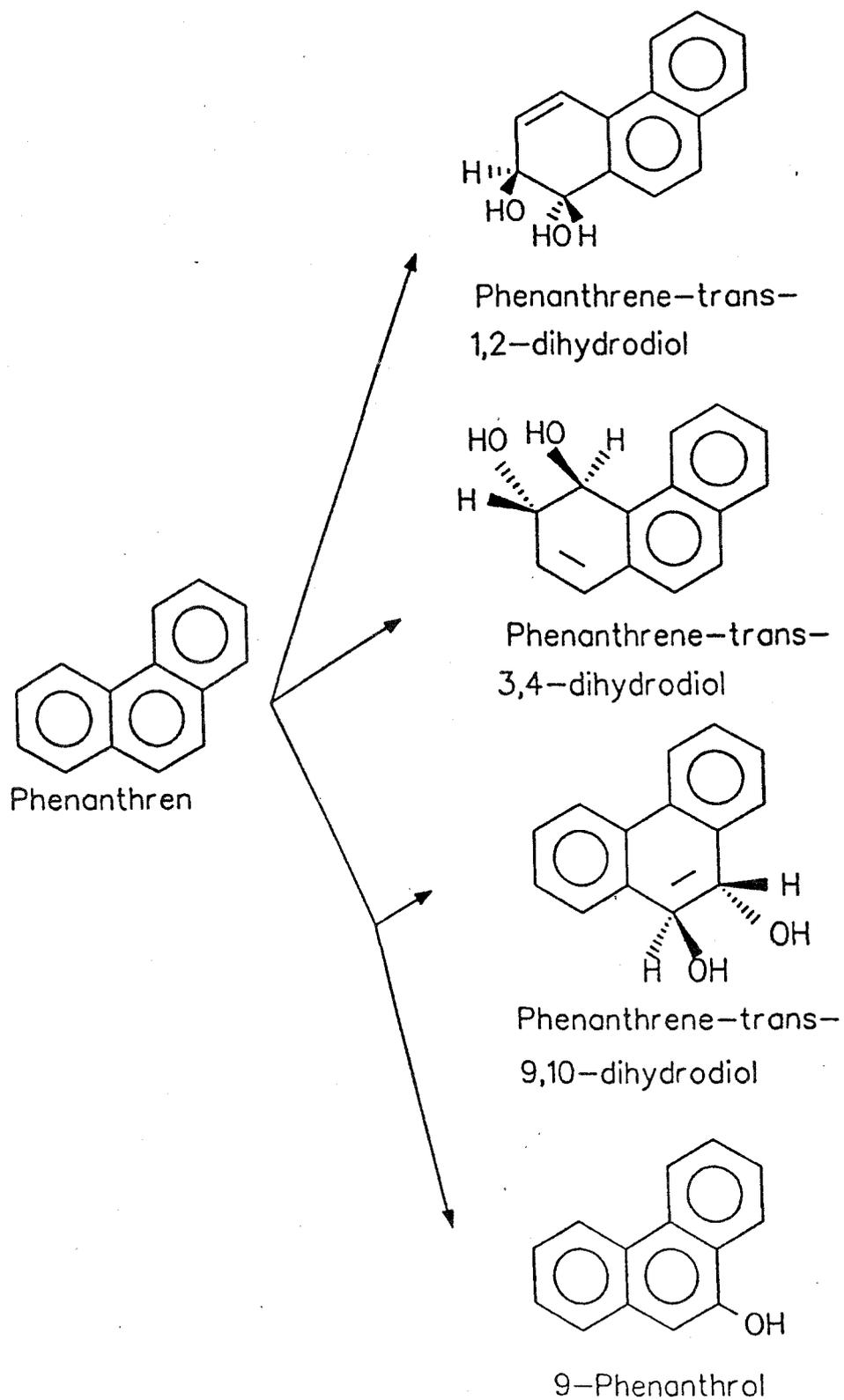


Abb. 3. Cometabolismus von Phenanthren durch einen *Aspergillus*-Stamm.

Es erfolgt ein Metabolismus zu verschiedenen trans-Diolen.

(Darstellung nach U. Sack).

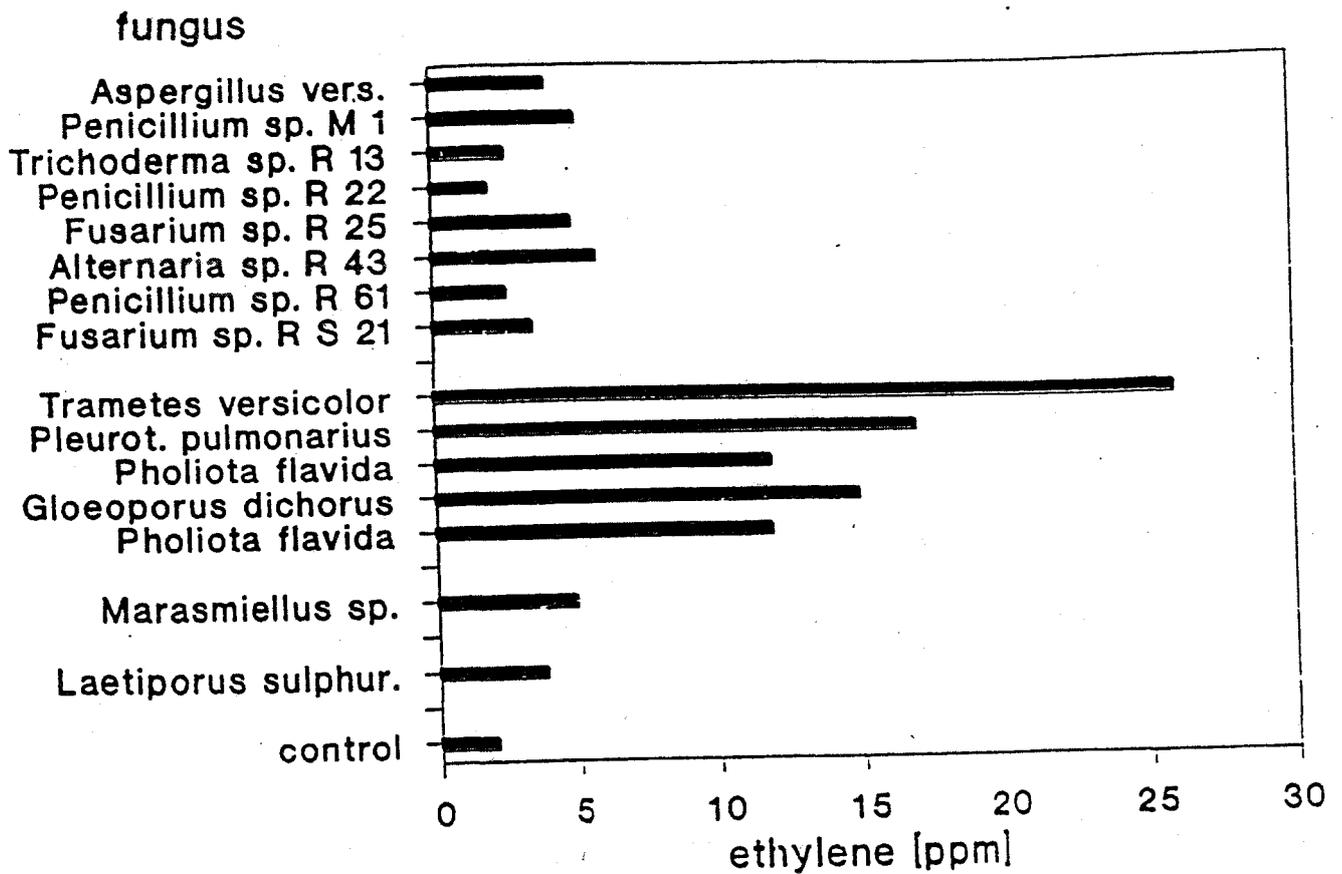


Abb. 4. Potenz zur Radikalbildung durch Bodenpilze (obere Gruppe), Weißfäulepilze (Mitte) und *Laetiporus sulphureus* (unten) als Vertreter der Braunfäulepilze. Als Methode wurde die Ethylenfreisetzung aus 2-Ketothiomethylbutyricacid (KTBA) verwendet. (Darstellung nach U. Sack).

durch Ringspaltung weiter metabolisiert und mineralisiert werden.

In den letzten Jahren haben die lignolytischen Enzyme der Weißfäulepilze große Beachtung gefunden, da diese Enzyme neben Lignin ein breites Spektrum persistenter organischer Fremdstoffe wie PAK, PCB, 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin und Pentachlorphenol angreifen können. Besondere Bedeutung kommt dabei der Ligninperoxidase zu, die durch Elektronenentzug PAK zu Chinonen oxidiert, die weiter abgebaut werden können.

Mit Hilfe radioaktiv markierter PAK wurden Mineralisierungen von 10 - 20 % beschrieben, für den Abbauweg gibt es hypothetische Vorstellungen (Hammel et al. 1986). Nach dem derzeitigen Erkenntnisstand ist die in einigen Fällen erreichte weitgehende Eliminierung von PAK aus Böden nicht deutbar.

Weißfäulepilze gehören nicht zur bodenständigen Pilzflora, sie können jedoch mit Hilfe von Lignocellulose enthaltenden Materialien wie Stroh für einige Zeit im Boden angesiedelt werden. Das trifft nur für einige Weißfäulepilze zu, z. B. den Austernseitling, *Pleurotus ostreatus*. Der vielfach für die Untersuchung des Ligninabbaus eingesetzte Pilz *Phanerochaete chrysosporium* ist schwer unter Bodenbedingungen kultivierbar. Der ligninolytische Prozeß ist cometabolischer Natur, für die Bildung von Wasserstoffperoxid als Substrat der Peroxidasereaktionen sind intrazelluläre Prozesse notwendig. Wahrscheinlich stammt das  $H_2O_2$  aus der Glucoseoxidasereaktion.

Um den PAK-Metabolismus besser verstehen zu können, untersuchte Frau Sack die Korrelationen zwischen PAK-Abnahme und extrazellulären Enzymaktivitäten an einer großen Anzahl von Pilzen verschiedener ökologischer Gruppen (Sack und Günther 1993). Als Maß für die Potenz zur Radikalbildung verwendete sie die Ethylenfreisetzung aus 2-Keto-thiomethylbutyric acid (KTBA). Die Potenz zur Radikalbildung ist bei den verschiedenen ökologischen Gruppen unterschiedlich. Die in Abb. 4 oben dargestellten Bodenpilze haben ein geringes Radikalbildungsvermögen, die darunter zusammengefaßten Weißfäulepilze ein ausgeprägtes. Diese Potenzen korrelieren mit dem Abbauvermögen für PAK. Eine Ausnahme stellt der den Braunfäulepilzen zugeordnete Schwefelporling *Laetiporus sulphureus* dar. Er besitzt ein geringes Radikalbildungsvermögen, aber eine ausgeprägte Potenz zum Abbau der von uns untersuchten Drei- und Viering-PAK wie Phenanthren, Fluoren, Fluranthen und Pyren. Außerdem tritt bei diesem Pilz nicht die bei Weißfäulepilzen verbreitete Stickstoffrepression auf, durch die es erst nach dem weitgehenden Verbrauch der Stickstoffquelle des Mediums zur Synthese der ligninolytischen Enzyme kommt.

Der Abbau der PAK durch Weißfäulepilze ist mit einer Bildung von Metaboliten verbunden, die bisher nicht von uns identifiziert wurden. Der Grad der Mineralisierung ist gering, er wird z. Z. näher untersucht.

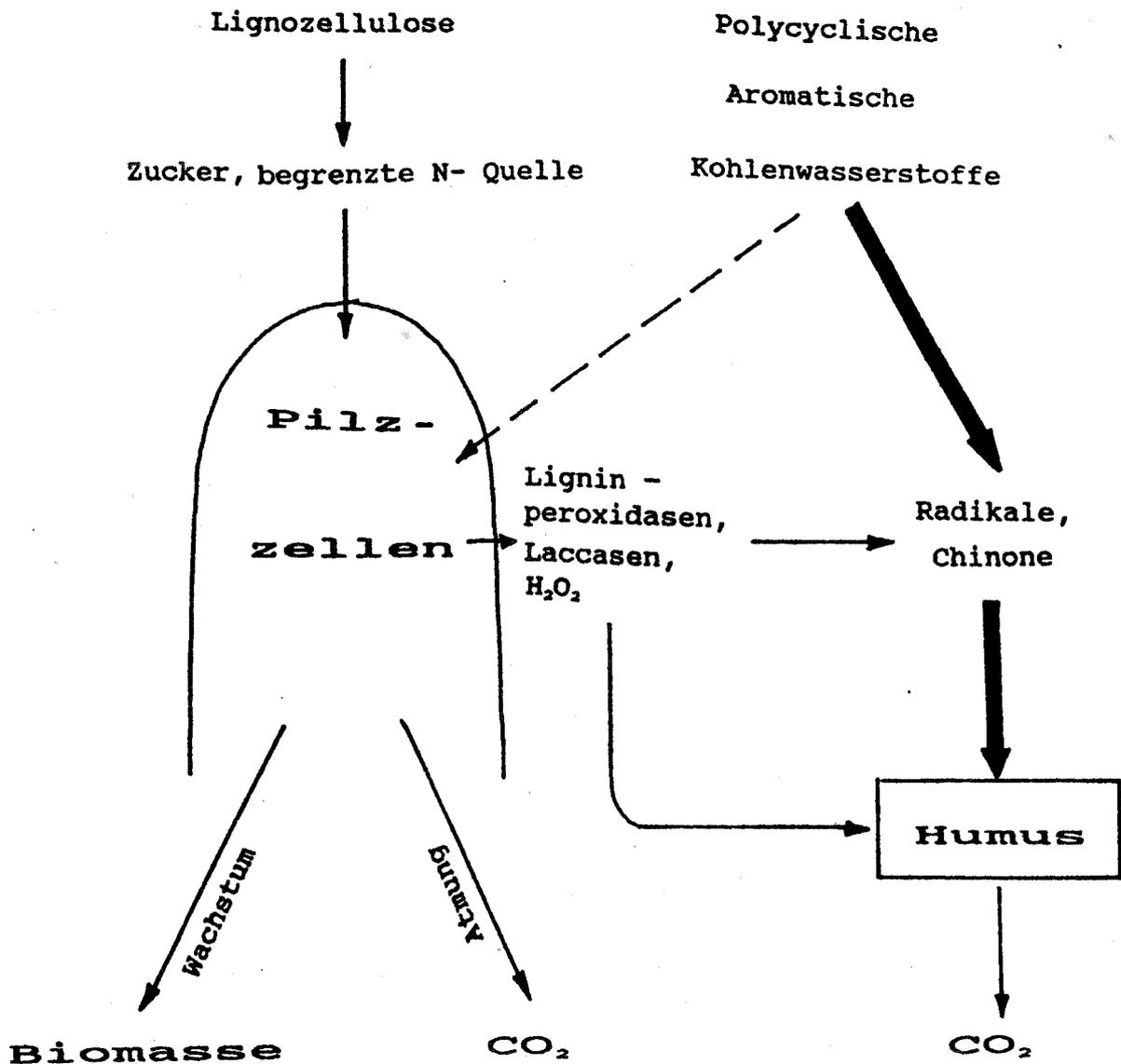


Abb. 5. Hypothetisches Schema über die extrazelluläre Oxidation und Humifizierung von PAK durch Weißfäulepilze.

Wie kann die in einigen Fällen beobachtete PAK-Sanierung von Böden gedeutet werden? Die durch das ligninolytische System gebildeten Metabolite wie Diole, Chinone und intermediär gebildete Radikale sind reaktiv und werden mit der Boden- bzw. Humusmatrix reagieren. Dec und Bollag (1990) haben das für substituierte Phenole gezeigt, sie haben auch die Beteiligung pilzlicher Enzyme nachgewiesen. Für PAK liegen Hinweise für die durch *Phanerochaete chrysosporium* geförderte Bildung von sogenannten "bound-residues" u. a. von Qiu und McFarland (1991) vor. Wir schließen uns daher der Auffassung von Mahro und Kästner (1993) an, daß die Bildung humusgebundener Rückstände maßgeblich zum Verschwinden von PAK bei Sanierungsprozessen beiträgt. Wenn es zu einer kovalenten Bindung kommt, ist eine Freisetzung des PAK-Moleküls bei Humusabbau unwahrscheinlich. In Abb. 5. ist diese Hypothese dargestellt. Der Einbau in die Humusmatrix und die Freisetzung von CO<sub>2</sub> beim Humusabbau würde auch erklären, warum biher keine Mikroorganismen isoliert werden konnten, die z. B. Benz(a)pyren mineralisieren, obwohl der Prozeß im Bodensystem erfolgen kann.

Für die Klärung der Frage, in welchem Maße die Humifizierung von PAK eine "echte" Sanierung aus human- und ökotoxikologischer Sicht darstellt, besteht Forschungsbedarf. Auch für die Bewertung natürlicher Selbstreinigungsprozesse brauchen wir diese Kenntnisse. Die Humifizierung als Eliminierungsprozeß ist auch für andere umweltbelastende Stoffe zu klären, z. B. für Trinitrotoluol und andere Komponenten von Rüstungsaltslasten. Jede Stoffgruppe bedarf der spezifischen Untersuchung.

### Zusammenfassung

- Bei natürlichen Abbauprozessen haben unter aeroben Bedingungen die Pilze eine den Bakterien vergleichbare Bedeutung.
  
- Aromatische Naturstoffe werden im Boden nur zum Teil mineralisiert, ein weiterer Teil geht in die Humusbildung ein.
  
- Monoaromatische Fremdstoffe können durch autochthone saprophytische Bodenpilze als einzige C- und Energiequelle zum Wachstum genutzt werden.

- Halogenierte monoaromatische Fremdstoffe werden cometabolisch unvollständig abgebaut und können extrazellulär oxidativ polymerisieren. Kontaminierte Böden enthalten Substanzgemische und bieten damit Bedingungen für den Cometabolismus.
- PAK mit mehr als drei kondensierten Ringen werden durch das ligninolytische System der Weißfäulepilze zu Diolen und chinoiden Verbindungen oxidiert, die mit der Humusmatrix reagieren können.
- Es wird die Hypothese aufgestellt, daß nicht halogenierte monoaromatische und polyaromatische Kohlenwasserstoffe covalent in die Humusmatrix eingebaut werden, sodaß durch Humifizierung eine Eliminierung erfolgt. Diese Hypothese bedarf der ökotoxikologischen Überprüfung.

#### Literatur

Cerniglia, C.E. (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons.

Biodegradation 3, 351 - 368.

Dec, J. and Bollag, J.-M. (1990): Detoxification of substituted phenols by oxidoreductive enzymes through polymerization reactions. Arch. Environ. Contam. Toxicol. 19, 543 - 550.

Hammel, K.E., Kalyanaraman, B., Kirk, T. K. (1986): Oxidation of polycyclic aromatic hydrocarbons and dibenzo(p)dioxins by *Phanerochaete chrysosporium* ligninase. J. Biol. Chem. 261, 16948 - 16952.

Henke, G. A. (1991): Biologische Sanierung kontaminierter Böden. BioEngineering 7, 62 - 65.

Hofrichter, M., Günther, T., Fritsche, W. (1993): Metabolism of phenol, chloro- and nitrophenols by *Penicillium* strain Bi 7/2 isolated from a contaminated soil.

Biodegradation 3, 415 - 421.

Mahro, B. und Kästner, M. (1993): Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände. *BioEngineering* 9, 50 - 58.

Sack, U. and Günther, T. (1993): Metabolism of PAH by fungi and correlation with extracellular enzymatic activities. *J. Basic Microbiol.* 33, 269 - 277.

Qiu, X. and McFarland, M.J. (1991): Bound residue formation in PAH contaminated soil composting using *Phanerochaete chrysosporium*. *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 8, 115 - 126.

Yanagita, T. (1990): *Natural microbial communities*. Japan Scientific Society Press Tokyo, Springer-Verlag Berlin.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie, Projekt Nr. 1450821, und dem Fond der Chemischen Industrie danken wir für finanzielle Zuwendungen.



## **Forschungsaktivitäten zur mikrobiologischen Bodensanierung und Umweltbiotechnologie am Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck**

Franz Schinner

Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck, Technikerstraße 25, A-6020 Innsbruck

Die Arbeitsgruppe "Angewandte Mikrobiologie" am Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck beschäftigt sich seit ca. 10 Jahren mit Fragen der Elimination von Schwermetallen und schwer abbaubaren organischen Verbindungen aus Böden, Schlämmen, Filterstäuben und Abwässern.

### *Elimination und mikrobieller Abbau schwer abbaubarer organischer Schadstoffe*

Organische Verbindungen gelangen durch Verbrennungsprozesse, Produktionsanlagen, Deponierung oder Unfälle in die Umwelt und wirken als Schadstoffe. Mikroorganismen sind in der Lage, Xenobiotika je nach Art und Struktur mehr oder weniger schnell abzubauen. Die zur Anwendung gelangenden Technologien richten sich danach, ob die Verbindungen gasförmig, gelöst oder emulgiert in Wasser oder gebunden an organische bzw. anorganische Matrices vorliegen.

Die Schwerpunkte der Arbeiten liegen in der Elimination von:

- chlorierten, fluorierten und nitrierten Kohlenwasserstoffen
- Dibenzofuran und dioxinähnlichen Verbindungen
- polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
- Benzol, Ethylbenzol, Toluol, Xylolen
- Lösungsmitteln (chlorierten Aliphaten)
- Mineralölkohlenwasserstoffen

Für zahlreiche Verbindungen konnte bereits der vollständige Abbau durch Bakterien und/oder Pilze nachgewiesen werden. Durch ein ausgedehntes Screening-Programm wurden mittels selektiver Anreicherungstechniken Bakterien aus unterschiedlichen Substraten in Rein- und Mischkultur isoliert. Die anschließende Prüfung dieser Organismen bezüglich ihrer Abbauleistungen ergab, daß für ca. 40 umweltrelevante Chemikalien (Vertreter der o.g. Schadstoff-Gruppen) eine vollständige Mineralisierung und damit Entgiftung möglich ist. Die Abbauewege für Biphenyl, Chlorbiphenyle, Dibenzofuran, halogenierte und nitrierte Benzoate und Benzole durch Bakterien wurden aufgeklärt. Darüberhinaus wurde nachgewie-

sen, daß Bakterien in Reinkultur (*Moraxella* sp.) und Mischkultur im Gemisch vorliegende Schadstoffe wie Dibenzofuran (Dioxine) und Phenanthren sowie Anthracen (PAK) parallel durch vollständigen Abbau eliminieren können.

Ein weiterer Schwerpunkt ist die Elimination von organischen Schadstoffen durch Pilze. Zahlreiche holzbesiedelnde Pilze sind in der Lage, naturfremde organische Verbindungen zu entgiften. Die hierfür verantwortlichen Katalysatoren, in der Mehrzahl Exoenzyme, sind Proteine aus der Gruppe der Phenoloxidasen (Laccasen, Peroxidasen, Tyrosinasen). Ein Enzymscreening nach Phenoloxidasen und deren Abbau- oder Biotransformationspotential wurde an 45 Pilzisolaten durchgeführt. Die Ergebnisse zeigten, daß mehrkernige Aromaten und chlorierte Phenole und Hydrochinone durch Pilzisolate sowohl metabolisch als auch cometabolisch unter Kohlenhydrat-Supplierung eliminiert werden können. Eine stöchiometrische Chloridionen-Freisetzung beim Umsatz chlorierter Aromaten belegt eine Mineralisierung und damit Entgiftung dieser Schadstoffe.

Zum Zweck der Bereitstellung von Mikroorganismen für unterschiedliche Abbauleistungen wird eine Organismenbank erstellt. Durch selektive Techniken werden Mikroorganismen aus unterschiedlichen Substraten angereichert und isoliert. Diese Organismen werden bezüglich ihrer Leistungen geprüft und katalogisiert. Das Screening-Programm umfaßt zur Zeit etwa 30 umweltrelevante Chemikalien, die sich in folgende Gruppen zusammenfassen lassen: Bipheylether-Verbindungen, Biphenyle, Chlorbiphenyle, Chlorsalicylsäuren und -benzoesäuren, chlorierte Nitro- und Aminoverbindungen, Lösungsmittel (chlorierte Aliphaten), halogenierte Benzole, gemischt halogenierter Verbindungen, organische Schwefelverbindungen.

Der praktische Einsatz schadstoffeliminierender Mikroorganismen zur Dekontamination von Produktionsabwässern, Sickerwässern und Böden ist in Vorbereitung und wird gemeinsam mit Engineeringpartnern durchgeführt. Unser Leistungsangebot an Bodensanierungsfirmen für den biotechnischen Abbau von MKW, BETX, PAK, chlorierten und nitrerten KW und dioxinartigen Verbindungen umfaßt:

- Machbarkeitsstudien
- Analytik der Schadstoffe und der Bodeneigenschaften
- Screening nach Leistungsstämmen, Stammverbesserung
- Optimierung und Entwicklung bestehender und neuer Verfahren
- Upscaling gemeinsam mit dem Industriepartner
- Begleitende Analytik
- Toxizitäts- und Hemmtests

Wir sind der Überzeugung, daß biotechnische Verfahren zur Bodensanierung aus Gründen der Wirtschaftlichkeit und Umweltverträglichkeit in Zukunft vermehrt zum Einsatz gelangen. Eine erfolgreiche und anerkannte Durchführung biotechnischer Bodensanierungen

setzt jedoch fachliche Kompetenz voraus, welche nur in Kooperation zwischen Anwendern und Forschungsinstitutionen erreicht werden kann.

### *Bioleaching von Metallen aus Schlacken, Schlämmen, Stäuben und Deponiematerialien*

Industrielle Schlacken, Schlämme, Stäube und Deponiematerialien enthalten häufig beträchtliche Mengen wertvoller Metalle, werden zur Zeit aber nur in geringem Ausmaß als Rohstoffquelle genutzt. Die Rückgewinnung von Metallen erfolgt meist mit energieintensiven und emissionsbehafteten pyrometallurgischen Verfahren. Umweltfreundliche mikrobielle Laugungsverfahren mit klassischen - acidophilen und autotrophen - Thiobacillen sind jedoch nur beschränkt anwendbar. Wegen der meist neutralen bis alkalischen Reaktion metallbelasteter Abfälle werden in unserer Arbeitsgruppe die Mechanismen der Laugung mit Hilfe heterotropher Mikroorganismen untersucht. Pilze bringen Metalle in Lösung, indem sie organische Säuren ausscheiden. Durch gezielte Manipulationen wird die Ausscheidung organischer Säuren im Laugungsmilieu gesteigert.

Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Laugung eines alkalischen Filterstaubes durch *Penicillium simplicissimum*. Die Adsorption dieses schwermetallhaltigen, puffernden Filterstaubes an die Pilzhyphen bewirkte eine verstärkte Citronensäure-ausscheidung. Die Besonderheit der Citratproduktion bei *P. simplicissimum* liegt darin, daß hohe Zinkkonzentrationen nicht hemmend wirken, Mangan nur eine geringe Rolle spielt, Citratproduktion bei höheren pH Werten stattfindet und die Unterbrechung der Citratproduktion infolge von Sauerstoffmangel reversibel ist.

Da der Filterstaub das auslösende Agens für die gesteigerte Citratproduktion war, konzentrierten wir uns anfänglich auf die Simulation der Metallgehalte und Puffereigenschaften des Filterstaubes. Es zeigte sich, daß Schwermetalle alleine nicht für den verstärkten Citratefflux verantwortlich waren. In Experimenten mit Nährlösungen, denen verschiedene Puffer anstelle von Filterstaub zugesetzt wurden (Zinkoxid, Mes, Hepes) konnten wir nachweisen, daß die puffernde Eigenschaft des Filterstaubes eine gesteigerte Citratausscheidung induzieren kann. Somit war eine kausale Verknüpfung der nachfolgend ausgeführten Vorgänge anzunehmen.

Die erhöhte Ausscheidung von Citronensäure in Gegenwart eines Puffers beruht vor allem darauf, daß der Puffer den Protonengradienten, den die Protonen-ATPase zwischen dem Zellinneren und dem umgebenden Medium aufgebaut hat, vernichtet. Weil die ausgeschiedenen Protonen neutralisiert werden, ist es nicht mehr möglich, daß - wie im Normalfall - bis zu 80% der ausgeschiedenen Protonen im Rahmen sekundärer Transportprozesse in die Zelle zurückkehren. Die wichtigste Folge dieser Tatsache ist, daß die Aktivität der elektrogeneren Protonen-ATPase zu einer Hyperpolarisierung der Plasmamembran führt. Die Zelle

muß daher eine andere Möglichkeit finden, die Hyperpolarisierung der Plasmamembran durch einen Ladungsausgleich oder durch eine Depolarisierung der Membran zu verringern. Dies geschieht in unserer Hypothese durch die Ausscheidung von Anionen organischer Säuren.

Der Ersatz von Filterstaub durch Zinkoxid mittels der "Replacement-Technik" führte zur Feststellung, daß die Ausscheidung von Citronensäure ein aktiver Transportprozeß ist und sich in Gegenwart spezifischer Inhibitoren der Protonen-ATPase (ortho-Vanadat, Miconazol) verringert. Weiters wurde festgestellt, daß ein depolarisierendes lipophiles Kation, welches das Membranpotential beeinflusst, die Citratausscheidung um 60% erhöhte. Die Stimulierung der Citratausscheidung durch dieses Kation deutet auf eine engere Verbindung zwischen ATPase-Aktivität und Citratausscheidung hin, als sie durch eine rein elektrophoretische Koppelung gegeben wäre. Pflanzenhormone, die die Protonenausscheidung stimulieren (Indolessigsäure, Indolbuttersäure, Kinetin, Zeatin, Giberellin, cAMP) zeigten weder eine stimulierende noch eine hemmende Wirkung auf die Ausscheidung von Citronensäure bei *P. simplicissimum*.

Ziele der Grundlagenforschung dieses Forschungsschwerpunktes sind die Steigerung der Ausscheidungsrate organischer Säuren in Gegenwart neutraler und alkalischer Substrate, die gezielte Steuerung eines heterotrophen Laugungsprozesses im Bioreaktor und die Anwendung der Laugung mit Pilzen an Materialien ohne Pufferwirkung.

Unabhängig von diesem Thema befassen wir uns mit der Elimination von Schwermetallen aus organischen Materialien wie Klärschlämmen, Komposten und Böden. Für die Eliminierung von Schwermetallen aus Klärschlamm werden zwei Möglichkeiten erprobt. Autotrophe, kohlenstofftolerante, neutrophile und acidophile Thiobacillus-Stämme sind in der Lage, unter pH-neutralen Bedingungen die Lösung von Metallen zu initiieren. Eine zweite Möglichkeit zeigt sich beim Einsatz Oxalsäure produzierender Pilze. Der komplexbildende Metabolit dieser Organismen ist in der Lage Schwermetalle, vor allem Eisen in Lösung zu bringen. Wir hoffen, daß uns mit Hilfe dieser bislang wenig bekannten Mikroorganismen ein Beitrag zur sinnvollen Wiederverwertung von metallhaltigen Klärschlämmen gelingen wird.

### *Biosorption und Akkumulation von Metallen aus Abwässern*

Die Belastung von Abwässern mit Schwermetallen stellt ein häufiges Problem dar. Neuere Untersuchungen zeigen, daß für die Metallwiedergewinnung in Zukunft neben konventionellen Techniken auch biotechnische Verfahren in Frage kommen. Zahlreiche Mikroorganismen reichern Metalle in oder an ihren Zellen an. Dabei wird zwischen einer Aufnahme der Metalle in die Zelle (Bioakkumulation) und einer Bindung an die Zelloberfläche oder an

Ausscheidungsprodukte von Zellen ohne die Beteiligung aktiver Stoffwechselfvorgänge (Biosorption) unterschieden. Bei der Biosorption differenziert man zwischen der Bindung an geladene Gruppen von Zellwandbausteinen, der Mikropräzipitation unlöslicher Verbindungen an der Zellwand und der Kristallisation an der Zellwand. Biosorptionsprozesse sind nicht nur an lebende Zellen gebunden, sondern erfolgen auch an ruhenden und toten Zellen. Im Hinblick auf technische Anwendungen haben die aktiven Aufnahmeprozesse (Bioakkumulation) den Vorteil der Selektivität. Hauptnachteil ist allerdings, daß die Zellen in den oft toxischen Umgebungen am Leben bleiben und auch mit Nährstoffen versorgt werden müssen. Mittels der Biosorption erzielte Metallanreicherungen sind meist wesentlich höher als durch Bioakkumulation gewonnene Anreicherungen.

Sowohl Bakterien als auch Pilze sind potente Organismen für die Anreicherung von Schwermetallen. Je nach Anforderungserfordernis können die einen oder anderen Organismen Vorteile bieten. Aus diesem Grund werden beide Organismenreiche in unsere Untersuchungen eingeschlossen. Die Grundlagenuntersuchungen dieses Forschungsschwerpunktes betreffen die Aufklärung der Zusammenhänge zwischen Metallresistenz und Metallanreicherung, sowie den Ort und die Art der Metallanreicherung. Bindungsstellen für Schwermetalle an der Zellwand von Bakterien wurden mit Hilfe einer Maskierungsmethode untersucht. Es konnte demonstriert werden, daß die an der Zellwand vorhandenen Aminogruppen vor allem bei der Bindung von Silber und Blei beteiligt sind, während Kupfer hauptsächlich an Carboxylgruppen bindet.

Anwendungsorientierte Untersuchungen befassen sich mit Screeningmethoden zum schnellen Auffinden leistungsfähiger Mikroorganismen, mit dem Einfluß verschiedener äußerer Bedingungen auf die Schwermetallanreicherung (pH-Wert, Temperatur, Metallkonzentration, Gegenwart anderer Metalle, Gegenwart von Komplexbildnern), und mit Immobilisierungstechniken. In Experimenten mit Industrieabwässern wurden stabile Zellaggregate (Pellets) von Hyphomyceten als Schwermetalladsorber in Festbettreaktoren eingesetzt. Untersuchungen zur mechanischen Stabilität dieser Pellets und zu ihrer Metallanreicherungsleistung zeigten ermutigende Ergebnisse. Die Elemente Silber und Blei wurden zu über 99% in mit Pilzpellets gefüllten Säulen zurückgehalten. Aus Galvanikabwässern konnte eine Reihe hoch chromresistenter ( $> 1000 \text{ mg/l Cr}^{3+}$  bzw. Chromat) Pilze und Bakterien isoliert werden, von denen einige bemerkenswerte Anreicherungsleistungen für das Element aufzeigen. Vor allem im niedrigen Konzentrationsbereich ( $< 100 \text{ mg/l}$ ) konnten damit die Leistungen konventioneller Ionenaustauscher deutlich überboten werden.

Nach aktuellem Wissensstand können die biotechnologischen Methoden noch nicht als Konkurrenten zu bestehenden chemisch-physikalischen Verfahren angesehen werden. Es gibt jedoch Anwendungsgebiete, in denen die konventionelle Technik in Hinsicht auf Preis,

Umweltverträglichkeit und Leistungsfähigkeit an ihre Grenzen stößt - Gebiete, in denen die hier präsentierten Prinzipien ihre Chance erhalten sollten. Zu diesen Problemstellungen zählen die Reduktion von Metallrestgehalten im Anschluß an eine konventionelle Reinigung, die spezifische (Rück)Gewinnung seltener oder teurer Elemente und die Entfernung konventionell schwer oder nicht beherrschbarer Elemente aus Wässern.

### *Bakterielle Metallresistenz*

Schwermetalle sind für nicht-resistente Mikroorganismen aus mehreren Gründen toxisch: sie konkurrenzieren mit essentiellen Nährstoffen, sie greifen spezifische chemische Gruppen an und sie können toxische Formen bilden. Schwermetallkontaminierte Ökosysteme sind durch das Vorhandensein von Bakterien gekennzeichnet, die für eines oder mehrere Metalle resistent sind. Unspezifische Resistenzmechanismen treten z.B. infolge der Komplexbildung und Bindung der Metalle durch Metaboliten auf, während eine spezifische Resistenz vor allem durch die Ausbildung spezieller oft plasmidcodierter Resistenzproteine charakterisiert ist. Eine plasmidcodierte Resistenz gegenüber einer Vielzahl von Kationen und Oxyanionen tritt bei Bakterien mit großer Häufigkeit auf. In einigen Fällen wurden die genetischen Grundlagen für die Schwermetallresistenz bereits untersucht und aufgeklärt.

An unserem Institut wurden Bakterienisolate aus mehreren kontaminierten Böden auf ihre Metallresistenz (Nickel, Chromat, Kupfer, Zink, Cadmium, Kobalt) geprüft. Es konnte ein Zusammenhang zwischen dem Metallgehalt der Bodenmaterialien und dem Ausmaß der Metallresistenzen festgestellt werden. Einige Isolate vermochten auf Minimalmedium supplementiert mit 20 mM Nickel oder 10 mM Chromat zu wachsen. Entsprechend den natürlichen Bedingungen (Kontamination mit mehreren Metallen) waren multiple Metallresistenzen zu beobachten. Isolate mit einer hohen Nickelresistenz wiesen zumeist auch eine hohe Chromat- und Zinkresistenz auf. Untersuchungen zum Zellproteinmuster, zum Gehalt an Plasmiden und zu physiologischen Eigenschaften der Bakterien ermöglichten eine Gruppierung der untersuchten Isolate. 5 Nickel-resistente Bakterien wurden näher charakterisiert; nur einer dieser Stämme wies einen konstitutiven Resistenzmechanismus auf. Es wurde eine starke Abhängigkeit der Nickelresistenz von der Temperatur sowie von der Zusammensetzung des Wachstumsmediums beobachtet.

Ein Stamm der Gattung *Arthrobacter* sp. zeigte selbst in Flüssigkultur (Minimal-medium) Wachstum bis zu einer Konzentration von 20 mM Nickel. Der Mechanismus der Nickelresistenz wurde als induziert erkannt. Der Stamm wies zusätzliche Resistenzen für Chromat (3 mM), Zink (3 mM), Kobalt (2 mM) und Cadmium (1 mM) auf und beinhaltet ein großes Plasmid von ca. 20 kB in geringer Kopienzahl. Derzeitige Untersuchungen beschäftigen

sich mit der genetischen Lokalisation der Nickelresistenz und werden in Kooperation mit einem belgischen Labor durchgeführt.

Die biotechnische Behandlung metallhaltiger Materialien erfordert häufig eine besonders hohe Resistenz der eingesetzten Organismen gegenüber toxischen Metallen. Ziel unserer Arbeiten ist die gezielte Übertragung von Metallresistenzen auf laugungs- und akkumulationsaktive Bakterien zur Verbesserung deren Leistungsfähigkeit. Der Abbau organisch belasteter Materialien durch Bakterien wird dadurch erschwert, daß diese zumeist mit Schwermetallen kontaminiert sind. Aus diesem Grund ist es sinnvoll, auch auf diese Organismen Metallresistenzen zu übertragen.



## BIOPROZESSE ZUR SANIERUNG VON BODEN UND WASSER

Ludo Diels, Sandra Van Roy, Liliane Hooyberghs, Marc Carpels

Flämisches Institut für Technologieforschung (VITO), Boeretang, 200, B-2400 Mol, Belgien

### Einführung

Nicht nur organische Xenobiotika sondern auch Schwermetalle spielen eine wichtige Rolle in der Verschmutzung von Wasser und Boden. Die wichtigsten Xenobiotika-Gruppen sind, geordnet nach ihrer Abbaubarkeit, Mineralöl, chlorierte Kohlenwasserstoffe, (chlorierte) Aromaten, Polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Polychlorobiphenyle, Dioxine und Dibenzofurane. Die meisten sind in bestimmten Konzentrationen giftig, und viele sind auch toxisch. Viele Schwermetalle hingegen sind lebensnotwendig innerhalb eines spezifischen Konzentrationsbereiches. Zu niedrige Konzentrationen führen zu einer Verminderung der metabolischen Aktivität, da diese Elemente für die Funktion bestimmter Enzyme notwendig sind. Bei hohen Konzentrationen dagegen sind alle giftig, und einige sind auch krebserregend.

In Wasserbehandlungsanlagen wie Kläranlagen mit Belebtschlamm werden manchmal diese Xenobiotika nicht abgebaut und sind die Ursache für einen hohen CSB. Die Schwermetalle werden meistens nicht ganz entfernt oder hemmen die normale Wirksamkeit einer Klärschlammanlage.

Während bei der Bodensanierung der Abbau von Mineralöl noch relativ einfach ist, gestaltet er sich um so schwieriger je komplexer die chemische Struktur bis hin zu dem hartnäckigen Dibenzofuran. Die Entfernung von Schwermetallen aus dem Boden ist schwierig; selbst geringe Konzentrationen können den Abbau organischer Xenobiotika hemmen.

Diese Beispiele weisen darauf hin, dass in speziellen Fällen der Einsatz von Reinkulturen von Mikroorganismen (natürliche isolate oder genetische manipulierte Arten) notwendig ist. Um die Überlebensfähigkeit dieser Stämme zu verbessern, ist es wichtig spezifische Bioreaktoren zu entwickeln um Wachstumbedingungen zu schaffen, die günstig sind für die neuen Organismen. Einige Beispiele für Wasser und Boden werden vorgestellt.

## Bioprozesse und Bioreaktoren

### Rückhaltung von Schwermetallen aus Böden

Für die Rückhaltung von Schwermetallen aus sandreichen Böden wird ein Siderophore-produzierender *Alcaligenes eutrophus* Stamm, CH34, der schwermetallresistent ist, eingesetzt. Die Abbildung 1 illustriert den Einsatz in der Dekontaminierung von Gartenerde. Die Erde (10%) wurde mit Nährstoffen und Bakterien in einem Schlammreaktor (CBSR = Bio Metal Sludge Reactor) gemischt. Nach einer Verweilzeit von 10 Stunden wurde die Erde in einem Auffangbecken sedimentiert, und die Bakterien wurden durch Flotation von der Wasserphase getrennt. Auf diese Weise entstanden drei Fraktionen: saubere Erde, sauberes Prozesswasser und eine Biomasse mit einer hohen Konzentration von Schwermetallen. Tabelle 1 zeigt einige Ergebnisse dieser Studien. Die Cadmiumwerte konnten von 20 ppm auf 1 ppm reduziert werden. Die biologische Aktivität der Erdmasse blieb erhalten, da keine chemische Auslaugung eingesetzt wurde [Diels et. al., 1992]. Versuche mit anderen Bakterienarten führten zu keiner weiteren Verbesserung dieser Werte. Welche Rolle Metallophore bei diesem Verfahren spielen, ist noch nicht erwiesen.

Metalle in elementarer Form konnten nicht ausgelaugt werden, wie aus dem zweiten Beispiel in Tabelle 1 ersichtlich ist. Die Bakterien spielen auch während der Sedimentierung eine bedeutende Rolle in der Flockung der Erdmassen. Es wird vermutet, dass sie durch die Bildung von Polymeren zu der hervorragenden Abtrennung von Erde und bakterieller Suspension beitragen.

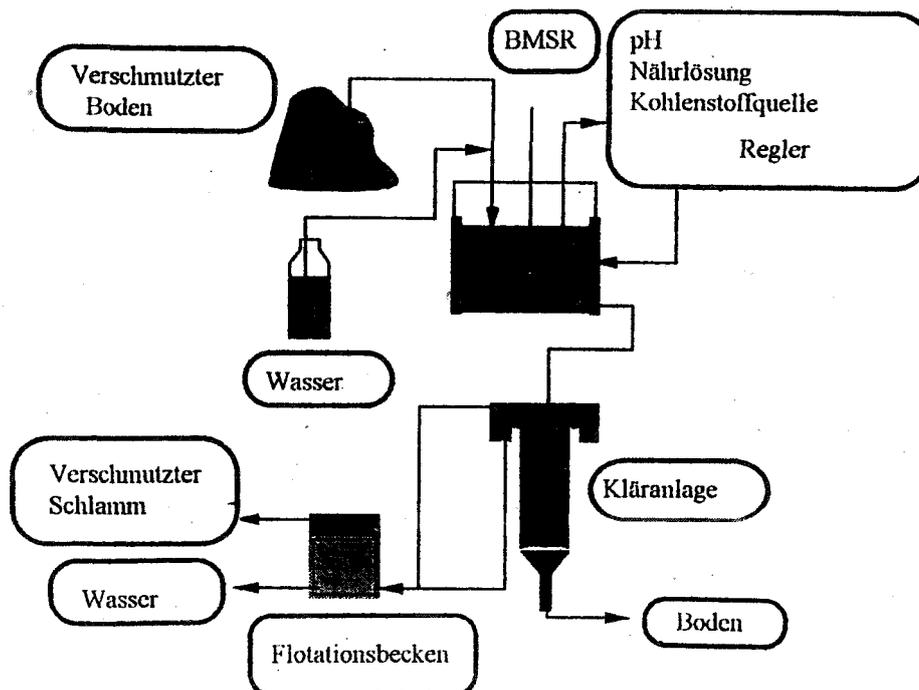


Abbildung 1: BMSR für die Rückhaltung von Schwermetallen aus sandreichen Böden

Fraktion	Zn	Cd
<b>Beispiel 1</b>		
Erde vor der Behandlung	2075	18.86
Erde nach der Behandlung	1000	1.15
Biomasse	26772	250.40
<b>Beispiel 2</b>		
Erde vor der Behandlung	881	13
Erde nach der Behandlung	563	5.7
Biomasse	4200	1334

Metallkonzentrationen sind in ppm.

**Tabelle 1 : Ergebnisse für die Rückhaltung von Schwermetallen aus Böden mit das BMSR-Verfahren**

### **Rückhaltung von Schwermetallen aus Abwasser**

Metalle sind dann am giftigsten, wenn sie in gelöster Form vorkommen. Daher ist eine mikrobielle Konzentrierung und Rückhaltung sehr wichtig. Neben Biosorptionsverfahren gibt es auch Biofällungsverfahren, wobei auf die passive Anbindung von Schwermetallen eine aktive Ausfällung oder Kristallbildung folgt.

Die Biofällung von Schwermetallen beginnt zunächst mit einer Bindung des Metalls an die Zelle, was dann auf Grund des zellulären Stoffwechsels mit Hilfe von Liganden zur Kristallbildung führt. Ein grosser Vorteil eines solches Verfahren ist das Verhältnis von Metall zu Biomasse. Für diesen Verfahren wurde *Alcaligenes eutrophus* CH34 eingesetzt. Dieser Stamm hat eine Schwermetallresistenz gegen Cd, Co, Zn, Ni, Cr, Hg, Cu, Pb und Tl [Mergeay et. al., 1985; Nies et.al. 1987]. Die Resistenz gegen Cd, Co, Zn und Ni beruht auf zwei aktiven Efflux-Systemen [Nies et al. 1989; Nies und Silver, 1989; Siddiqui et.al., 1989; Sensfuss und Schlegel, 1988]. Aufgrund dieser Aktivitäten entstehen hohe Schwermetallkonzentrationen (Übersättigung) ausserhalb der Zelle. Bedingt durch den Efflux nimmt die Zelle Protonen aus der wässrigen Lösung auf, was zu einer Erhöhung des pH-Wertes an der Zellaussenseite führt. Das Stoffwechselprodukt CO<sub>2</sub> wird zu Carbonat und Bicarbonat umgewandelt, und Metall-

Carbonat-Verbindungen kristallisieren in der Umgebung der bereits an Liganden gebundenen Metalle. Diese fungieren als Nukleationzentrum, so dass die Zellen bald von einer Kruste aus Metallkristallen umgeben sind [Diels, 1990]. Dieser Prozess wird durch das BICMER (Bacteria Immobilized Composite Membrane Reactor) Konzept gesteuert [Diels, 1993a,b). Das Prinzip beruht auf einer zusammengesetzten Membrane (Zirfon®) bestehend aus Polysulfon und  $ZrO_2$ , die zwei Flüsströme trennt. Ausserdem dient sie als Träger für die Immobilisierung von *A. eutrophus* CH34. Auf der einen Reaktorseite fliesst die Nährlösung für die Bakterien, auf der anderen Seite werden metallhaltige Abwässer zugeführt. Hier induzieren die Bakterienzellen die Kristallbildung, während sie auf der anderen Membranseite Nährstoffe erhalten. Sobald die Metallkristalle gross genug sind, werden sie von der Membran abgelöst und auf einer Säule, die mit Glasperlen gefüllt ist, aufgefangen. Die Säule lässt sich durch Säurebehandlung regenerieren ohne die Biomasse zu beeinträchtigen. Einige Ergebnisse der Schwermetallentfernung werden in Tabelle 2 dargestellt.

Schwermetall	Metallkonzentration im Eintrag	Metallkonzentration im Austrag
Cd	120 ppm	50 ppb
Cu	8 ppm	45 ppb
Zn	20 ppm	40 ppb
Ni	11 ppm	125 ppb
Pb	100 ppm	45 ppb

**Tabelle 2 : Schwermetallentfernung aus Abwasser mit einem BICMER-Reaktor**

Die Spezifität der Metallrückgewinnung kann durch Manipulation der Kohlenstoffquelle und Verweilzeit im System gezielt verbessert werden.

#### **Abbau von organischen Xenobiotika in Abwasser**

Mit dem gleichen Verfahren wie dem BICMER system konnten auch chlorierte Aromaten wie 3-Chlorobenzol in  $CO_2$ ,  $H_2O$  und Chlorid umgewandelt werden. In diesen Fall wurden der 3-Chlorobenzol abbauende *A. eutrophus* Stammen JMP134 und andere Stämme verwendet. Fünf Millimol wird abgebaut bis unter die Detektionsgrenze. Dieses Verfahren wird nun weiter geprüft für den Abbau von niedrigen Konzentrationen besonders hartnäckiger Moleküle.

### Abbau von organischen Verbindungen und Schwermetallresistenz.

Die Kombination von Schwermetallresistenz und Genen zum Abbau von organischen Schadstoffen eröffnet neue Möglichkeiten für den Abbau von organischen Xenobiotika, wenn Schwermetalle ebenfalls vorkommen.

Durch verschiedenen Konjugationsversuche konnten Mikroorganismen gezüchtet werden, die sowohl PCB, PAH, Mineralöl oder chlorierte Aromaten abbauen als auch schwermetallresistent sind. Diese neuen Organismen werden nun in Bodenbioreaktoren verwendet zum Abbau von organischen Xenobiotika bei höheren Konzentrationen von Schwermetallen. In diesen Bodenbioreaktoren werden sowohl Böden als auch Luft in einer Stufe biologisch dekontaminiert.

Der Abbau von chlorierten Biphenylen in Abwässern mit je 100 ppm Zn, Cd oder Ni wurde bereits ausgeführt [Springael et. al. 1993 a,b]

### Literaturverzeichnis

Diels L, Van Roy S., Mergeay M., Doyen W., Taghavi S., Leysen R. (1993a)

Immobilization of bacteria in composite membranes and development of tubular membrane reactors for heavy metal recuperation. In Effective Membrane Processes : New Perspectives, R. Paterson, ed., 275-293, Kl. Academic Publishers.

Diels L., Van Roy S., Taghavi S., Doyen W., Leysen R., Mergeay M. (1993b)

The use of *Alcaligenes eutrophus* immobilized in a tubular membrane reactor for heavy metal recuperation. In Biohydrometallurgical Technologies, Torma A.E., Apel M.L., Brierley C.L., editors, 133-134, The Minerals, Metals & Materials Society, Pennsylvania.

Mergeay M., Nies D., Schlegel H.G., Gerits J., Charles P., Van Gijsegem F. (1985)  
*Alcaligenes eutrophus* CH34 is a facultative chemolithotroph with plasmid-bound resistance to heavy metals. J. Bacteriol. 162,328-334.

Nies D., Mergeay M., Friedrich B., Schlegel H.G. (1987)

Cloning of plasmid genes encoding resistance to cadmium, zinc and cobalt in *Alcaligenes eutrophus* CH34. J. Bacteriol. 169,4865-4868.

Nies D.H., Nies A., Chu L., Silver S. (1989).

Expression and nucleotide sequence of a plasmid-determined divalent cation efflux system from *Alcaligenes eutrophus*. Proc. Natl. Acad. Sci. USA 86, 7351-7356.

Nies D., Silver S. (1989).

Plasmid-determined inducible efflux is responsible for resistance to cadmium, zinc and cobalt in *Alcaligenes eutrophus*. J. Bacteriol. 171, 4073-4075.

Sensfuss C., Schlegel H.G. (1988).

Plasmid pMOL28-encoded resistance to nickel is due to specific efflux. FEMS Microbiol. Lett. 55, 295-298.

Springael D., Diels L., Hooyberghs L., Kreps S., Mergeay M. (1993a).

Construction and characterization of heavy metal-resistant haloaromatic-degrading *Alcaligenes eutrophus* strains. Appl. Environm. Microbiol. 59, 334-339.

Springael D., Diels L., von Thor J., Ryngaert A., Parsons J.R., Commandeur L.C.M., Mergeay M. (1993b).

Intraspecific transfer of organic xenobiotic catabolic pathways to construct bacteria of environmental interest, adapted for organic xenobiotic degradation in presence of heavy metals. In Engineering Technology for Bioremediation of Metals. Means, J.R., Hinchee, R.E. (editors), Levis Publishers London, 114-117.

## Mikrobiologische Bodensanierung - Grundlagen und Fallbeispiele

Dr. G. A. Henke

UMWELTSCHUTZ NORD GmbH & CO., Industriepark 6, D-27767 Ganderkesee 1

### 1. Einführung

Die mikrobiologische Sanierung kontaminierter Böden ist aus dem Experimentierstadium längst heraus. Als eine echte Alternative bzw. Ergänzung zu den herkömmlichen "harten" Reinigungsverfahren bietet diese "sanfte" Sanierungsmethode überzeugende ökonomische und ökologische Vorteile. Die Einsatzpalette überstreicht mittlerweile einen großen Bereich an Schadstoffen. So können neben den "üblichen" Schäden durch Mineralölkontaminationen auch komplexere Schadstoffe durch eine biologische Behandlung eliminiert werden.

Eine biologische Sanierung kontaminierter Böden kann sowohl *on-site* (vor Ort an der jeweiligen Schadensstelle) als auch *off-site* (in speziellen stationären Bodenbehandlungsanlagen) durchgeführt werden. Beide Verfahrensweisen haben ihre spezifischen Vorteile, wobei von Fall zu Fall zu entscheiden ist, welche Methode eingesetzt wird.

Schnittstellen zu den anderen Sanierungsverfahren wie Bodenwäsche und thermische Behandlung sind durchaus gegeben und spielen bei der Sanierung von komplizierten Altlastenflächen eine zunehmende Rolle. So sind bei zwei vom BMFT im Rahmen des Förderschwerpunktes "Modellhafte Sanierung von Altlasten" unterstützten Modellstandorten mikrobiologische Verfahren mit anderen Technologien kombiniert (Tabelle 1).

Standort	Technologien	Kontamination
Berlin Haynauer Str.	Hochdruckbodenwaschen Wirbelschichtverbrennung <b>Mikrobiologie</b> Bodenluftabsaugung	PCB PCDD/PCDF Mineralölkohlenwasserstoffe BTX-Aromaten CKW, FCKW
Saarbrücken Burbacher Hütte	Hochtemperaturverbrennung <b>Mikrobiologie</b> Bodenwaschen	Benzol, Toluol Phenole Schwermetalle: Pb, Cd, Zn, Hg Cyanide Sulfide

Tabelle 1: BMFT-Modellstandorte mit mikrobiologischen Verfahren

Abbildung 1 verdeutlicht, inwieweit mögliche Kontakte zu den extraktiven und thermischen Verfahren bestehen.

### Schnittstellen der Mikrobiologie zu anderen Sanierungsverfahren

#### Extraktion

Biologische Reinigung des  
kontaminierten Waschwassers

Biologische Reinigung der anfallenden  
Feinkornfraktion

Biologische Reinigung nicht extraktiv  
entfernbarer organischer Stoffe

#### Thermische Verfahren

Rekultivierung des biologisch toten  
Bodens

- durch Zugabe einer geeigneten  
Bodenflora und -fauna

- durch Zugabe von  
biologisch gereinigtem Boden

*Abbildung 1: Zusammenhang zwischen den Sanierungsverfahren*

Die ökologische Bedeutung der Bodenreinigung durch Mikroorganismen liegt zum einen darin, daß die Schadstoffe als solche tatsächlich beseitigt und nicht nur verlagert werden. Zum anderen ist durch die hohe Qualität des Endproduktes, ein hochwertiges, biologisch aktives Bodenmaterial, eine gute Eignung sowohl zur Wiederverwendung in Landwirtschaft und Gartenbau als auch zur Deponieabdeckung, als Lärmschutzwand oder zur Bodenverfüllung gegeben. Deshalb ist diese Art der Schadstoffeliminierung eine echte Wertstoffrückführung im Sinne einer umweltbewußten, ressourcenschonenden Wirtschaftsweise.

## 2. Voraussetzungen für einen biologischen Schadstoffabbau

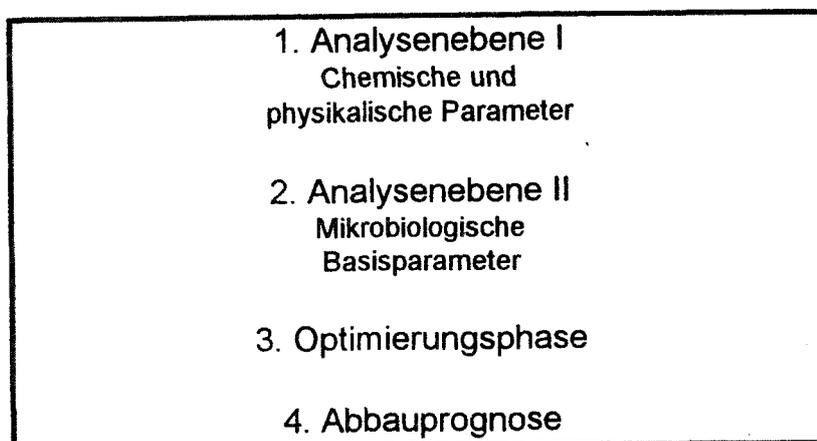
Neben dem Vorhandensein von Mikroorganismen, die über entsprechende Stoffwechsellipotentialen verfügen, müssen im Boden geeignete Milieubedingungen herrschen, damit der Schadstoffumsatz schnell und vollständig erfolgt. Wesentliche Faktoren, die den biologischen Abbau beeinflussen, sind:

- |                           |                 |
|---------------------------|-----------------|
| - Schadstoffkonzentration | - Sauerstoff    |
| - Schadstoffart           | - Wasser        |
| - Hemmstoffe              | - Bodenstruktur |
| - Nährstoffe              | - Temperatur.   |

Die mikrobiologische Bodenreinigung ist darauf ausgelegt, alle erwähnten Parameter während des gesamten Behandlungszeitraumes im Optimum zu halten. Um dieses

zu gewährleisten, muß eine gründliche Voruntersuchung jedes angelieferten Bodens durch die biologisch-chemischen Labors vorgenommen werden (Abb. 2).

### **Biotest- und Optimierungsschema**



*Abbildung 2: Übersicht über die obligatorische Eingangsuntersuchung*

Zunächst wird der Boden auf die Gehalte an Schadstoffen und Nährstoffen sowie die Bodenstruktur analysiert. Danach wird das enzymatische Umsatzpotential, die aktuelle mikrobielle Aktivität und die Besiedlung mit Mikroorganismen in einer mikrobiologischen Diagnose erfaßt. Auf der Basis dieser Daten werden gezielte Optimierungsansätze durchgeführt, aus denen die optimalen Bedingungen für den Abbau hervorgehen. Parallel dazu werden schadstoffadaptierte Mikroorganismen, die sich in vielen verschiedenen Gruppen von Bakterien und Pilzen finden, aus den Böden angereichert, isoliert, auf ihre Eigenschaften untersucht und gegebenenfalls bei der Optimierung eingesetzt.

### **3. Bodenbearbeitung**

Der sortierte und klassifizierte Boden wird einer umfangreichen Bodenvorbereitung unterzogen. Diese beinhaltet das Brechen großer Steine und Betonstücke, die Zugabe organischer Substrate zur Verbesserung der Bodenstruktur, die Beimischung mineralischer Nährstoffe und Spurenelemente zur Versorgung der Bodenmikroorganismen, die Anreicherung des Bodens mit adaptierten Bakterien und Pilzen sowie das massive Einbringen von Sauerstoff.

Als organische Substrate werden Borke, Stroh und Baumschnitt verwendet. Diese Zuschlagsstoffe auf rein natürlicher Basis werden entsprechend der Bodenzusammensetzung und dem Gehalt an Bodenschadstoffen ausgewählt.

Mineralstoffe und Spurenelemente dienen der Ergänzung und dem Ausgleich der Nährstoffverhältnisse im Boden, wobei ausgewogene Gehalte von Stickstoff und Phosphat im Hinblick auf den Kohlenwasserstoffabbau besonders wichtig sind.

Durch den Einsatz von Spezialmaschinen wird eine optimale Durchmischung und Homogenisierung aller Bodenbestandteile und Zusätze erreicht und dadurch die Voraussetzung für einen vollständigen und schnellen Schadstoffabbau geschaffen. Gleichzeitig werden durch diesen Egalisierungsprozeß die Spitzenwerte der Schadstoffbelastung im Boden reduziert. Damit werden die Ausgangskonzentrationen in allen Bodenbereichen soweit herabgesetzt, daß ein gleichmäßiger mikrobiologischer Abbau sofort einsetzen kann.

Der biologische Schadstoffabbau erfolgt schließlich in einem dynamischen Fermentationsprozess, in dem alle Parameter wie Temperatur, Sauerstoffgehalt, Nährstoffversorgung und Mikroorganismenbesatz im Optimum gehalten werden.

#### 4. Qualitätsüberprüfung des gereinigten Bodens

Der gereinigte Boden wird erneut einer sorgfältigen chemischen und biologischen Prüfung unterzogen. Außer dem Nachweis der Schadstofffreiheit des Bodens wird eine große Palette an weiteren Qualitätsmerkmalen untersucht (Tabelle 2).

<ul style="list-style-type: none"> <li>- Körnung</li> <li>- Humusgehalt</li> <li>- Wasserspeichervermögen</li> <li>- Bodenleben</li> </ul>	<p>aber auch</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Pflanzenverträglichkeit</li> <li>- Unkrautfreiheit und</li> <li>- hygienische Unbedenklichkeit</li> </ul>
--	---

*Tabelle 2: Qualitätsmerkmale für gereinigten Boden*

Die Resultate sind wichtige Voraussetzungen für eine sinnvolle Wiederverwertung des gereinigten Bodens. Zusätzlich werden begleitende Toxizitätstests mit z. B. Leuchtbakterien durchgeführt.

Der gesamte Prozeß von der Annahme bis zum Abtransport des gereinigten Bodens wird ständig durch die biologisch-chemischen Labors überwacht und gesteuert. Damit ist gewährleistet, daß keine gefährlichen Reststoffe im Boden verbleiben und die vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten werden.

## 5. Rekultivierung von dekontaminierten Böden

Weitergehende biologische Behandlungsmöglichkeiten ergeben sich aus den schon erwähnten Rekultivierungsmaßnahmen auf den jeweiligen Betriebsgeländen. In einer 30-40 cm mächtigen Schicht wird das gereinigte Erdreich auf den entstandenen Brachflächen ausgebracht, wo er als neuer "Mutterboden" verwendet wird. Der neue Boden weist eine höhere biologische Aktivität und einen erhöhten Humusgehalt im Vergleich zu den verarmten Industriebrachen auf.

Aufgrund einer bodengerechten Bepflanzung und einer ausgewogenen Düngung können die vorhandenen Mikroorganismen weiterhin Kohlenwasserstoffprodukte abbauen. So konnte eine Restkonzentration von 285 mg/kg TS auf unter 100 mg/kg TS minimiert werden. Einzelne Werte lagen sogar unter 30 mg/kg TS.

Hier zeigt sich deutlich, daß nach erfolgreichem Abschluß einer biologisch-technischen Sanierung der Schadstoffabbau noch nicht am Ende ist. Durch die Wiederherstellung der ökologischen Funktionen des Bodens kann sowohl die Bodenfruchtbarkeit gesteigert werden als auch der Abbau von Restkonzentrationen erneut aktiviert werden. Dieser Abbau ist möglich bis hin zu einem Bereich, der dem natürlicher Bodengehalte entspricht.

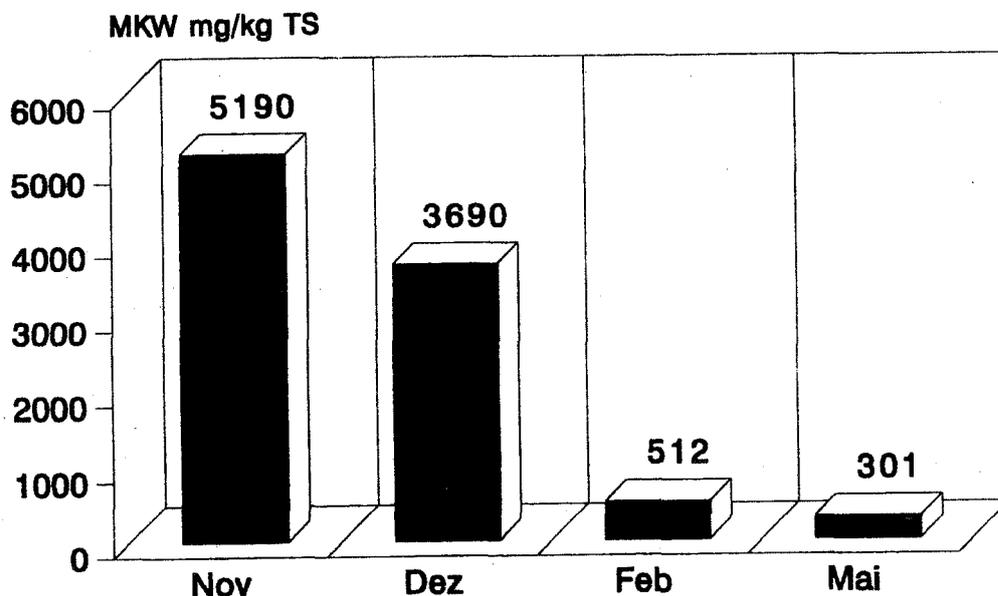
## 6. Fallbeispiele

### 6.1 Mineralölkohlenwasserstoffe I

*On-site*-Sanierung eines Tanklagers (Abb. 3)

In einem über 3000m<sup>3</sup> großen Tanklager in Saalfelden/Österreich wurden über mehrere Jahrzehnte Benzin, Diesel und Heizöl umgeschlagen. Durch Leckagen, vor allem infolge von Korrosion der Anlagen sowie beim Be- und Entladen reicherten sich die Schadstoffe im Erdreich an. Bei Sondierungen auf dem Gelände wurde eine vertikale Kontaminationsausbreitung bis ca. 12 m unter Geländeoberkante ermittelt. Analysen von Bodenproben ergaben einen Gehalt von max. 14.100 mg/kg an Kohlenwasserstoffen. Da die Verunreinigung bis zum Grundwasser gedrungen war, mußte für den Aushub der Bodenmassen eine Grundwasserabsenkung vorgenommen werden.

## Mikrobiologische Bodensanierung Altlast: Tanklager Bodenmenge: 110.000 Tonnen



UMWELTSCHUTZ NORD

Abbildung 3: Sanierung eines Tanklagers

Die anfänglichen Schätzungen gingen von ca. 20.000 Tonnen kontaminiertem Boden aus. Im Zuge der Aushubarbeiten stellte sich jedoch heraus, daß der Kontami-

nationsherd erheblich umfangreicher war. Insgesamt wurden ca. 110.000 Tonnen Boden mikrobiologisch behandelt. Die Gesamtlänge der Großraumzelle, in denen das Erdreich saniert wurde, betrug über 1200 m.

Die im firmeneigenen Labor durchgeführten Biotests prognostizierten eine voraussichtliche Abbauphase von ca. 6-8 Monaten, die auch in der Praxis bestätigt werden konnte. Das gesamte Bodenmaterial wurde nach der Sanierung zur Wiederverfüllung der Baugrube verwendet.

## 6.2 Mineralölkohlenwasserstoffe II

### Off-site-Sanierung in der Bodenreinigungsanlage Arnoldstein

Seit Betriebsbeginn im März 1993 nimmt die biologische Bodenreinigungsanlage Arnoldstein der ALTEC Alpine Umwelttechnik Ges.m.b.H. kontaminierte Böden an und saniert diese nach dem TERRAFERM®-Verfahren. Die wichtigsten Daten dieser Anlage sind in Tabelle 3 aufgeführt.

<b>Bezeichnung</b>	Bodenreinigungsanlage Arnoldstein
<b>Betreiber</b>	ALTEC Alpine Umwelttechnik Ges.m.b.H.
<b>Adresse</b>	Industriepark/Euronova A-9601 Arnoldstein Telefon/Fax: 04255/2728
<b>Behandler-Nummer</b>	47 97 32
<b>Erzeuger-Nummer</b>	47 97 12
<b>Abfallschlüssel-Nummern</b>	31 423 ölverunreinigte Böden 31 424 sonst. verunreinigte Böden
<b>Genehmigungsbehörde</b>	Kärntener Landesregierung
<b>Behandlungskapazität</b>	15.000 Tonnen pro Jahr
<b>eingesetztes Verfahren</b>	TERRAFERM®
<b>Anlieferung</b>	Lastkraftwagen, Eisenbahn
<b>Einzugsgebiet</b>	unbegrenzt
<b>Sanierungszielwerte</b>	< 500 mg/kg im Boden < 0,1 mg/l im Eluat

Tabelle 3: Daten der Bodenreinigungsanlage Arnoldstein

Bislang sind weit über 9.000 Tonnen an kontaminiertem Boden in die Anlage übernommen worden. Die Chargen liegen im Bereich zwischen ca. 10 bis über 1.000 Tonnen. Ein Beispiel soll verdeutlichen, daß die angelieferten Böden typischerweise aus Tankstellenschäden stammen (Abb. 4).

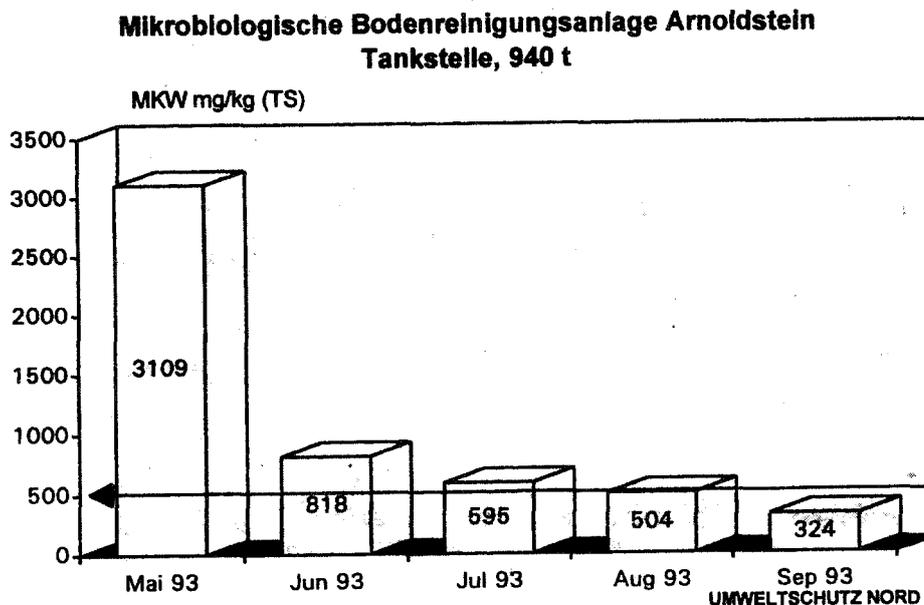


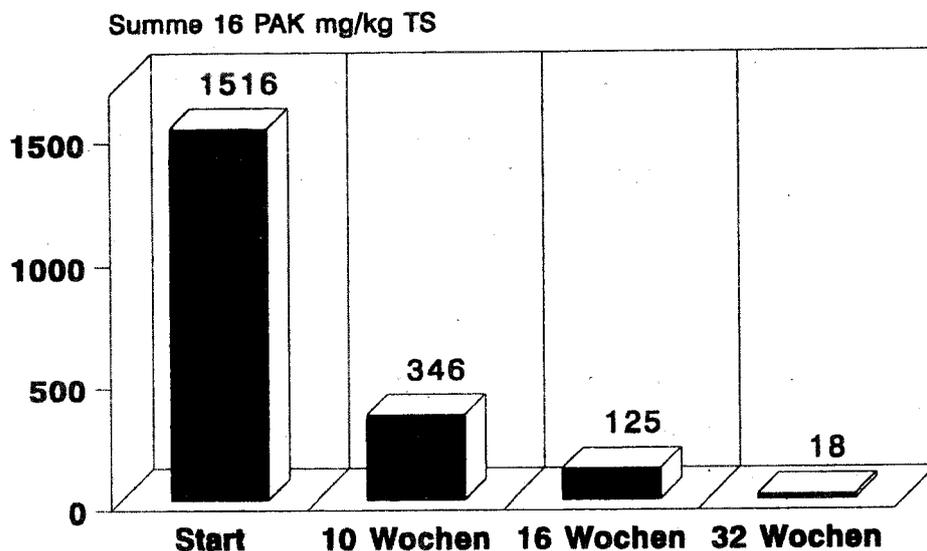
Abbildung 4: Tankstellenschaden

### 6.3 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Sanierung eines ehemaligen Gaswerksgeländes (Abb. 5 und 6)

Auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerks in Bremen fand man Kontaminationen an PAK bis zu 20.000 mg/kg TS. Die zu sanierende Bodenmenge wurde mit etwa 24.000 Tonnen veranschlagt. Bedingt durch die große Inhomogenität bezüglich des Bodenprofils und der Bodenart kam eine biologische in-situ-Sanierung nicht in Betracht. Es wurde daher als Kombination eine in-situ-Bodenwäsche zusammen mit einer chemisch-physikalischen Wasserbehandlung sowie einer nachgeschalteten mikrobiellen Dekontamination des entstandenen Schlammes gewählt. Die biologischen Abbauerfolge der PAK-Verunreinigung werden im folgenden dokumentiert.

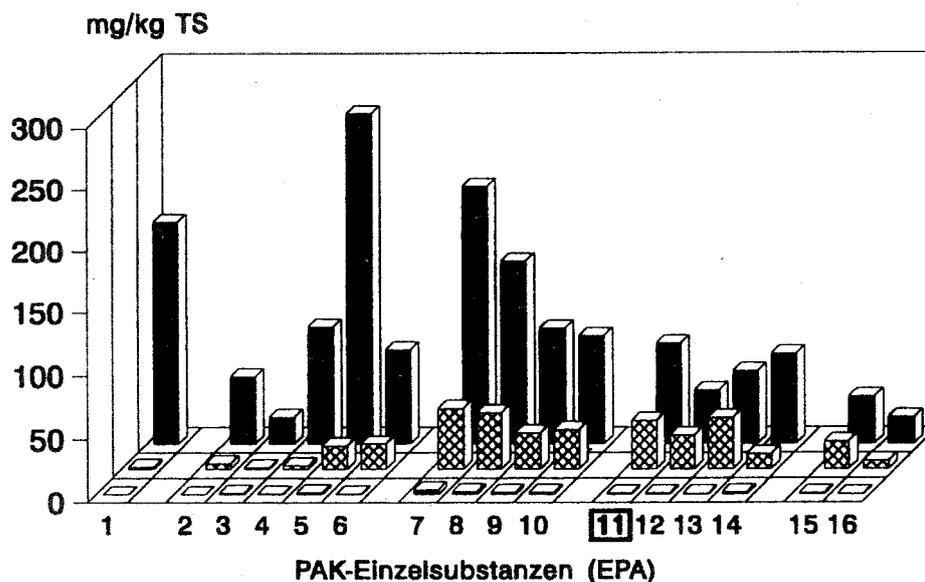
## Mikrobiologische Bodensanierung Altlast: PAK, 3814 t ehemaliges Gaswerkgelände



UMWELTSCHUTZ NORD

Abbildung 5: Mikrobieller Abbau von Teerölen (gesamt)

## Mikrobiologische Bodensanierung Altlast: PAK, 3814 t ehem. Gaswerkgelände



UMWELTSCHUTZ NORD

Abbildung 6: Mikrobieller Abbau von Teerölen (Spektrum)

Als Produkt aus der Bodenwäsche und der Wasserreinigung fielen 3814 Tonnen Schlamm an, der nach Dekantierung und Trocknung in dem stationären Bodenbehandlungszentrum von UMWELTSCHUTZ NORD BREMEN in Form von 1,50 m hohen Bio-Beeten angelegt wurde. Der Boden wurde in regelmäßigen Abständen von ca. 6 Wochen gewendet.

Das Sanierungsziel war seitens der Behörden auf einen Gesamt-PAK-Gehalt von kleiner 20 mg/kg TS festgelegt worden. Dieser Grenzwert wurde schon nach 32 Wochen unterschritten, wobei der prozentuale Abbau ca. 98% betrug. Eine Abhängigkeit der Abbaugeschwindigkeit von der Anzahl der aromatischen Ringe war nicht festzustellen (Abb. 6).

Anhand verschiedener Prüfungen auf Keimungsfähigkeit und Pflanzenverträglichkeit sowie Toxizitätstests mit Leuchtbakterien konnte die Unbedenklichkeit des gereinigten Bodens nachgewiesen werden. Der behördlich freigegebene Boden wurde zu Rekultivierungszwecken eingesetzt.

# Bodensanierung mit Weißfäulepilzen

Michael Röckelein  
Preussag Noell Wassertechnik GmbH  
D- 64293 Darmstadt, Pallaswiesenstr. 182

## 1 Einleitung

Kontaminierte Böden können mit biologischen Sanierungstechniken kostengünstig gereinigt werden. **PREUSSAG NOELL WASSERTECHNIK GmbH** hat biologische Verfahren zur Dekontamination mit aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen belasteten Böden entwickelt und großtechnisch umgesetzt.

Das sogenannte Weißfäulepilzverfahren eignet sich besonders zur Dekontamination aromatischer Verbindungen, wie z. B. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe PAK, Polychlorierte Biphenyle PCB und Trinitrotoluol TNT. Das zu einem großen Teil aus Benzolderivaten - also aromatischen Verbindungen - bestehende Lignin, kann i.w. durch spezialisierte Pilze abgebaut werden. Da geschlagenes Holz nach dem Befall von Pilzen - durch die kaum abgebaute Cellulose - aufhellt, werden diese Pilze auch Weißfäulepilze genannt.

## 2 Laborversuche

Da Weißfäulepilze im Boden nicht wachsen können, werden ligninhaltige Substrate mit Pilzbrut beimpft. Für die Feasibility-Studie wird die kontaminierte Bodenprobe mit 10 - 20 Gew% Pilzsubstrat vermischt und in 120 l große Bioreaktoren gefüllt. Die Abbauprobe erfolgt unter kontrollierten Bedingungen über eine Dauer von ca. 12 Wochen.

Im Rahmen von Vorversuchen für die Freie und Hansestadt Hamburg konnten die Gehalte an PAK einer repräsentativen sandigen Bodenprobe eines ehemaligen teerölverarbeitenden Betriebes von 1800 mg/Kg TS auf 12,8 mg/Kg TS (PAK nach EPA) gesenkt werden (Tabelle 1).

Wie Laboruntersuchungen zeigten, kann der Weißfäulepilz aber auch stark lößhaltige Böden mit seinem Mycel besiedeln: Bei einem Schluffanteil von nahezu 90% sank der PAK-Anteil trotz des hohen Feinkornanteils in 12 Wochen von 8000mg/Kg TS auf fast 900 mg/Kg TS (Tabelle 2).

### 3 Verfahrensbeschreibung

Das mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verunreinigte Erdreich wird unter Beachtung des Emissionsschutzes ausgekoffert, gesiebt, gebrochen und in einer Mischanlage mit dem Pilzsubstrat gemischt.

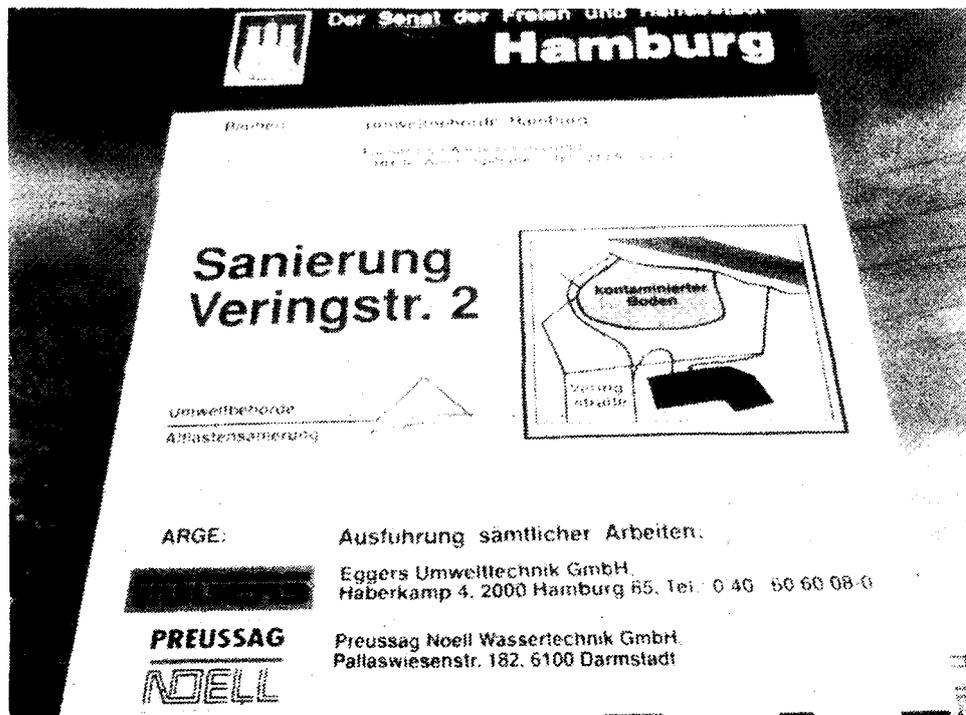
Das so aufbereitete Erdreich wird auf einer Basisabdichtung zu einer Tafelmiete aufgeschüttet und mit Rindenmulch oder Kompost abgedeckt. Um die Infiltration von Niederschlägen zu vermeiden, werden die Mieten mit Folientunneln überdacht. Die Belüftung der Tafelmieten erfolgt über ein auf der Basisabdichtung verlegtes Saugsystem. Evtl. in dem Abluftstrom befindliche Schadstoffe können durch die nachgeschalteten Aktivkohlefilter entfernt werden.

### 4 Ausführungsbeispiel

Am 11. Juli 1991 wurde die A R G E

Eggers Umwelttechnik - Preussag Noell Wassertechnik

von der Freien und Hansestadt Hamburg mit der Sanierung des Grundstücks Veringstraße 2 in Hamburg/Wilhelmsburg beauftragt ( Bild 1-15).



**Bild 1:** Sanierung des Untergrundes eines ehemaligen teerölverarbeitenden Betriebes in Hamburg-Wilhelmsburg.

Tabelle 1

Biologischer Abbau von PAK in einer repräsentativen Bodenprobe eines teerölverarbeitenden Betriebes in Hamburg  
 Konzentration in mg/Kg Boden in TS - Laborversuch  
 n.n. nicht nachweisbar

Bodenprobe	PAK- Konzentration im Ausgangsboden	PAK- Konzentration nach 5 Wochen	PAK- Konzentration nach 15 Wochen	PAK- Konzentration nach 26 Wochen
Naphthalin	n.n.	n.n.	1,7	n.n.
Acenaphthen	03	22	< 1,3	1,8
Fluoren	186	24	6,7	1,5
Phenanthren	906	12	< 0,7	0,76
Anthracen	99	8,9	5,3	3
Fluoranthren	238	199	87	3,4
Pyren	196	125	62	0,94
Benzo(a)anthracen	50	28	19	0,6
Chrysen	27	20	16	0,3
Benzo(b)fluoranthren	16	11	12	0,2
Benzo(k)fluoranthren	12	6,9	5,8	0,34
Benzo(a)pyren	n.n.	7,9	6,0	n.n.
Dibenzo(a,h)anthracen	n.n.	n.n.	3,6	n.n.
Benzo(g,h,i)perylene	n.n.	n.n.	14,8	n.n.
Indeno(1,2,3cd)pyren	n.n.	n.n.	4,4	n.n.
<b>Summe</b>	<b>1.833</b>	<b>464,7</b>	<b>244,3</b>	<b>12,8</b>

Tabelle 2

Biologischer Abbau von PAK in einer stark lößlehmhaltigen Bodenprobe  
 Konzentration in mg/Kg Boden in TS - Laborversuch  
 n.n. = nicht nachweisbar

Bodenprobe	PAK- Konzentration im Ausgangsboden	PAK- Konzentration nach 8 Wochen	PAK- Konzentration nach 12 Wochen
Naphthalin	7.355	3.253	671
Acenaphthen	198	68	30
Fluoren	240	95	72
Phenanthren	255	116	48
Anthracen	42	21	19
Fluoranthren	65	55	41
Pyren	23	33	11
Benzo(a)anthracen	12	8,9	12
Chrysen	9,5	7,6	10
Benzo(b)fluoranthren	8	6,1	6,1
Benzo(k)fluoranthren	3,3	2,1	1,7
Benzo(a)pyren	6,1	4,0	2,3
Dibenzo(a,h,)anthracen	<1,4	<1,4	n.n.
Benzo(g,h,i)perylen	8,2	3,0	n.n.
Indeno(1,2,5cd)pyren	<14	4,4	n.n.
<b>Summe PAK</b>	<b>8.225</b>	<b>3.677</b>	<b>924,1</b>



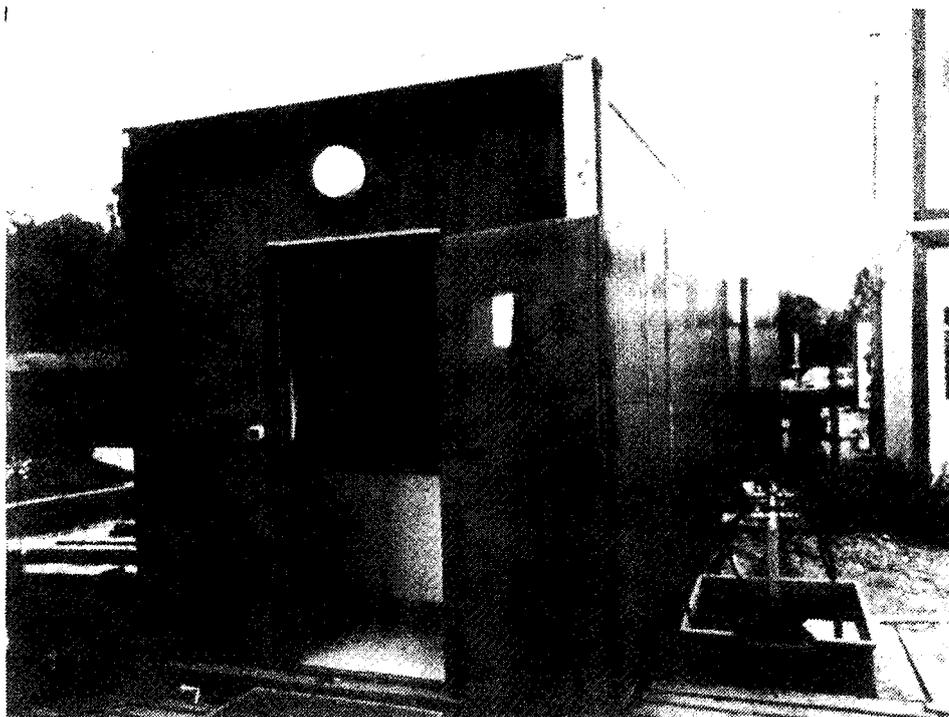
**Bild 2:** Sicherung des am Ernst-August-Kanal gelegenen Sanierungsgeländes.



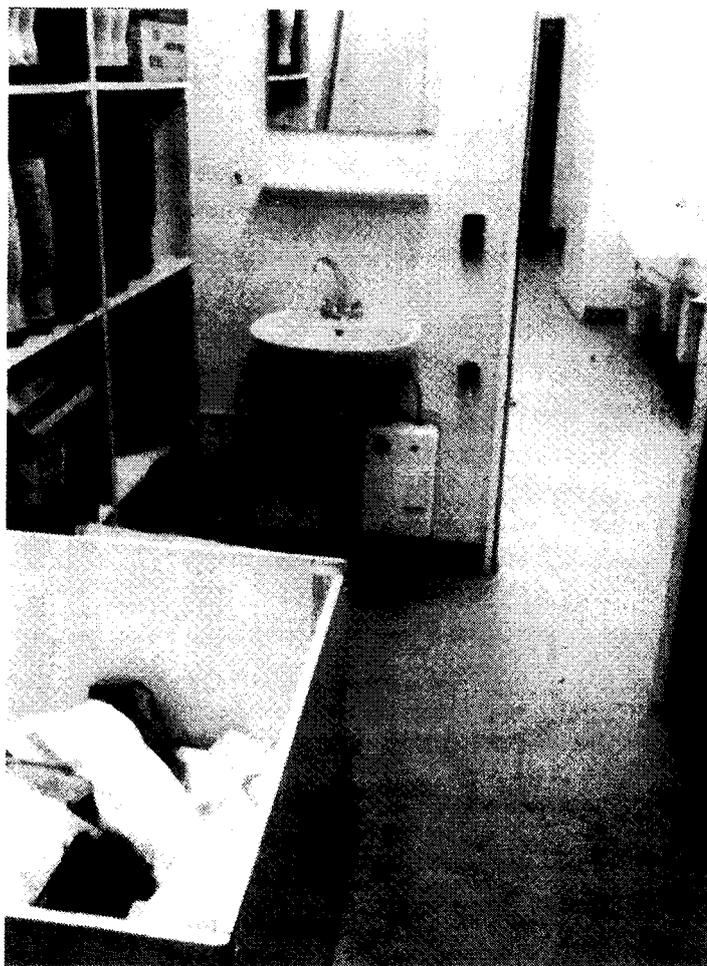
**Bild 3:** Ausbauzelt zur Vermeidung unkontrollierter Emissionen in des angrenzende Wohngebiet.



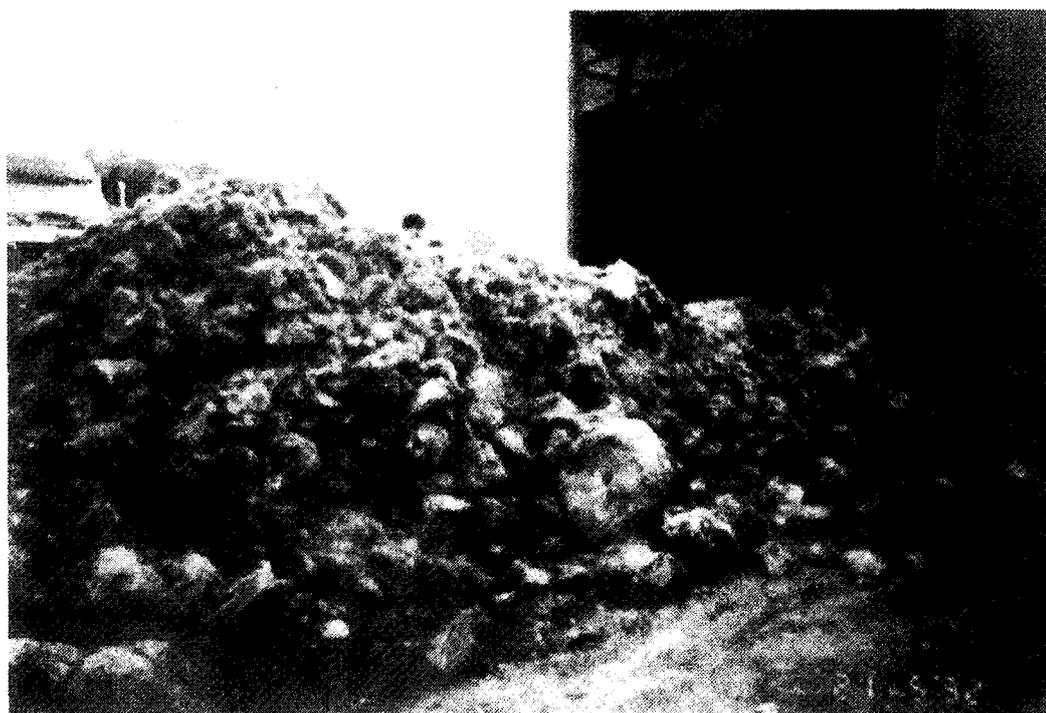
**Bild 4:** Begleitende Analytik - hier Probenahme unter Vollschutz im Ausbauzelt.



**Bild 5:** Schwarz/Weiß-Anlage mit Stiefelwaschanlage



**Bild 6:** Übergang Schwarz/Weiß-Bereich - hier persönliche Arbeitsschutzausrüstungen.



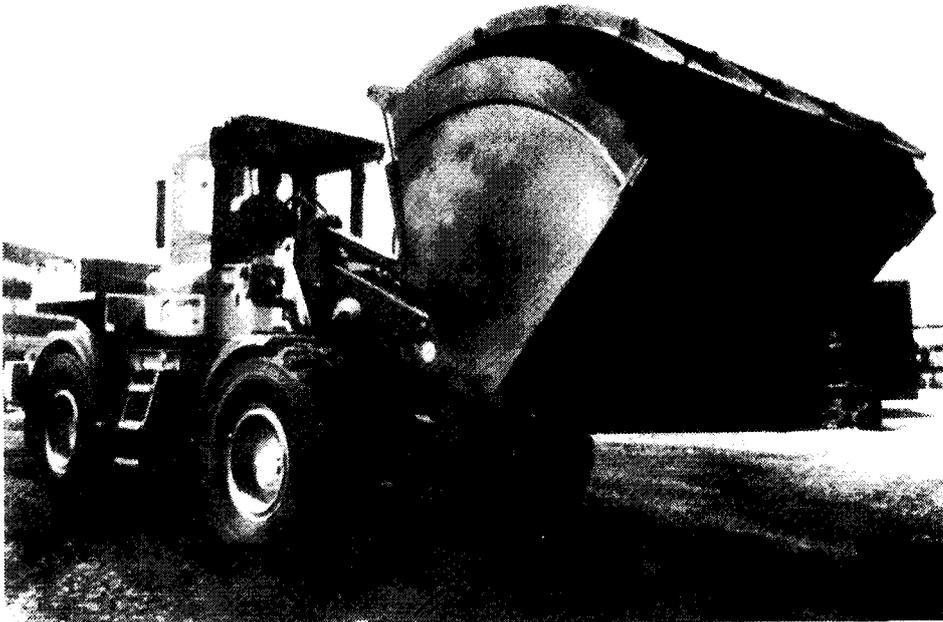
**Bild 7:** Angeliefertes Stroh/Pilz-Substrat auf der BImSchG-genehmigten mikrobiologischen Bodenbehandlungsanlage in Hamburg-Bahrenfeld.



**Bild 8:** Verteilen des Stroh/Pilz-Substrates auf teer-  
ölbelastetem Boden im Mischzelt.



**Bild 9:** Einarbeitung des Substrates in den kontaminierten  
Boden.



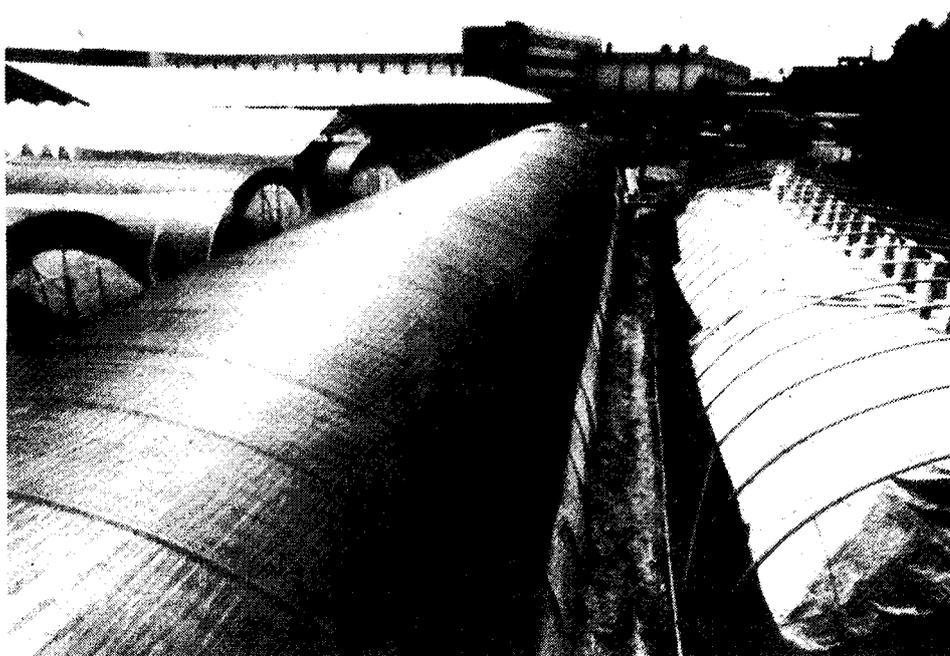
**Bild 10:** Transport des Boden-Substrat-Gemisches mit einer verschließbaren Radlader Spezialschaufel.



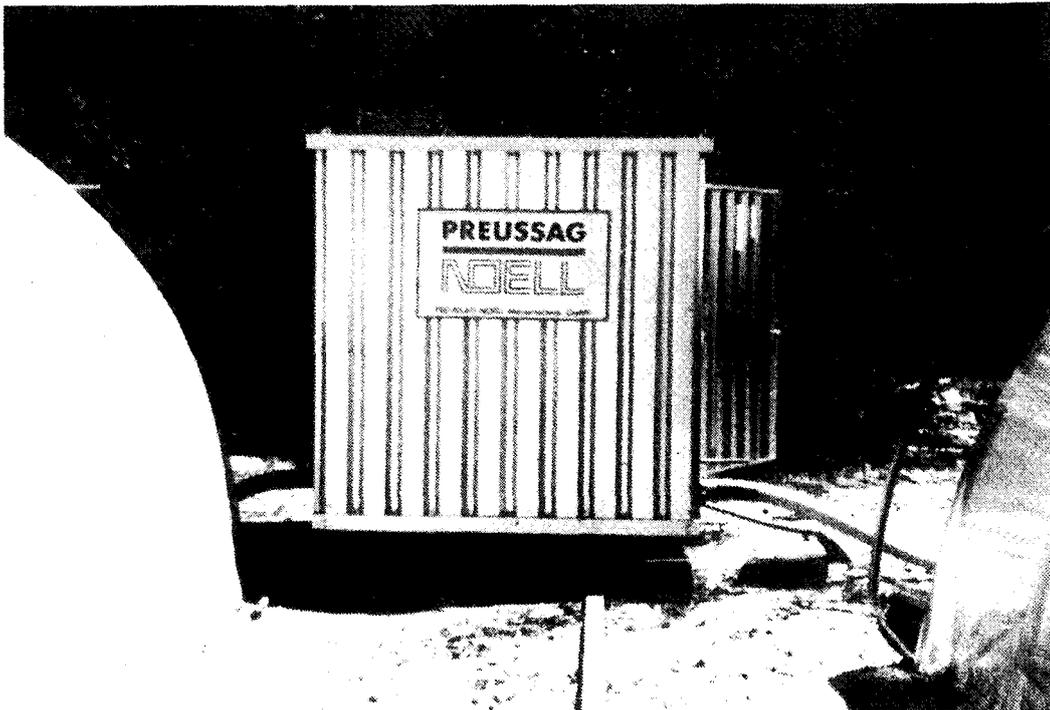
**Bild 11:** Aufbau der Regenerationsmieten in HDPE-Wannen mit horizontal verlegtem Belüftungssystem (Unterdruck).



**Bild 12:** Profilierung der Regenerationsmiete, Einhausung in Folientunnel zur Verlängerung der Vegetationsperiode.



**Bild 13:** Kontinuierlicher Mientaufbau bei optimaler Flächenausnutzung.



**Bild 14:** Versorgungsstation mit Absaug-Ventilator, Aktivkohlefilter und der zur Steuerung des Sanierungsprozesses eingesetzten Regelungstechnik.



**Bild 15:** Entstehen eines Fruchtkörpers auf der Mietenoberfläche.



## DAS BIOPUR®-VERFAHREN: BIOREAKTOR ZUR BEHANDLUNG VON GRUNDWASSER UND BODENLUFT

Dipl.-Ing. H.B.R.J. van Vree, Dipl.-Ing J.H.M. Vijgen, Dipl.-Ing E.H. Marsman,  
Dipl.-Ing. L.G.C.M. Urlings und Dipl.-Ing. B.A. Bult

TAUW Umwelt und Technologie GmbH  
Richard-Löchel-Straße 9, 47441 Moers  
Deutschland

### Zusammenfassung

Mit organischen Verbindungen kontaminierte Böden haben heutzutage keinen Seltenheitswert mehr. Nicht nur das Grundwasser ist mit Schadstoffen belastet, sondern auch die Bodenluft. In situ-Techniken bieten interessante Möglichkeiten zur Sanierung kontaminierter Böden. Ein Großteil der Sanierungskosten erwächst allerdings aus der Behandlung von Grundwasser und Bodenluft. TAUW hat einen kostengünstigen Biofilmreaktor entwickelt, mit dem Bodenluft und Grundwasser simultan gereinigt werden können: BIOPUR®. Die Ergebnisse, die bei der Erprobung des Reaktors in Versuchsanlagen und in der Praxis erzielt wurden, sind vielversprechend: Bei einer hydraulischen Verweilzeit von weniger als 30 Minuten werden BTEX zu über 99 % und Mineralöl zu über 95 % beseitigt. Kurzum: Mit BIOPUR® ist ein kostengünstiges Festfilm-Verfahren auf dem Markt, das sich ausgezeichnet zum biologischen Abbau xenobiotischer Stoffe in Grundwasser und Bodenluft eignet. Dieser Artikel gibt eine Übersicht der technischen Möglichkeiten des BIOPUR®-Einsatzes und er behandelt die in der Praxis gemachten Erfahrungen mit dem System wie auch Marktentwicklungen.

### Einleitung

Nach Schätzung der US-amerikanischen Environmental Protection Agency (EPA) dürften sich allein in den USA über eine Million unterirdische Tanks befinden, die

lecken. Es bestehen Schätzungen, wonach Transporte gefährlicher Chemikalien zu 90 % aus Benzin, Heizöl und Kerosin bestehen. Unfälle beim Transport und bei der Verschiffung können Bodenkontaminationen zur Folge haben. Aus diesem Grund enthalten Böden häufig Kohlenwasserstoffe.

In den Niederlanden weiß man zur Zeit von über 100.000 Geländen mit Sicherheit, daß sie kontaminiert sind. Rund 80 % davon sind mit Kohlenwasserstoffen belastet, 8.000 weitere Gelände mit Halogenwasserstoffen.

Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften (halogenierter) organischer Verbindungen ist anzunehmen, daß die Kontamination in Bodenluft, Grundwasser und Boden gelangen wird. Regierungsbehörden und Privatindustrie versuchen zur Zeit, eine große Anzahl der kontaminierten Gelände zu sanieren. Im Jahre 1991 trafen das niederländische Umweltministerium VROM und Vertreter der Petrochemie Vereinbarungen darüber, wie an den 6.200 niederländischen Tankstellen mit Umweltbelangen umzugehen sei. Darin einbezogen wurde auch die Sanierung kontaminierter Böden.

Aufgrund der vorhandenen Infrastruktur erweist es sich insbesondere in Stadtzentren oder Industriegebieten oft als unmöglich, eine Bodensanierung mittels Aushub des belasteten Materials vorzunehmen. Die Wahrung bzw. der Wiederaufbau der Infrastruktur wäre mit hohen Kosten verbunden. Aus diesem Grund sind In situ-Sanierungstechniken sehr interessant.

Nach Schätzungen von TAUW könnten rund 15 % aller kontaminierten Gelände in den Niederlanden mit In situ-Techniken wie etwa der In situ-Biostimulation oder Bioventing behandelt werden. Bei Anwendung dieser Techniken wird Luft in den Aquifer geleitet (gepreßt oder injiziert), um biologische Vorgänge im Boden zu stimulieren oder um flüchtige Komponenten aus dem Grundwasser zu entfernen [1]. In situ-Sanierungen werden häufig mit der Förderung von Grundwasser als Sicherungsmaßnahme kombiniert. Die Reinigung von Bodenluft und Grundwasser stellt zweifellos den teuersten Teil der In situ-Bodensanierung dar. Im Bereich

Umwelt tätige Ingenieure stehen vor der Herausforderung, einfache und kostengünstige Systeme zur Behandlung von Bodenluft und Grundwasser zu entwickeln. Wenn entsprechende Systeme einmal erhältlich sind, dürften In situ-Sanierungstechniken viel häufiger eingesetzt werden [2].

TAUW hat einen neuen Biofilmreaktor - BIOPUR® - entwickelt, mit dem Bodenluft und Grundwasser gleichzeitig von Kohlenwasserstoffen gereinigt werden können. Das System ist in den USA bereits patentiert und ein Antrag für ein Europäisches Patent ist hängig.

Außerdem können schwer abbaubare organische Verbindungen wie Trichlorethylen (TCE) und Tetrachlorethylene (TeCE) in diesem Reaktor unter gewissen Umweltbedingungen mineralisiert werden.

#### Einsatz des Biofilmreaktors

Unter gewissen Umweltbedingungen [3] sind viele Kohlenwasserstoffe teilweise oder vollständig abbaubar. Deshalb sind biologische Vorgänge für die Reinigung von Grundwasser und Bodenluft geeignet. Biologische Reaktoren nach dem Festfilm-Prinzip eignen sich dafür besonders gut, weil xenobiotische Stoffe in der Regel in nur geringen Konzentrationen im Grundwasser vorhanden sind. Die feste Biomasse adaptiert an die anwesenden Schadstoffe, so daß sich hohe Wirkungsgrade erzielen lassen.

Mikroorganismen können xenobiotische Stoffe zu ungefährlichen Verbindungen wie etwa Kohlendioxid, Wasser, Biomasse und eventuell zu Salzen mineralisieren. Darin liegt der Vorteil, den biologische Reinigungssysteme im Vergleich zu den physikalisch-chemischen Techniken haben: sie bauen die Schadstoffe ab und verschieben sie nicht einfach von einem Medium ins andere. TAUW hat den "Rotating Biological Contactor - RBC" 1986 erstmals in der Praxis im Rahmen der biologischen Grundwasserreinigung eingesetzt [4]. Die Erprobung von BIOPUR®

und RBC in Pilotanlagen erfolgte auf dem Gelände eines ehemaligen Gaswerks, einer Asphaltfabrik und einer ehemaligen Pestizidfabrik. Das Grundwasser dieser Gelände war vor allem mit BTEX, Mineralöl, PAK, Phenolen, Chlorbenzen und Lindan (HCH) verunreinigt.

Die Untersuchungen attestierten den Biofilmsystemen ausgezeichnete Wirkungsgrade: BTEX, Naphtalen und Chlorbenzen konnten zu mehr als 99 % beseitigt werden, Alpha- und Gamma-HCH zu beinahe 70 % und Phenole zu über 70 %. Außerdem wurden so gut wie keine flüchtigen Bestandteile abgetrieben. Die Simultanbehandlung von Grundwasser und Bodenluft wurde 1989 erstmals an einer Tankstelle eingesetzt.

### BIOPUR®

BIOPUR® ist ein kompakter aerober Biofilmreaktor, der mit Polyurethan (PUR) als Trägermaterial für die Mikroorganismen arbeitet. Bei Polyurethan handelt es sich um einen äußerst porösen Schaum; deshalb ist der Druckabfall gering und die spezifische Oberfläche groß ( $500 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ). Es können hohe Konzentrationen an Biomasse erreicht werden.

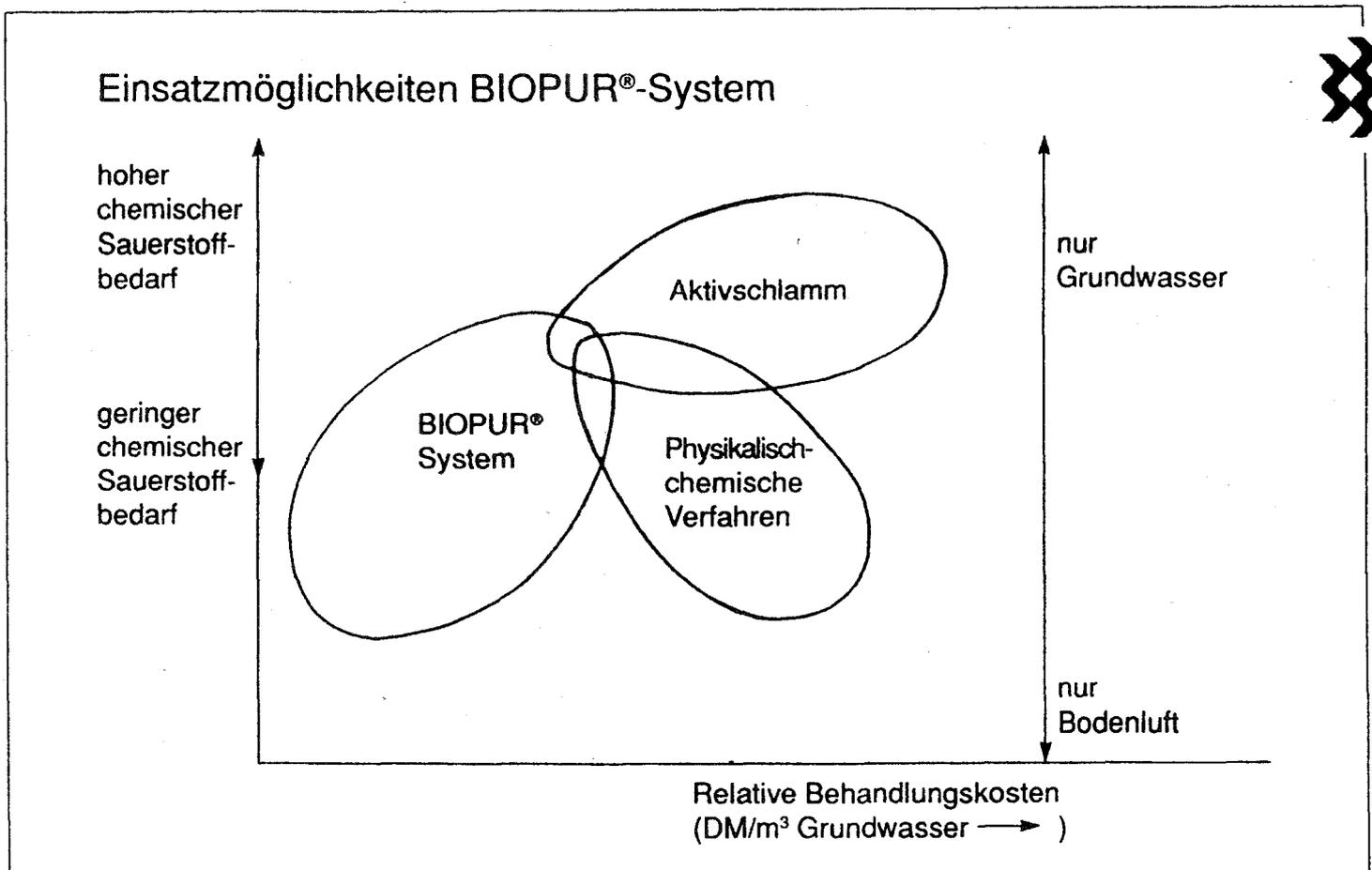
Die aerobe Biomasse wächst auf dem PUR wie ein dünner Biofilm. Zur Stimulation der Aktivität in der Biomasse werden dem Grundwasser geringe Konzentrationen an Nitrogen und Phosphat zugefügt. Im Vergleich zur Verweilzeit von Schlamm in Aktivschlammsystemen ist die Verweilzeit der Biomasse relativ lang. Deshalb verbleiben selbst Mikroorganismen, die sich nur langsam bilden, im Reaktor. Der Wirkungsgrad des Bioreaktors hängt weitgehend von der organischen Belastung und der Affinität von Biomasse und Schadstoffen ab. Im Biofilm bildet sich eine Vielzahl von Mikroorganismen, wobei sich jede Population dem Schadstoffabbau bzw. den Abbauprodukten anpassen wird.

BIOPUR® besteht aus verschiedenen, in Serie angelegten Kompartimenten, um im

Reaktor ein Plug-Flow-Muster zu realisieren (siehe Bild 2). Ein Plug-Flow-Reaktor bietet den Vorteil, daß organische Kohlenwasserstoffe bis auf sehr geringe Konzentrationsebenen abgebaut werden. Wasser und Luft/Bodenluft strömen gleichzeitig in aufwärtiger Richtung durch die Kompartimente. Das Wasser fließt aufgrund der Schwerkraft durch die BIOPUR®-Kompartimente und die Bodenluft wird mittels Gebläsen von einem Kompartiment ins nächste gepreßt. So gelangen die im ersten Kompartiment abgetriebenen flüchtigen Verbindungen in das zweite Kompartiment. Infolge Schadstoffkonsums lösen sich die flüchtigen Verbindungen aus der Bodenluft im Wasser auf. Wenn keine Bodenluft entnommen wird, muß die BIOPUR®-Anlage mit atmosphärischer Luft belüftet werden.

### Warum und wann BIOPUR® einsetzen?

Bild 1 zeigt einen Vergleich des Anwendungsbereiches von BIOPUR® mit demjenigen anderer Technologien.



**Bild 1: Einsatzmöglichkeiten Biopur®-System im Vergleich mit konventionellen Systemen**

**Stärken des Systems:**

- Multikomponenten-System (z.B. BTEX, Kerosin, Benzin)
- Behandlung von Grundwasser und Bodenluft
- Kompaktes System (5-10 m<sup>3</sup> effektives Volumen)
- niedrige Betriebs- und Unterhaltskosten
- kurze Inbetriebnahmedauer (< 2 Wochen)
- keine Umweltemissionen (Abtrieb < 0,5 %)
- Festlegung spezifischer Mikroorganismen
- Einleitung des Abwassers in Kanalisation/Oberflächenwasser

**Zu berücksichtigende Punkte:**

- lieber nicht allzu hohe Werte an chemischem Sauerstoffverbrauch
- lieber nicht allzu hohe Fe-Konzentrationen (< 25 mg/l)
- unter Umständen ist Vorbehandlung erforderlich

**Ergebnisse der Grundwasserbehandlung**

In der Praxis dient BIOPUR® hauptsächlich der Behandlung von Grundwasser, das mit Aromaten (BTEX) sowie flüchtigen und nicht-flüchtigen Kohlenwasserstoffen (Benzin, Kerosin, Diesel) verunreinigt ist. Tabelle 1 zeigt einige der im Praxiseinsatz in den Niederlanden erreichten Ergebnisse.

Die Ergebnisse zeigen hohe Wirksamkeitsgrade bei kurzen hydraulischen Verweilzeiten, was bedeutet, daß BIOPUR® in hohem Maße hydraulisch belastbar ist. Die organische Belastung von BIOPUR® hängt von der Schadstoffkonzentration im Grundwasser und/oder in der Bodenluft ab.

Tabelle 1: Praxiserfahrungen BIOPUR®

Gelände	Kapazität (m <sup>3</sup> /Std)	Hydraulische Ver- weilzeit (Std)	Influent (µg/l)	Effluent (µg/l)	Wirksamkeit (%)
<u>Raalte 1</u> BTEX Mineralöl	15	0,25	100 - 750 110 - 200	< 0,5 <100	99,9 >90
<u>Raalte 2</u> BTEX Mineralöl	4	0,9 - 1,2	300 - 1980 40 - 330	< 1 20	>99,9 >66
<u>Zeeland</u> BTEX Mineralöl	6	0,87 - 1	135 - 460 50 - 2300	< 1 <100	>79 >84
<u>Utrecht</u> BTEX Mineralöl	13	0,5	390 - 1300 323 - 1000	3 - 5 < 50	99 >80
<u>Amersfoort</u> BTEX Mineralöl	10	0,4	10390 1300	7 <100	>99 >92
<u>Borculo</u> BTEX Mineralöl	5	1	420 - 2600 6000 - 18000	0,4 - 17 40	>95 >95

In Zusammenarbeit mit einem Sub-Unternehmer hat TAUW während mehr als drei Jahren im Rahmen von verschiedenen Anlagen Praxiserfahrungen mit dem Einsatz von BIOPUR® gesammelt. In dieser Periode galt die Aufmerksamkeit insbesondere dem Wirkungsgrad, dem Abtrieb flüchtiger Komponenten und den technologischen Aspekten von BIOPUR®. Bei der Überwachung der Abgase zeigte sich, daß kaum flüchtige Verbindungen abgetrieben werden. Der Höchstwert an abgetriebenen flüchtigen Verbindungen entsprach nur wenigen Prozenten der ursprünglichen Belastung (< 2 V %). Der Unterhalt von BIOPUR® blieb auf das Ablesen von Wassermeßgeräten und auf das Wiederauffüllen der Nährstofflösung beschränkt. Die Bildung von Eisenoxiden im PUR stellte kein Problem dar. Grundwasser mit Eisenkonzentrationen bis zu 25 mg/l wurde ohne vorherige Enteisung behandelt. Zur Beseitigung des überschüssigen Schlammes kann das PUR aus dem Bioreaktor

entfernt werden. Das gereinigte PUR ist wiederverwendbar.

Bei einigen Geländen kann das behandelte Grundwasser unmittelbar ins Oberflächenwasser eingeleitet werden, bei anderen ist eine vorgängige Reinigung mittels Sandfilter oder Aktivkohle erforderlich, bevor eine Einleitung zulässig ist.

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß BIOPUR® eine bewährte Technologie zur biologischen Behandlung von mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen verunreinigtem Grundwasser ist. Das Festfilmsystem ist sehr kompakt; es können ein hoher Grad an Bioaktivität und hohe Wirksamkeitsgrade erzielt werden.

#### Simultanbehandlung von Grundwasser und Bodenluft

Mit BIOPUR® können sowohl flüchtige Verbindungen in extrahierter Bodenluft als auch gelöste Schadstoffe in hochgepumptem Grundwasser biologisch abgebaut werden. Dabei wirkt BIOPUR® als Wäscher und als Biofilmreaktor in einem. Die erste Behandlungsanlage im Praxismaßstab mit einem effektiven Volumen von 10 m<sup>3</sup> wurde auf einem Gelände in Raalte (Niederlande) erprobt (siehe Bild 1).

In der Umgebung einer Tankstelle war der Boden mit BTEX und Mineralöl verunreinigt. Dabei variierten die Konzentrationen an flüchtigen Kohlenwasserstoffen im Grundwasser von 100 µg/l bis 1000 µg/l und diejenigen in der Bodenluft von 0,2 ppm bis 160 ppm. Der Boden wurde mittels In situ-Biostimulation und der Extraktion von Grundwasser und Bodenluft saniert. Infolge der Grundwasserentnahme vergrößerte sich die ungesättigte Zone im Boden. Bei der Bodenluftextraktion wurden flüchtige Verbindungen abgesogen und atmosphärische Luft gelangte in den Boden. Dies führte zu einer Stimulation der im Boden befindlichen Biomasse, die organischen Verbindungen abzubauen. Die extrahierte Bodenluft und das entnommene Grundwasser wurden mit BIOPUR® behandelt.

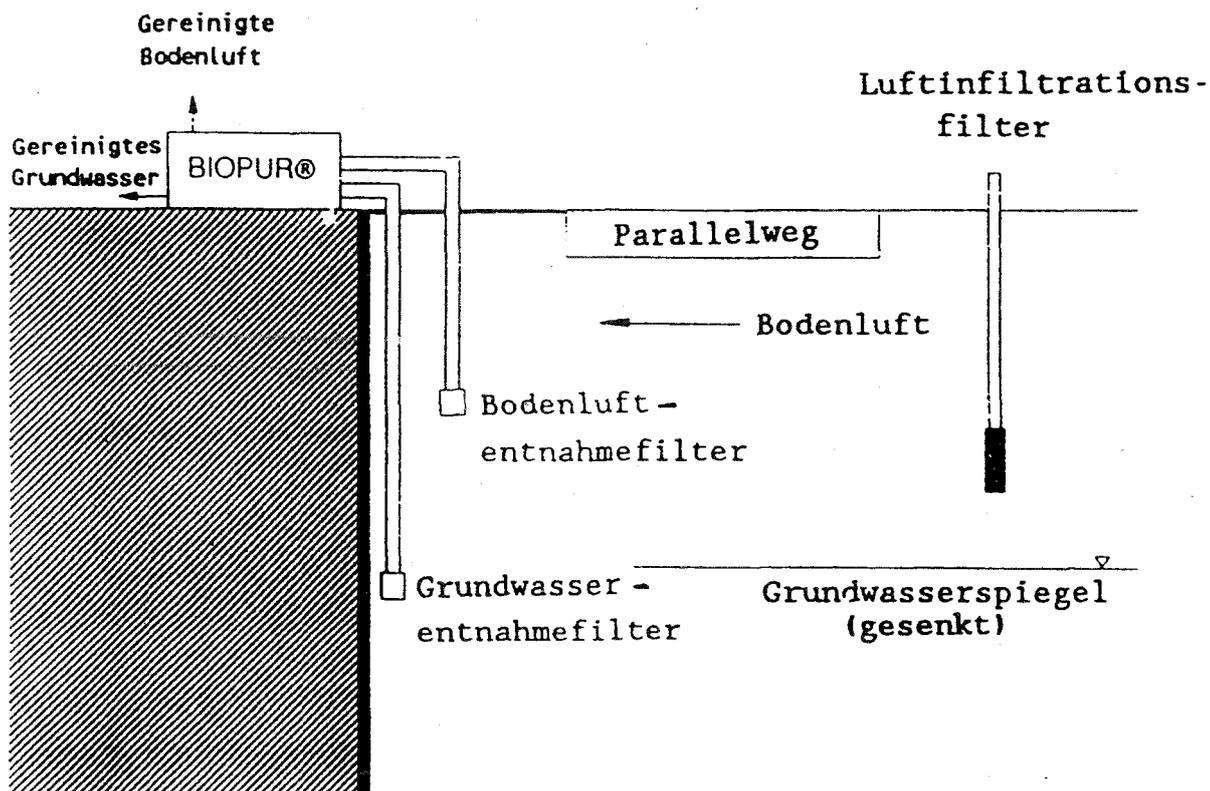
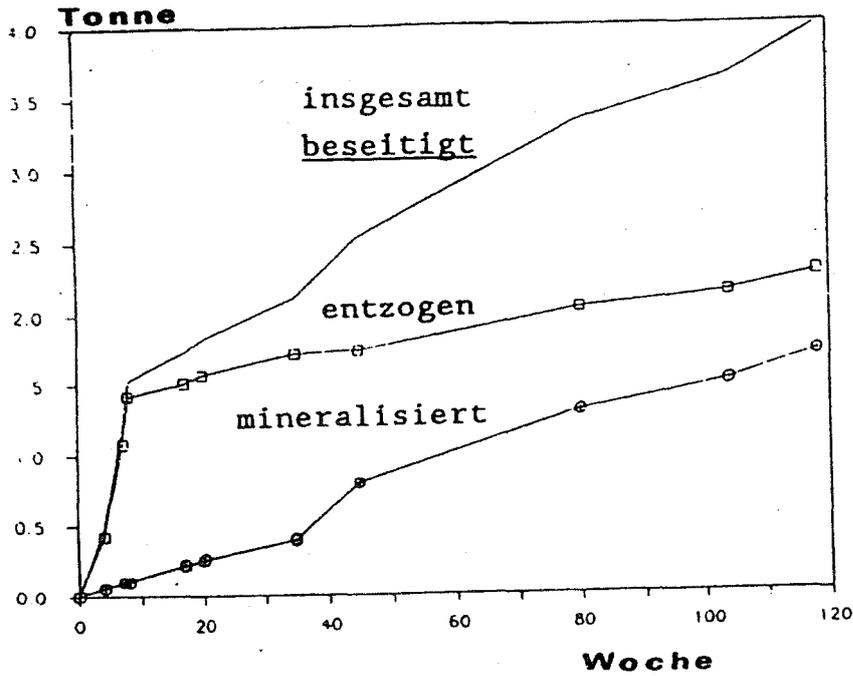


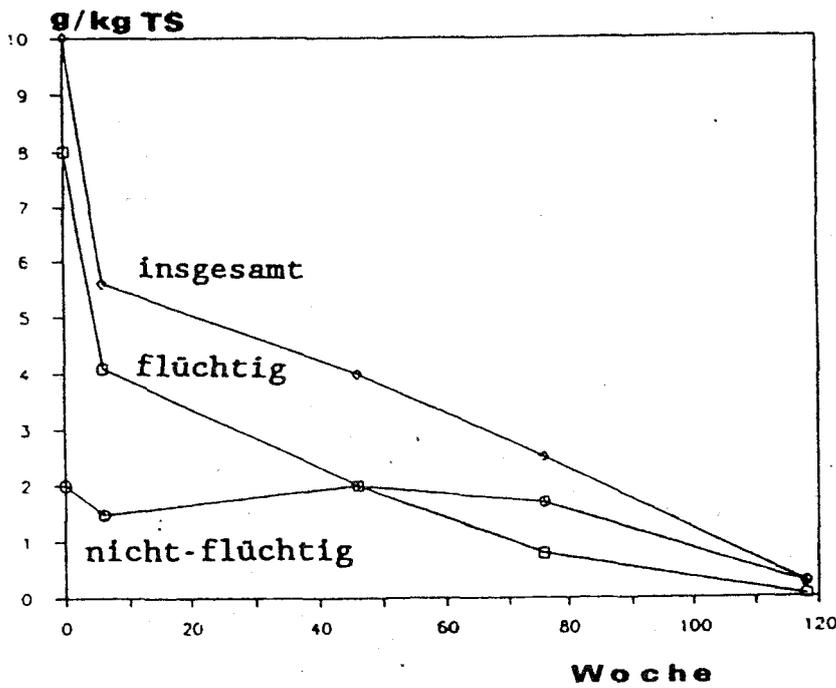
Bild 2: Schematische Darstellung des schadstoffbelasteten Geländes in Raalte

Die hydraulische Verweilzeit im Reaktor betrug ca. 15 Minuten und die Gasverweilzeit lag unter 3 Minuten. Den verschiedenen Kompartimenten des Reaktors wurde Umgebungsluft zugeführt. Gemessen an der Gesamtbelastung betrug die Behandlungswirksamkeit über 98 %. Die im Zusammenhang mit der Einleitung des Grundwassers erhobenen Mindestanforderungen, nämlich  $100 \mu\text{g}$  Aromate bzw.  $1 \text{ mg}$  Mineralöl pro Liter, wurden eingehalten. In den Abgasen wurden keine flüchtigen Verbindungen nachgewiesen ( $< 0,1 \text{ ppm}$ ). Die BTEX-Konzentration im Abwasser betrug normalerweise  $< 1 \mu\text{g/l}$ ; für die zuständigen Wasserbehörden bildete dies den wichtigsten Grund dafür, eine direkte Einleitung des Abwassers in Oberflächengewässer zu genehmigen.

Die Bilder 3 und 4 geben eine Übersicht des Ablaufes von In situ-Sanierungsmaßnahmen. Bild 3 zeigt die kumulative Beseitigung von Benzin und Bild 4 die Entwicklung der Kohlenwasserstoffkonzentration im Boden. Die endgültige Konzentration von nicht-flüchtigen Kohlenwasserstoffen lag zwischen  $260$  und  $100 \text{ mg/kg TS}$ .



**Bild 3: Kumulative, aus dem Boden entfernte Kohlenwasserstoffmenge**



**Bild 4: Übersicht der durchschnittlichen Kohlenwasserstoffkonzentration im Boden**

Die mittels Bodenluftextraktion aus dem Boden entfernten Kohlenwasserstoffe werden mittels BIOPUR® abgebaut. Der biologisch abgebaute Anteil ist eine Folge der In situ-Biostimulation.

Die Ergebnisse der Praxiserprobung von BIOPUR® zur Behandlung von Grundwasser und Bodenluft attestieren dem System eine gute Eignung für In situ-Bodensanierungsprojekte, in deren Rahmen Bodenluft und Grundwasser extrahiert werden. Eine Kostenschätzung für das Gelände in Raalte (NL) zeigte, daß die In situ-Biostimulation rund 30 % billiger zu stehen kommt als der Einsatz herkömmlicher Techniken (wie etwa Auskofferung).

### Kosten

Um die BIOPUR®-Kosten mit denjenigen anderer Grundwasserreinigungstechniken vergleichen zu können, wurden für vier verschiedene Behandlungstechniken Kostenschätzungen erstellt. Bei der Einzelfallstudie wurde von einer Grundwasserkontamination mit 5 mg BTEX/l und 10 mg Mineralöl/l ausgegangen, die im Verlauf von zwei Jahren zu extrahieren sei. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse dieser Einschätzung. Die genannten Preise basieren auf niederländischen Normen. Im Schätzpreis enthalten sind Installation, Demontage und Miete der Anlage sowie Unterhalt und eine allfällige Nährstoffzugabe. Im Vergleich zu den in Tabelle 2 aufgeführten Kosten sind die Zusatzkosten für eine Behandlung der Bodenluft bei einem Luft/Wasser-Verhältnis von ca. 5 so gut wie unerheblich.

Tabelle 2: Kostenvergleich für verschiedene Grundwasserreinigungssysteme

Kapazität (m <sup>3</sup> /Std)	10	20	40
Wäscher und Aktivkohle (Gasphase)	1,16	0,87	0,72
Wäscher und Kompostfilter (Gasphase)	0,85	0,54	0,36
Tauchtropfkörper	0,78	0,65	0,59
BIOPUR®	0,60	0,50	0,35

Alle Preise in niederländischen Gulden

### Zukünftige Forschungsarbeiten

Dem BIOPUR®-System werden mittels Grundwasserfiltrierung Mikroorganismen zugegeben ( $10^4$  Mikroorganismen/ml), die sich im PUR festsetzen. Unter gewissen Bedingungen besteht die Möglichkeit, dem System ganz spezifische Mikroorganismen beizugeben, mit deren Hilfe in der Regel schwierig abbaubare halogenierte Kohlenwasserstoffe abgebaut werden können. Außerdem kann BIOPUR® dank seines geschlossenen Systems (Kreislaufes) unter bestimmten Bedingungen zur Kultivierung von Mikroorganismen eingesetzt werden. In der Fachliteratur finden sich Beschreibungen bestimmter Mikroorganismen, mit deren Hilfe normalerweise schwierig abbaubare Kohlenwasserstoffe wie Perchlorethylen (Per), Trichlorethylen (Tri) und 1,1,1-Trichlorethan (TCA) abgebaut werden können [5]. TAUW untersucht zur Zeit den biologischen Abbau von Per, Tri und TCA unter anaerobischen und methanotrophen Bedingungen. Im Umweltlabor von TAUW laufen derzeit Pilotversuche über den Einsatz methanotropher Bakterien für den biologischen Abbau von Tri, Per und TCA. Vorläufige Ergebnisse weisen für alle betroffenen Verbindungen Wirkungsgrade von über 90 % aus.

Im Laufe des Jahres 1993 wird sich TAUW auf die Praxisforschung des biologischen Abbaus chlorhaltiger flüchtiger Verbindungen konzentrieren.

### Marktentwicklung BIOPUR®

Zur Zeit befinden sich an rund 15 Standorten in Deutschland und den Niederlanden BIOPUR®-Systeme im Praxiseinsatz. All diese Projekte hat TAUW in Zusammenarbeit mit einem Sub-Unternehmer bearbeitet. Seit Anfang 1993 sind fünf Unternehmer in Deutschland und den Niederlanden im Besitz einer BIOPUR®-Lizenz. Dank der breiten Einsatzmöglichkeiten und niedrigen Kosten des Systems wird erwartet, daß sich BIOPUR® auf dem Umweltmarkt eine Position erobern wird. Dies umsomehr, als die Nachfrage nach kompakten und mobilen Sanierungssystemen stetig wächst.

## Schlußfolgerungen

BIOPUR® ist ein auf dem Markt erhältliches Biofilmverfahren, das insbesondere für den biologischen Abbau xenobiotischer Stoffe in Grundwasser und Bodenluft geeignet ist. Mit dem System können hohe Konzentrationen an Biomasse erreicht werden. Im Verlauf der letzten drei Jahre konnte mit dem Einsatz des Systems breite Erfahrung gesammelt werden. Mit dem kompakten BIOPUR®-System lassen sich kurze hydraulische Verweilzeiten erzielen. Aus Kostenschätzungen geht BIOPUR® als kostengünstiges System mit geringen Unterhaltskosten hervor. Unter gewissen Bedingungen kann das System zum biologischen Abbau chlorhaltiger flüchtiger Verbindungen eingesetzt werden. Die bisher erzielten Ergebnisse belegen, daß BIOPUR® eine bewährte Technologie für die On site-Behandlung von Grundwasser und/oder Bodenluft z.B. an Tankstellen ist.

Referenzen

1. Urlings, L.G.C.M., F. Spuy, S. Coffa, H.B.R.J. van Vree. 1991.  
Soil Vapour Extraction of Hydrocarbons: In Situ and On-Site Biological Treatment. In: In Situ Bioreclamation (eds. R.E. Hindue and R.F. Olfenbuttel. pp. 321-336, Butterworth-Heineman, Boston.
2. Vree, H.B.R.J. van, L.G.C.M. Urlings, J.G. Cuperus, P. Geldner. 1992.  
In Situ Bioremediation of PAH, Applying Nitrate as an Alternative Oxygen Source at Laboratory and Pilot Plant Scale. Presented at: Eurosol: European Conference on Integrated Research for Soil and Sediment Protection and Remediation, Maastricht, September 6-12.
3. Bouwer, E.J. 1992.  
Microbial Remediation Strategies, Potentials and Limitations, presented at Eurosol, European Conference on Integrated Research for Soil and Sediment Protection and Remediation, Maastricht.
4. Van der Hoek, J.P., F. van Veen, L.G.C.M. Urlings. 1989.  
A Rotating Disc Biological Contactor Used on Pesticide Contaminated Groundwater Containing Chlorinated Organics, presented at: Hastech International Conference, September 27-29, San Francisco USA.
5. Oldenhuis, R., L. Kuijk, A. Lammers, D.B. Janssen and B. Witholt. 1988.  
Degradation of Chlorinated and Non-chlorinated Aromatic Solvents in Soil Suspensions by Pure Bacterial Cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 30, pp. 211-217.

## **Dynamische Bodenbearbeitung und intensive Prozeßkontrolle zur biologischen Sanierung kontaminierter Böden**

Reinhard Eisermann, Beatrix Daei

LOBBE-XENEX GmbH, Stenglingser Weg 4 -12, D-58642 Iserlohn

### **1. Biologische Bodensanierungsverfahren - Eine Einführung**

Die Anwendung biologischer Bodensanierungstechniken zur Reinigung kontaminierter Böden gilt heute als Stand der Technik. Allein auf dem deutschen Markt werden von über hundert Firmen Leistungen zur biologischen Sanierung angeboten. Die Erfahrung der einzelnen Anbieter ist dabei sehr unterschiedlich. Während einige Unternehmen bisher mehrere 10.000 t Boden saniert haben, verweisen andere Unternehmen lediglich auf Labor- bzw. Technikumserfahrungen.

Besonders bei Verunreinigungen mit Öl-Kohlenwasserstoffen können mit biologischen Sanierungsverfahren beachtliche Erfolge erzielt werden. Prinzipiell sind auch andere organische Verbindungen wie BTEX, Phenole, organische Säuren oder einige PAK biologisch abbaubar.

Alle biologische Sanierungsverfahren nutzen die metabolische Fähigkeit der Mikroorganismen, die im Boden vorliegenden Schadstoffe als Nahrungsquelle zu verwenden. Biologische Verfahren stellen im Vergleich zu anderen Verfahren, z. B. thermischen oder chemisch-physikalischen, die ökologisch vernünftigste und in der Regel auch die ökonomisch günstigste Lösung dar. Sie produzieren keine Reststoffe und in den meisten Fällen keine Abluft und kein Abwasser und benötigen einen vergleichsweise geringen Energieeinsatz.

Sanierungsverfahren lassen sich generell in "in situ" (der Boden wird nicht bewegt) und "ex situ" (die kontaminierten Bereiche werden ausgekoffert) Maßnahmen unterscheiden. Letztere können "on site" (auf dem kontaminierten Gelände) oder "off site" (auf einem anderen Gelände) durchgeführt werden (1).

Die "ex situ"- Techniken der biologischen Bodensanierung lassen sich in statische und dynamische Varianten unterteilen.

Bei statischen Verfahren wird das kontaminierte Erdreich mit Dünger und Zuschlagstoffen vermischt und zu einer Miete oder einem Tafelberg aufgeschichtet. Je nach Verfahrensanbieter werden unterschiedliche Dichtbahnen und Drainage- oder Belüftungssysteme installiert. Der Boden wird nach Aufschichten der Miete nicht mehr bewegt, sondern über die installierten Systeme durch einen Spülkreislauf mit dem notwendigen Sauerstoff und Nährstoffen versorgt. Es ist dabei nicht zu vermeiden, daß sich in der Bodenmatrix Kanäle bilden, die von den Medien gut durchstößt werden, andere Bereiche hingegen nicht optimal mit Wasser, Nährstoffen oder Sauerstoff versorgt werden. Der Abbau verläuft langsam, da die Stimulation der Biozönose, die für den mikrobiologischen Abbau der Schadstoffe verantwortlich ist, nur in begrenztem Maße gesteuert werden kann.

Dynamische Verfahren bieten gegenüber statischen Verfahren viel Vorteile:

Auch bei dieser Bearbeitungstechnik wird das Material in Mieten oder in Biobeeten auf abgedichtetem Untergrund aufgeschichtet. Die Abdichtung gegenüber dem Untergrund erfolgt in der Regel mit einer 2 mm starken HDPE-Deponiefolie, ferner sind die Mieten eingehaust. Das Erdreich wird in regelmäßigen Abständen gelockert und homogenisiert. Alle Bereiche des Bodens werden so mit Sauerstoff und Nährstoffen versorgt. Anwenderspezifisch wird das Material mit organischen Zuschlagstoffen und/oder mit Mikroorganismen versetzt, um das Abbaupotential der Bodenbiozönose zu verstärken. Die Mikroorganismen können aus dem zu behandelnden Boden isoliert oder anderen Ursprungs sein.

## **2. Die XENEX®-Verfahren zur biologischen Bodensanierung**

XENEX hat zwei dynamische Verfahren zur biologischen Reinigung von ölkontaminiertem Erdreich entwickelt, das XENEX®-Mietenverfahren und das XENEX®-Biobeetverfahren.

Bei beiden Techniken werden dem Boden durch Inokulation autochthone Mikroorganismen und speziell abgestimmte Nährstoffe zugesetzt. Die Unterschiede dieser beiden Verfahren liegen in der Art der mechanischen Bearbeitung. Die Auswahl des Verfahrens richtet sich in erster Linie nach der Bodenstruktur.

Die Vorteile dieser Bearbeitungstechniken und einer regelmäßigen Prozeßkontrolle lassen sich wie folgt darstellen:

Durch die häufigen mechanische Bearbeitung des Bodens (in der Regel einmal pro Woche bis vierzehntägig) ist die Zugabe organischer Zuschlagstoffe nicht notwendig. Der Boden behält seine bodenphysikalischen Eigenschaften. Er bleibt verdichtungsfähig und kann nach der Behandlung auch bei Tiefbaumaßnahmen Verwendung finden. Das zu behandelnde Volumen wird nicht vergrößert.

Bei Zugabe von z. B. Stroh oder Rindenmulch lagern sich die Kontaminanten häufig adsorptiv an die organische Matrix und entziehen sich zunächst dem analytischen Nachweis. So kann ein Abbau vorgetäuscht werden (2,3,4).

Bei der Bodenbearbeitung wird die Ausgasung von Kohlenwasserstoffen in der Halle kontrolliert. Die bisherigen Erfahrungen zeigten eindeutig, daß die Grenzwerte für Olefin-Kohlenwasserstoffe nach TA-Luft in den Hallen während der Bearbeitung in der Regel nicht überschritten werden.

Das folgende Beispiel repräsentiert durchschnittliche Verhältnisse während der Bearbeitungsphase:

Bodenmenge: 1000cbm/ Halle

Kontamination: MKW Kettenlänge n-Alkane C-16 bis C-38

Konzentration: ca. 5000mg/kg

gemessene KW-Belastung der Luft während des Bearbeitungsvorganges bei moderaten Hallentemperaturen (ca. 25°C) :

13 bis 30 mg/cbm Luft

Grenzwert nach TA-Luft von 150mg/kg Olefin-Kohlenwasserstoffe

Handelt es sich um Böden aus Akutschäden und nicht um Erdreich von Altlastenstandorten, ist häufig eine Ablufffassung und -Reinigung erforderlich, unabhängig von der einzusetzenden Sanierungstechnik. Häufig sind die leichtflüchtigen Bestandteile der Ölfraktion aus dem von Altlasten stammenden Erdreich bereits ausgegast.

## 2.2. Das Biobeetverfahren

Der Boden wird zur Bearbeitung flächig in 90 cm Schichtstärke ausgebreitet. Die Behandlung erfolgt mit einem Spezialmeliorationsgerät (XENEX-Patent), welches von einem Ackerschlepper gezogen wird. Das Gerät arbeitet mit vier Werkzeugen, die in ellipsenförmigen Bewegungen in den Boden einstechen, ihn anheben und in die Einstichkanäle zurückfallen lassen. Dadurch zerfallen die Bodenaggregate in eine lockere Krume. Mittels Injektorsystem werden Nährstoffe und Mikroorganismen in den Boden während des Einstechvorganges gesprüht.

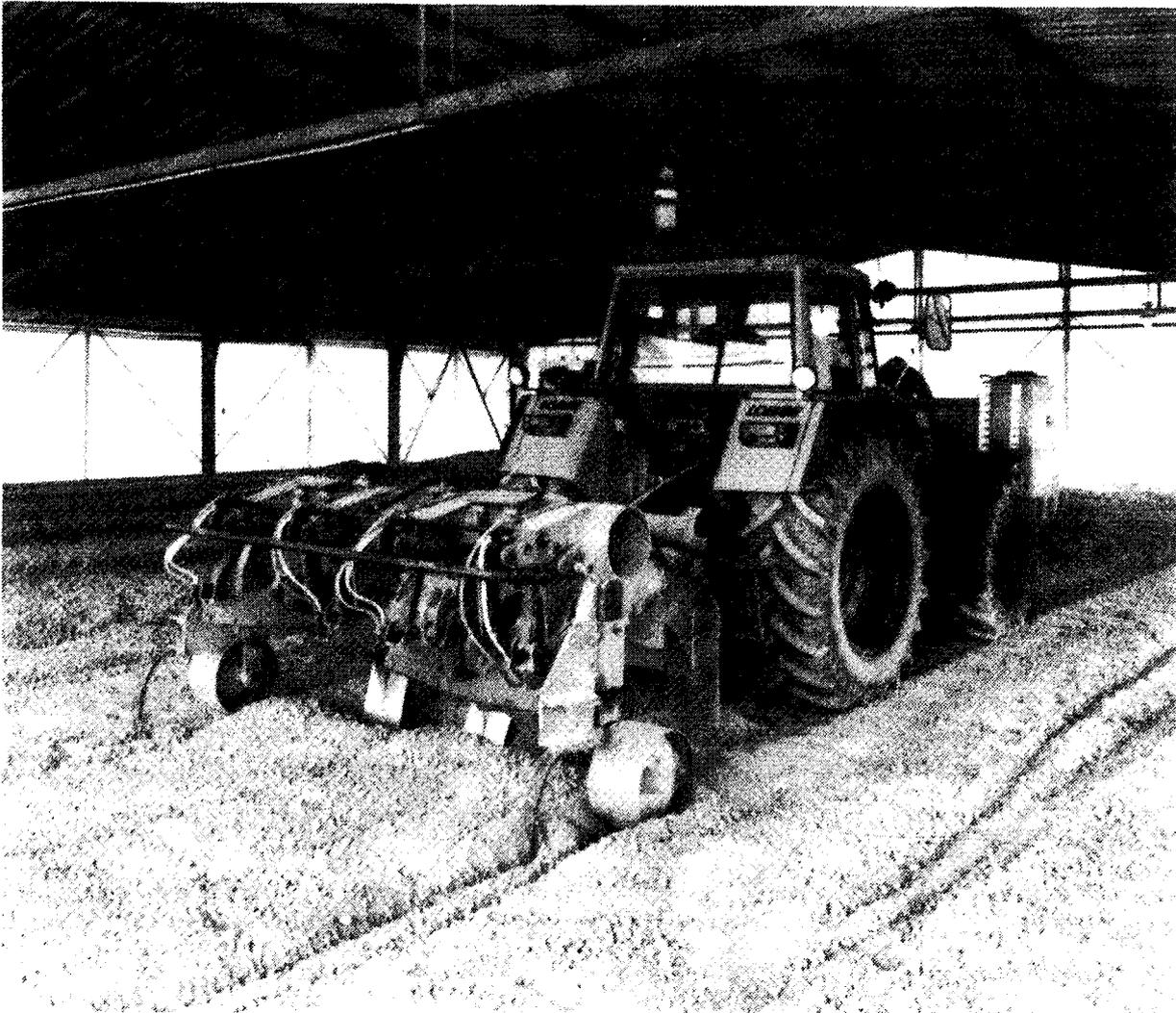


Abb. 2 Das Bodenmeliorationsgerät

## 2.1. Das Mietenverfahren

Beim Mietenverfahren (Abb.1) werden die Mieten in einer Höhe von 1,8 m mit einer Basisbreite von 3,5 m aufgeschichtet. Der Mietenumsetzer, der mit Tankanlage und Injektorsystem für Nährstoffe und Mikroorganismen ausgerüstet ist, verfügt über eine gekapselte Fahrerkabine mit Aktivkohlefilterung und Überdrucksicherung.

Dieses Verfahren eignet sich insbesondere für feinkörnige Böden und Material mit hohem Schluffanteil. Durch die rotierende Walze werden die Bodenagglomerate aufgebrochen. Die Versorgung der Biozönose wird auch in Böden gewährleistet, die zu hoher Verdichtung neigen.

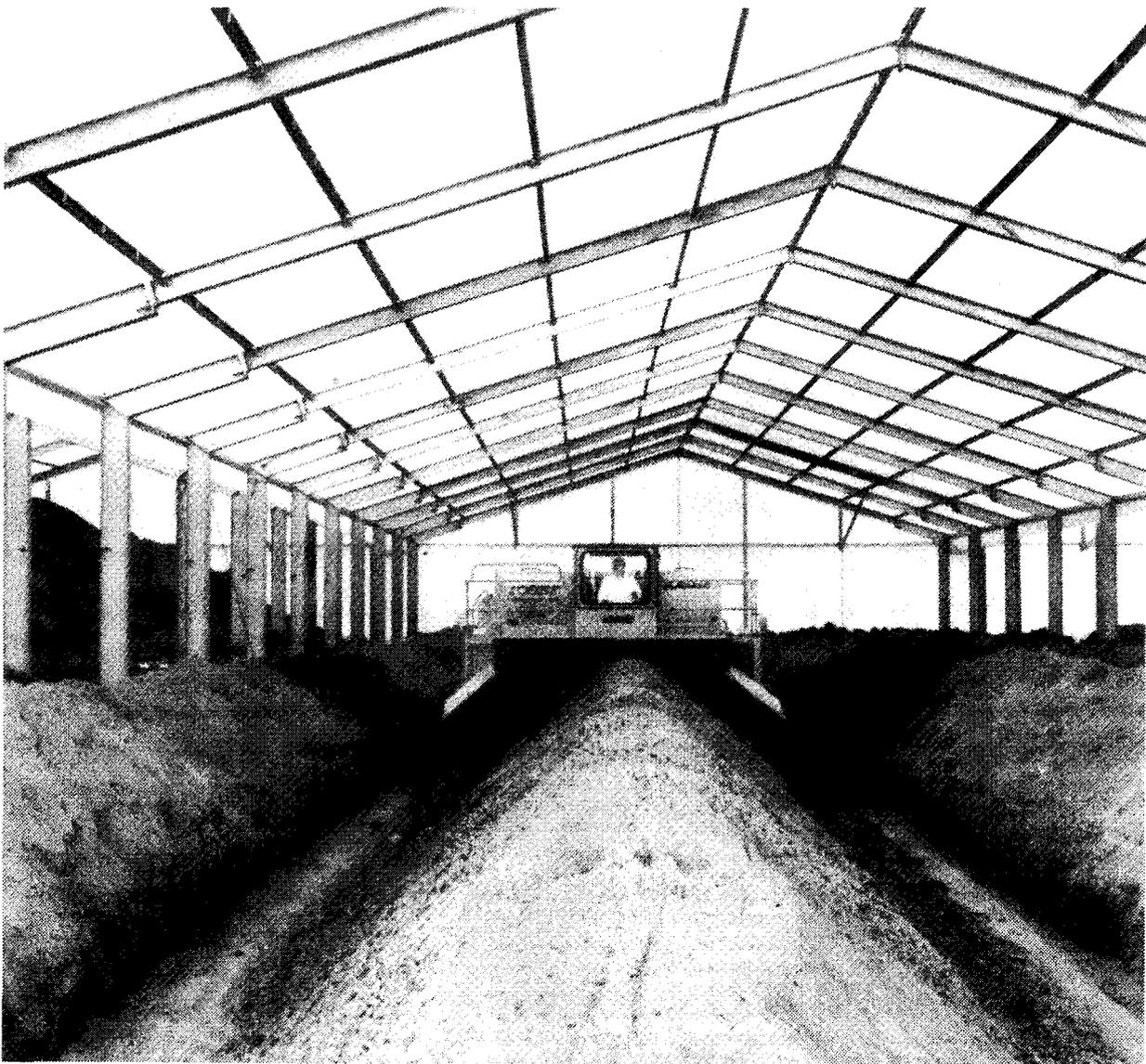


Abb. 1 Mietenumsetzer

### 3. Prozeßkontrolle

Neben der mechanischen Bearbeitung ist die genaue Kenntnis über die spezifischen Erfordernisse der Biozönose unabdingbar. Im ersten Schritt wird die prinzipielle Abbaubarkeit der Kontaminanten im Labor untersucht (5). Speziell der optimale Nährstoffbedarf muß bestimmt und während der Bearbeitung kontrolliert und reguliert werden. Die häufige Kontrolle, als integraler Bestandteil des XENEX-Verfahrens, ermöglicht es, schnell auf die sich während des Abbauvorganges ändernden Bedingungen zu reagieren. Nährstoffe werden in regelmäßigen Abständen dosiert zugegeben. Einerseits wird dadurch eine kurzfristige Überdünung, die sich negativ auf die Biozönose auswirken können, vermieden, andererseits kann eine unzureichende Nährstoffversorgung sofort ausgeglichen werden.

Zur Förderung der Abbaupotentialität der Biozönose werden vor der eigentlichen Sanierung aus dem zu behandelnden Material standorteigene Mischkulturen isoliert und ihre spezifischen Nährstoffanforderungen bestimmt. Ihr Abbaupotential wird charakterisiert und optimiert. Sie werden anschließend in geeigneter Menge kultiviert um während der Bearbeitung dem Boden zugesetzt zu werden. Diese spezifische Vorgehensweise des XENEX®-Verfahrens ermöglicht es, daß alle Bereiche des Bodens mit den schadstoffabbauenden Mikroorganismen beimpft werden. Die eigenständige Wanderung von Bakterien im Boden ist als gering anzusehen. Deshalb wird erst durch die mechanische Bearbeitung mit gleichzeitiger Ausbringung von Nährstoffen und Bakterien in die kontaminierte Bodenmatrix gewährleistet, daß der Abbau in allen Bereichen des Bodens stattfindet.

### 4. Anwendungsbeispiele

Diese intensive mechanische Bearbeitung mit Prozeßkontrolle und -steuerung ermöglicht es, Sanierungen in für biologische Verfahren kurzen Zeiträumen oder unter erschwerten Bedingungen erfolgreich durchzuführen.

Beispielhaft sei die Sanierung eines mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Sedimentschlammes dargestellt (6). Das feinkörnige und sehr bindige Material (10.000

cbm), zu Beginn fast fließfähig, wurde mit dem XENEX® -Verfahren saniert. Die Behandlung erfolgte in wöchentlichen Abständen. Innerhalb einer Vegetationsperiode konnte das Sanierungsziel von 1000 mg/kg erreicht werden. Dieses Material ist ein deutliches Beispiel für die vorteilhafte Anwendung dynamischer Methoden zur Sanierung. Wäre ein statisches Verfahren zur Anwendung gelangt, hätte sich das Material bedingt durch diese Struktur so verdichtet, dass keinerlei Sauerstoffaustausch möglich gewesen wäre und somit der Schadstoffabbau nicht erfolgt wäre.

Ein weiteres Beispiel zeigt, dass bei normalen Bodenverhältnissen eine Sanierung auch in sehr kurzen Zeiträumen durchgeführt werden kann. Nach einem Autobahnunfall wurde das kontaminierte Erdreich in einer Zelthalle aufgeschichtet. Innerhalb von drei Monaten (August bis Oktober) war bei einer Ausgangsbelastung von 5000 mg/kg durch die intensive Bearbeitung das Sanierungsziel von < 500 mg/kg im Original und < 0,2 mg/l im Eluat erreicht. Der Boden konnte an der Entnahmestelle wieder eingebaut werden. Die Konzentration der Kohlenwasserstoffe in der Hallenluft wurde regelmäßig kontrolliert. Sie lag stets unter den zulässigen Grenzwerten. Ohne diese intensive Bearbeitung hätte der Boden nicht vor dem Ende der Vegetationsperiode eingebaut werden können.

---

## EDELHOFF *LOBBE*

IN ÖSTERREICH: EDELHOFF BETEILIGUNGS AG  
MARKGRAF-RÜDIGER-STR. 8  
1150 WIEN  
TEL:0222/98 58 210-0  
FAX:0222/98 58 210-10



## **BODENSANIERUNG DURCH GESTEUERTE MIETENTECHNOLOGIE**

Matthias Stracke

Proterra, Gesellschaft für Umwelttechnik Ges.m.b.H.  
1210 Wien, Gerasdorfer Straße 151

### **0. Zusammenfassung**

Im folgenden Beitrag wird das Bodentechnologische Forschungszentrum Neusiedl / Niederösterreich vorgestellt. Diese Anlage zur Behandlung von KW-kontaminierten Materialien weist einen hohen Standard an Emissionsschutz auf und ist speziell auf die Milieusteuerung und die Prozeßdatenerfassung ausgerichtet. Daher ist sie eine wesentliche Grundlage für die Erforschung von Prozessen im Zusammenhang mit dem mikrobiologischen KW-Abbau im industriellen Maßstab.

Die Anlage ist seit Mai 1993 in Betrieb und hat eine Jahreskapazität von rund 5000 to/a.

### **1. Allgemeines**

Das Bodentechnologische Forschungszentrum Neusiedl / Zaya NÖ ist eine Anlage zur mikrobiologischen Behandlung von mineralölkontaminierten Böden. Sie befindet sich auf dem Gelände der ÖMV und wurde aufgrund einschlägiger Voruntersuchungen unter spezieller Berücksichtigung verfahrenstechnischer Details von Proterra, einer 100 % ÖMV Tochterfirma, geplant und wird nun auch seit Mai 1993 von ihr betrieben.

Die Anlage besteht im wesentlichen aus einer Behandlungshalle mit einer Größe von 1200 m<sup>2</sup> und einer zugehörigen Freifläche von etwa 3400 m<sup>2</sup>, welche zur Materialzwischenlagerung und -vorbereitung dient. Das Material kann per LKW auf der Straße oder mit der Bahn antransportiert werden.

Der weitere Anlagenausbau ist durch Errichtung bzw. Adaptierung weiterer Behandlungshallen vorgesehen.

Der Zweck der Anlage liegt neben der Dekontamination von KW-belasteten Erdmaterialien im industriellen Maßstab (ca. 5000 to/a) auch darin, durch die gute Steuerbarkeit der Milieubedingungen wie Temperatur, Feuchtigkeit, Sauerstoffversorgung in Kombination mit der vollautomatischen Datenerfassung einen Beitrag zur Erforschung der mikrobiologischen Abbauprozesse zu liefern.

Desweiteren ist die verfahrenstechnische Prozeßoptimierung die Grundlage für eine wirtschaftlich interessante und fachlich fundierte on-site Sanierung.

## 2. Materialannahme und -vorbereitung

Die vor der Materialannahme erforderliche Annahme- bzw. Eignungsanalytik gibt Informationen über vorhandene Schadstoffe und den Nährstoffhaushalt des Bodens und umfaßt zusätzlich auch mikrobiologische Tests, welche Aufschluß über eventuelle Toxizität des Bodens geben.

Der Nährstoffhaushalt und Wassergehalt wird vor der Einbringung in die Behandlungshalle durch entsprechende Zugaben geregelt, wenngleich auch durch ein Bewässerungssystem die Nachregelung in der Behandlungshalle möglich ist. Weiters erfolgt vor der Einbringung des Materials in die Behandlungshalle eine Ausscheidung von Grobstoffen und eine Homogenisierung des Materials durch Bodenfräsen. Gegebenenfalls wird hierbei auch Strukturmaterial zugegeben.

Ausschlaggebend ist - wie auch bei anderen Behandlungsverfahren - die Kornverteilung des zu behandelnden Bodens.

Wie die Erfahrungen aus den ersten Betriebsmonaten zeigen, liegt speziell hinsichtlich dieses Kriteriums eine Stärke des gegenständlichen Behandlungsverfahrens vor, da durchaus auch tonig-schluffige Böden erfolgreich behandelt werden konnten (siehe Punkt 5).

## 3. Emissionsschutz

Die Halle verfügt über eine Luftabsaugvorrichtung, wodurch in der Halle ein Unterdruck angelegt wird, sodaß von der Halle aus luftförmige Emissionen hintangehalten werden. Die überschüssige Luft wird über einen groß dimensionierten Biofilter ausgeschieden. Die Abluftwerte dieses Filters liegen deutlich unter dem geforderten Kohlenwasserstoff-Grenzwert von  $50 \text{ mg/m}^3$ .

Obwohl die Behandlungshalle unterkellert ist, wurde unterhalb der Belüftungssteine eine Dichtungsschicht aus einer HDPE-Folie eingezogen.

Ebenso ist die gesamte zu der Anlage gehörende Freifläche mit einem doppelten Dichtungssystem versehen, in welchem sich eine zwischenliegende Kontrolldränage befindet. Das Niederschlagswasser von der abgedichteten Freifläche wird für die Befeuchtung der Mieten herangezogen.

#### 4. Behandlung und Prozeßsteuerung

Das Behandlungsverfahren beruht auf der Mietentechnik mit einer Schütthöhe von ca. 1,2 m, wobei allerdings größtes Augenmerk auf die Milieusteuerung gelegt wird.

Die Behandlungshalle ist in vier Sektoren geteilt, sodaß vier individuell behandelbare Mieten aufgelegt werden können. Dies ist insbesondere für die Untersuchung von Einflüssen verschiedener Parameter, wie z. B. Nährstoff, Sauerstoff, Temperatur, Strukturmaterial etc. von Bedeutung, da hierbei in der Regel die Steuerungsparameter für zwei Mieten genau gleich eingestellt werden, andererseits aber die Datenerfassung und eventuelle Nachregelungen individuell erfolgen können.

Für die einzelnen Mieten kann über einen Belüftungsboden, welcher die Belüftung der Mieten von unten her ermöglicht, die

- \* Temperatur
- \* Feuchtigkeit
- \* Geschwindigkeit (und damit der Druck)

der Zuluft entweder manuell eingegeben, oder über die entsprechenden Sollwerte in den einzelnen Mieten geregelt werden.

Die Regelbarkeit in der Behandlungshalle entspricht nahezu jener eines Festbettreaktors.

Die Anlage wird über einen PC gesteuert, die Aufzeichnung aller Meß- und Regelgrößen erfolgt automatisch. Die Werte können über eine Telefonleitung abgefragt werden und zusätzlich kann über diese Leitung auch der Behandlungsprozeß gesteuert werden.

Beispielhaft für die Datenerfassung zeigt Bild 1 einen Ausschnitt von etwa 3 Stunden, welcher bei der Testphase registriert wurde.

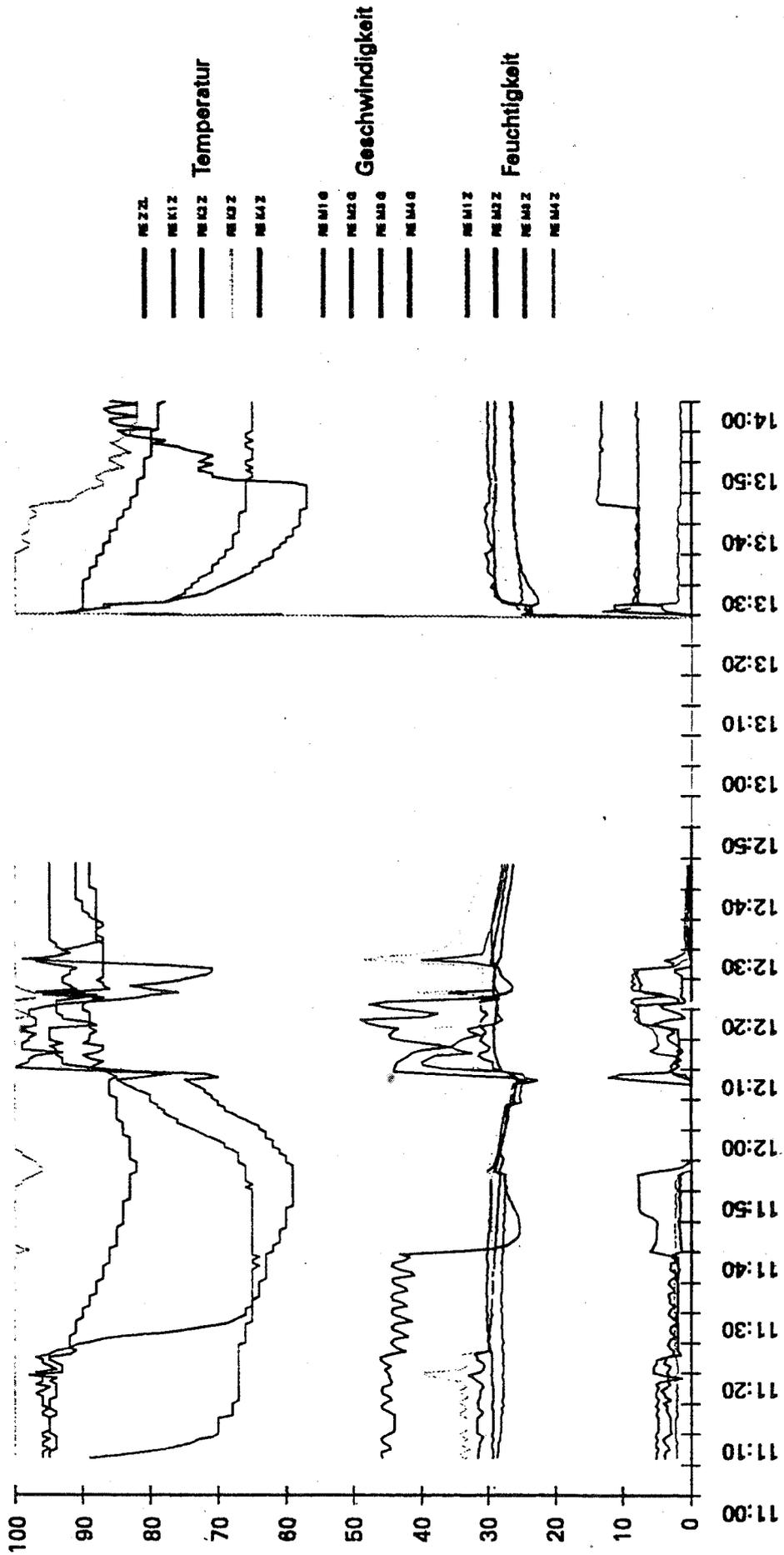


Bild 1: Bodentechnologisches Forschungszentrum Neusiedl  
Datenerfassung - Beispiel

Die genaue Datenerfassung ermöglicht eine detaillierte Auswertung der Abhängigkeiten wie z.B. Belüftung - O<sub>2</sub> Gehalt - Energieverbrauch - Abbauzeit etc.

In den Mieten selbst werden über Meßsonden CO<sub>2</sub>-Konzentration, O<sub>2</sub>-Gehalt, Temperatur und Bodenfeuchtigkeit gemessen, automatisch registriert und nachgeregelt. Damit kann das Behandlungsverfahren spezifisch auf die besonderen Eigenschaften des Bodens und seiner Kontamination angepaßt werden.

## 5. Erfahrungen aus dem bisherigen Betrieb

Neben dem Ziel der Materialbehandlung werden in dieser Anlage auch diverse Untersuchungen z. B. über den Einfluß der Strukturmaterialien, der Sauerstoffversorgung, des Nährstoffgehaltes diverser Zusatzmittel etc. untersucht, wozu jeweils zwei Mieten mit gleichem Ausgangsmaterial unter gleichen Bedingungen parallel gefahren werden.

Generell kann unmittelbar nach dem Aufsetzen einer Miete ein starker Anstieg der Mietentemperatur beobachtet werden (siehe Bild 2).

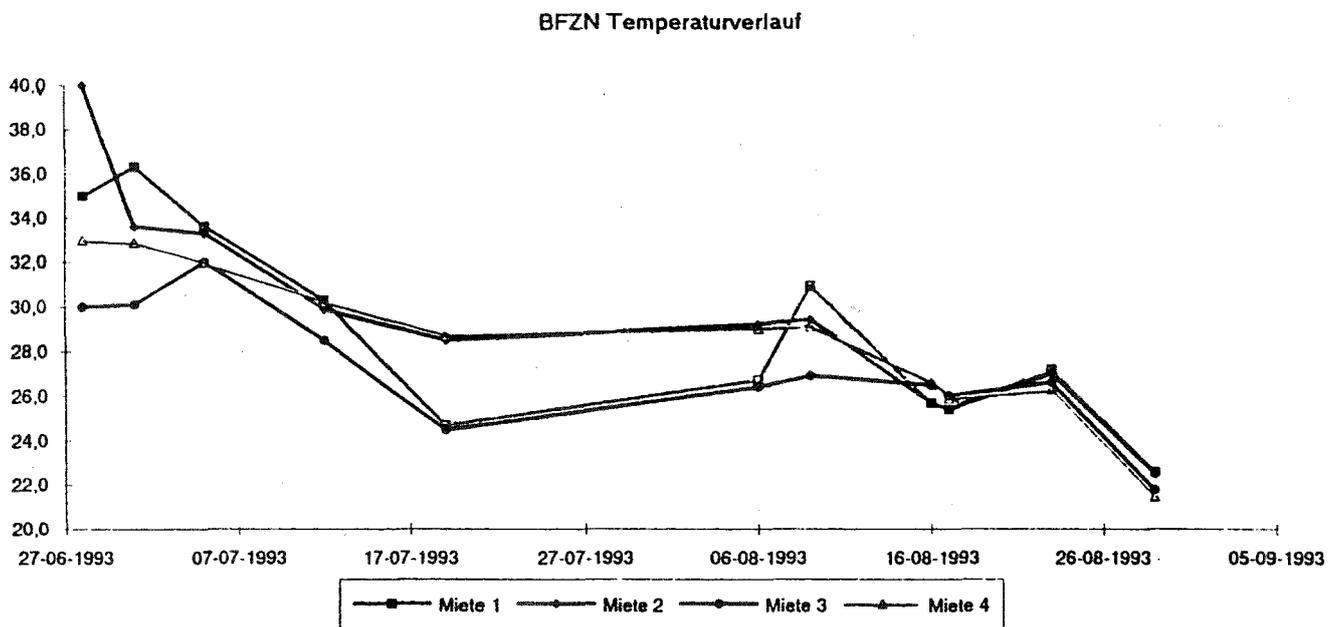


Bild 2: Temperaturverlauf in den einzelnen Mieten

Diese endogene Wärmeentwicklung wird im Laufe der Zeit immer schwächer und geht nach etwa 9 Wochen gänzlich zurück.

Parallel dazu zeigen die aus den wöchentlich entnommenen Bodenproben erhaltenen Gaschromatogramme (FID) eine starke Veränderung (Degradation), welche auch im Absolutgehalt (IR Analyse) nachvollziehbar ist. Bild 3 zeigt drei ausgewählte Chromatogramme, welche zeigen, daß durch die vorgenommene Bodenbehandlung insbesondere auch jene längerkettigen Fraktionen über C<sub>20</sub> abgebaut wurden, welche sich unter den gegebenen Bedingungen sicher nicht über die Luft austragen lassen.

Im angeführten Beispiel konnte schon bei dem ersten Behandlungsdurchgang in dieser Anlage nach rund 4,5 Monaten der behördlich vorgeschriebene Grenzwert für die Wiederausbringung des Materials erreicht werden, wobei die Ausgangskontamination bei 10.000 - 15.000 mg/kg lag und das Material als Schluff, sandig, tonig, also als feinkörniger Boden zu klassifizieren war.

## 6. Ausblick

Die anhand der einschlägigen, während der Behandlung gewonnenen Erkenntnisse, welche sich von Laborergebnissen durch den industriellen Maßstab deutlich unterscheiden, werden in der on-site Technologie umgesetzt. Dafür liegen die rechtlichen Voraussetzungen gemäß dem Abfallwirtschaftsgesetz bereits vor.

Zusätzlich werden die Daten im Zuge von Forschungsarbeiten in Zusammenarbeit mit Universitäten weiter ausgewertet.

Sig. 1 in A:\MIETE3\001F0245.D ( Merged )

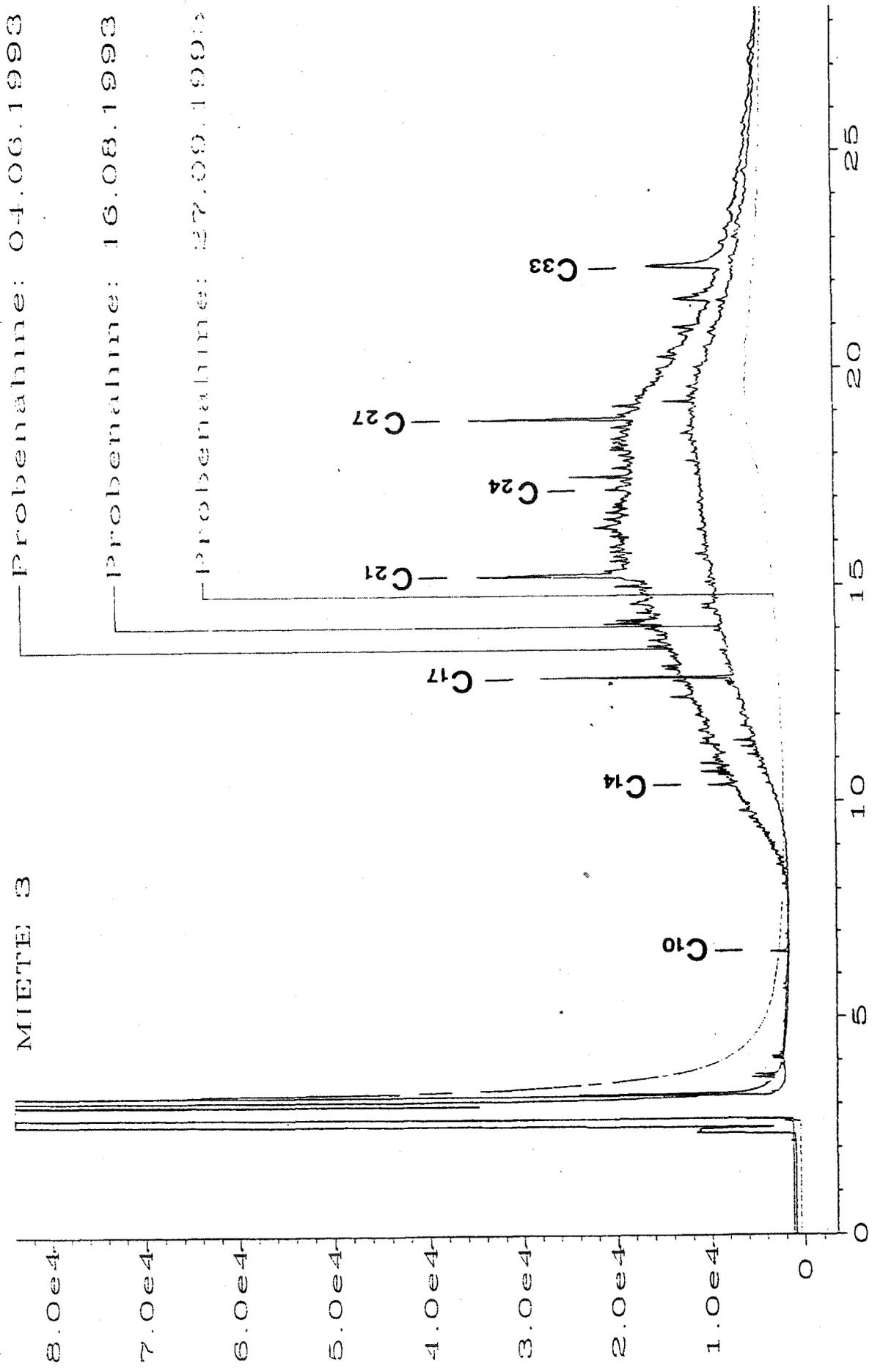


Bild 3: Gaschromatogramme zu Beginn, während und nach der Behandlung



## BIOLOGISCHE BODENSANIERUNG IM BODENREINIGUNGSZENTRUM ARNOLDSTEIN

Dr. H. Wentner,

ALTEC-Alpine Umwelttechnik Ges.m.b.H., Schillerstraße 2, 8700 Leoben

Die Altec-Alpine Umwelttechnik Ges.m.b.H. ist der Spezialist in Sachen mikrobiologischer Bodenreinigung. Mit Hilfe des von der Firmengruppe "Umweltschutz Nord" entwickelten "Terraferm-Biosystem Erde".

In der "mikrobiologischen Bodenbehandlungsanlage im Industriepark Arnoldstein" werden seit 1992 ölverunreinigte Böden (Schlüsselnr. 31423 der ÖNORM S 2100, vom 1. März 1990) und eingeschränkt sonstige verunreinigte Böden (Schlüsselnr. 31424 der ÖNORM S 2100, vom 1. März 1990) mikrobiologisch behandelt. Es handelt sich dabei ausschließlich um Verunreinigungen durch Mineralölkohlenwasserstoffe, die in Motoröl, Heizöl, Benzin, Dieselöl, Kerosin, Rohöl usw. enthalten sind.

Die Jahreskapazität dieser Anlage beträgt ca. 12.000 to, wobei der gereinigte Boden vorerst für Rekultivierungszwecke im ehemaligen BBU-Gelände Verwendung findet.

Die Regeneration belasteter Böden durch mikrobiellen Abbau beruht auf der Fähigkeit von Bakterien und Pilzen, Schadstoffe als Energie- und Nährstoffquelle zu nutzen. Man weiß heute, daß fast alle organischen Schadstoffe durch Mikroorganismen in harmlose Substanzen umgewandelt werden können.

Großtechnische Anwendungen mikrobiologischer Reinigungsverfahren liegen vor allem im Bereich von Mineralölverunreinigungen vor. Erfolge konnten jedoch inzwischen auch beim Abbau von aromatischen, chlorierten polycyclischen-aromatischen und polychlorierten Kohlenwasserstoffen erzielt werden. Daneben erweisen sich viele andere Chemikalien als biologisch abbaubar.

Die ökologische Bedeutung der Bodenreinigung durch Mikroorganismen liegt zum einen darin, daß die Schadstoffe als solche tatsächlich beseitigt und nicht nur verlagert werden. Zum anderen ist durch die hohe Qualität des Endproduktes ein hochwertiges, biologisch aktives Bodenmaterial gegeben, das eine gute Eignung sowohl zur Wiederverwendung in Landwirtschaft und Gartenbau als auch zur Deponieabdeckung, als Lärmschutzwall oder zur Bodenverfüllung besitzt. Deshalb ist diese Art der Schadstoffeliminierung eine echte Wertstoffrückführung im Sinne einer umweltbewußten, ressourcenschonenden Wirtschaftsweise.

**Voraussetzungen:**

Neben dem Vorhandensein von Mikroorganismen, die über entsprechende Stoffwechselfotentiale verfügen, müssen im Boden geeignete Milieubedingungen herrschen, damit der Schadstoffumsatz schnell und vollständig erfolgt.

Die mikrobiologische Bodenreinigung durch die Intensivrotte im Terraferm-Verfahren ist darauf ausgelegt, die Parameter während des gesamten Behandlungszeitraumes im Optimum zu halten. Um dieses zu gewährleisten, wird eine gründliche Voruntersuchung jedes angelieferten Bodens durch die biologisch-chemischen Labors vorgenommen. Die einzelnen Schritte dieser Untersuchung sind in einem Biotest- und Optimierungssystem zusammengefaßt.

**Bodenbearbeitung:**

Der sortierte und klassifizierte Boden wird einer umfangreichen Bodenvorbereitung unterzogen. Diese beinhaltet das Brechen großer Steine und Betonstücke, die Zugabe organischer Substrate zur Verbesserung der Bodenstruktur, die Beimischung mineralischer Nährstoffe und Spurenelemente zur Versorgung der Bodenmikroorganismen, die Anreicherung des Bodens mit adaptierten Bakterien und Pilzen sowie das massive Einbringen von Sauerstoff.

Der biologische Schadstoffabbau erfolgt schließlich in einem dynamischen Fermentationssystem, in dem alle Parameter, wie Temperatur, Sauerstoffgehalt, Nährstoffversorgung und Mikroorganismenbesatz im Optimum gehalten werden.

**Qualitätsprüfung:**

Der gereinigte Boden wird erneut einer sorgfältigen chemischen und biologischen Prüfung unterzogen.

Der gesamte Prozeß von der Annahme bis zum Abtransport des gereinigten Bodens wird ständig durch die biologisch-chemischen Labors überwacht und gesteuert. Damit ist gewährleistet, daß keine gefährlichen Reststoffe im Boden verbleiben und die vorgeschriebenen Grenzwerte eingehalten werden.

**Vorteile des Terraferm-Verfahrens:**

Durch die Einstellung und Aufrechterhaltung kontrollierter Abbaubedingungen zu jeder Zeit und an jeder Stelle des Bodens dauert der Abbau mit dem Terraferm-Verfahren drei bis fünf Monate. Die Restkonzentrationen liegen dann im Bereich der natürlicherweise in Böden anzutreffenden Gehalte. Die Abbauezeiten sowie die Schadstoffart und -konzentration wirken sich entscheidend auf die Preisgestaltung der Bodenreinigung aus. Die Mobilität der eingesetzten Spezialmaschinen ermöglicht es, die Bodensanierung sowohl in stationären Anlagen als auch bei größeren Schadensfällen vor Ort vorzunehmen.

Damit ist durch das Terraferm-Biosystem Erde die mikrobiologische Bodenreinigung zu einem ökologisch sinnvollen, ökonomisch vorteilhaften und hinsichtlich Zeit- und Platzbedarf weitgehend optimierten Sanierungsverfahren entwickelt worden, das für eine breite Palette organischer Schadstoffe Anwendung findet (Telefon-Nr.: Geschäftsführung, Hr. Dr. Wentner: 03842/42735, Bodenreinigungszentrum Arnoldstein: 04255/2728)

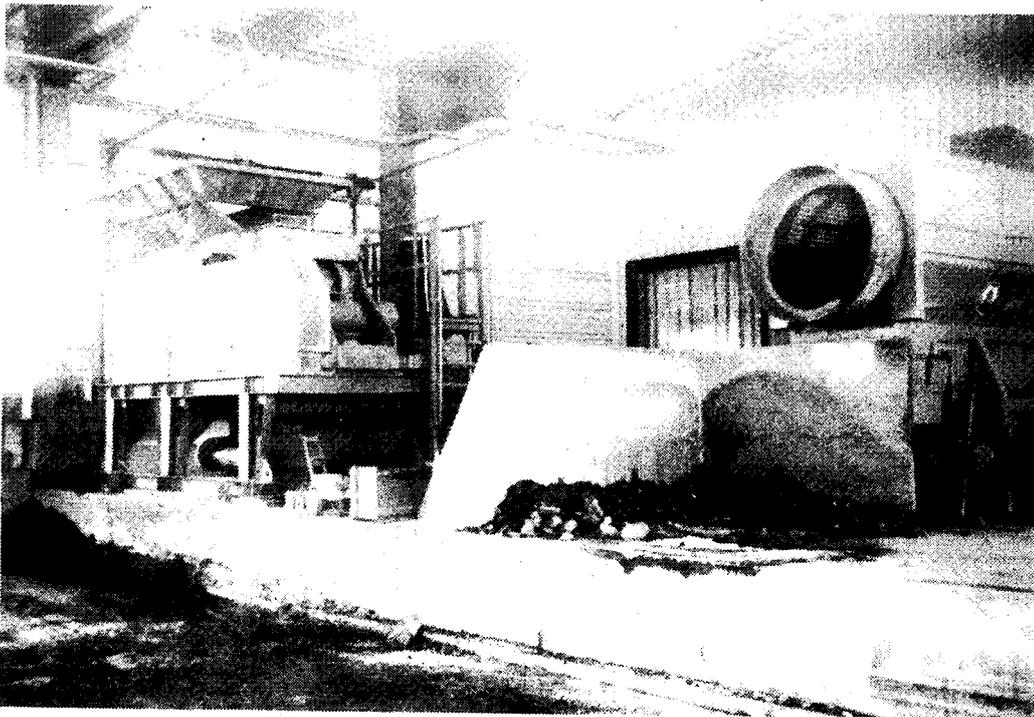
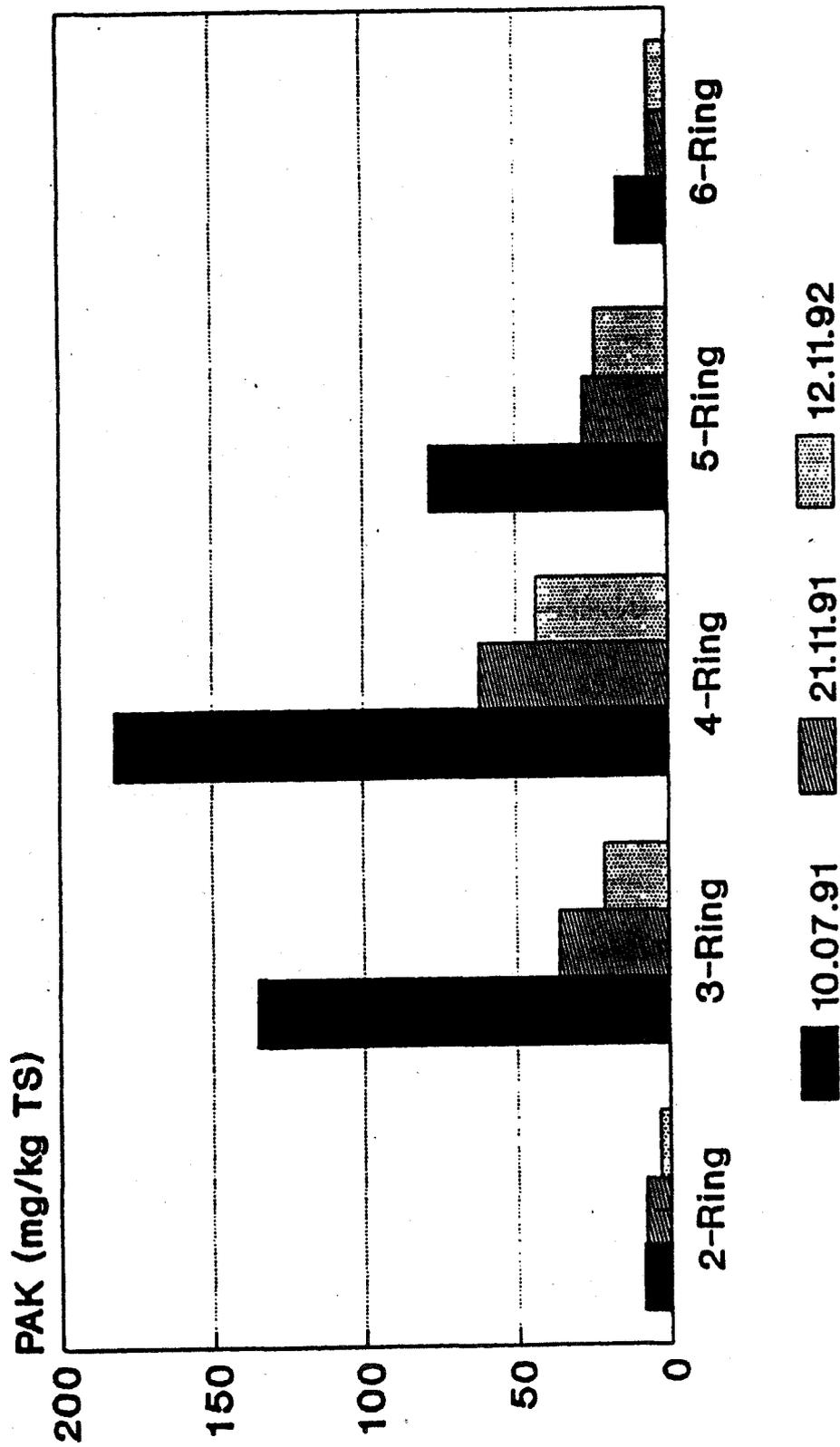


Abb. 1 - Erdaufbereitungsanlage

# VKR Gelsenkirchen 91-92



## Anwendung mikrobiologischer Abfallbehandlungsverfahren im Hause Freudenthaler & Co Umwelttechnik

Dr. Peter Braun

Freudenthaler & Co GmbH  
Umwelttechnik KG

A- 6401 Inzing, Schießstand 8

Das Unternehmen Freudenthaler & Co Umwelttechnik ist seit acht Jahren erfolgreich als Sammler und Beseitiger von gefährlichen Abfällen tätig. Im Bereich Abfallbehandlung/ Abfallbeseitigung werden unter anderen die Technologien Ultrafiltration, Zentrifugation, Oxidation (von Cyaniden, Nitriten), Reduktion (von Chromaten), und Schwermetallseparation angewendet.

Unter dem besonderen Gesichtspunkt der Anwendung möglichst umweltschonender Methoden und der Wiederverwertbarkeit der aufgearbeiteten Stoffe stehen auch die im folgenden beschriebenen mikrobiologischen Verfahren zur Verfügung:

### 1. Anlage zur Behandlung von Sandfang- und Ölabscheiderinhalten

Die zu konditionierenden Öl- Sand- Wassergemische werden nach der Abtrennung der groben mechanischen Verunreinigungen einer Flotation unterzogen. Dabei wird der Großteil der Mineralölbelastung abgetrennt und kann der Verbrennung zugeführt werden.

Die in der nachgeschalteten Siebung und Filtration über eine Kammerfilterpresse anfallende Sandfraktion wird zur weiteren Verminderung der anhaftenden Kohlenwasserstoffe in die weiter unten beschriebene Biobeetanlage eingebracht.

Das aus der Kammerfilterpresse ablaufende Klarwasser ist noch immer mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert und muß nun die für die Einhaltung der Abwassergrenzwerte entscheidende Stufe durchlaufen: In einem 20 m<sup>3</sup>-Bioreaktor werden im Durchlaufverfahren die Kohlenwasserstoffe von schadstoffangepaßten Mikroorganismen abgebaut. Das dabei erzielte Abwasser weist Kohlenwasserstoffkonzentrationen von weniger als 5mg/ l auf.

Dieses Abwasser wird zum größten Teil im Betrieb als Prozeßwasser wiederverwendet, etwa zur Beregnung der Biobeete, zur Reinigung von Fahrzeugen, als Spülwasser und als Löschwasserreserve.

## **2. Biobeetanlage**

Bei der Sanierung oder Stilllegung von Tankstellen oder bei Unfällen mit Tankfahrzeugen fällt immer wieder Erdreich an, welches mit Kohlenwasserstoffen kontaminiert ist.

Als Alternative zur Verbrennung, die nur mehr totes Material ergibt, und zur Deponierung, bei der Deponieraum unnötigerweise verschwendet wird, kann das biologisch gereinigte Erdreich wieder nutzbringend verwendet werden.

In der analytischen Voruntersuchung wird der Grad der Kontamination ermittelt. Darauf aufbauend werden die Mengen an den erforderlichen schadstoffadaptierten Mikroorganismen und an Nährstoffen bestimmt.

Die Mikroorganismen und Nährstoffe werden bei der Einbringung des belasteten Materials in die Biobeetanlage zugegeben. In der Folge müssen die für einen optimalen Schadstoffabbau notwendigen Faktoren wie Sauerstoff, Feuchtigkeit und Temperatur eingestellt und eingehalten werden.

Bei Beendigung der Behandlung wird der Behandlungserfolg, das heißt die Einhaltung der festgelegten Schadstoffgrenzwerte, durch ein unabhängiges Institut überprüft und das Erdreich kann nach erfolgter Freigabe wieder eingesetzt werden.

## **3. Anlage zur Behandlung von mit organischen Schadstoffen kontaminierten Abwässern**

Bei vielen gewerblichen und industriellen Abwässern ist es möglich, durch den Einsatz von speziell für die jeweilige Problematik ausgesuchten Mikroorganismen die Schadstoffbelastung wieder auf die gesetzlichen Einleitgrenzwerte zu verringern.

In der ersten Behandlungsstufe werden die Abwässer neutralisiert, um einen für den Schadstoffabbau günstigen pH- Wert einzustellen.

Im eigentlichen Reinigungsprozeß werden in einem Bioreaktor die jeweils ausgewählten Starterkulturen angesiedelt und mit langsam steigenden Abwassermengen belastet. Der Abbau der Kontamination wird laufend analytisch verfolgt.

Im Idealfall kann nach Durchlaufen der diskontinuierlichen Startphase ein kontinuierlicher Betrieb erreicht werden.

Die gereinigten Abwässer können wieder als Prozeßwasser eingesetzt oder der örtlichen Kläranlage zugeführt werden.

## **Biologische Bodensanierung im Erdtechnologie- und Behandlungszentrum Edt bei Lambach**

Mag. Emil Joas, Dietmar Pressler, Walter Zahn

ETB, Linzer Straße 19, A-4650 Edt bei Lambach

Die Firma ETB beschäftigt sich zusammen mit den Firmen ARJOBAS und PROTERRA mit der mikrobiologischen Behandlung von ölkontaminierten Böden. Das Behandlungszentrum in Edt bei Lambach verarbeitet jährlich ca. 10.000 Tonnen. Anhand eines konkreten Behandlungsbeispiels soll der verfahrenstechnische Ablauf und die mikrobielle Behandlung vorgestellt werden.

Ca. 1.000 Tonnen Kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden stellen eine Charge dar. Bei dem gegenständlichen Einsatz handelt es sich vorwiegend um Roh-, Heiz- und Dieselöle, der Boden ist ein Gemisch aus lehmigen und schottrigen Komponenten mit einem Lehmanteil von über 15%. Die Eingangsanalysen entsprechen der Verunreinigung von ca. 20.000 mg KW/kg Trockensubstanz. Die Behandlung einer derartigen Charge unterliegt folgenden, exakt definierten Bedingungen und Terminen.

1. Zeitlicher Ablauf der Behandlung ..... 6 Monate
  
2. Maximale Durchschnittskonzentration  
der Restverunreinigung von extrahierbaren  
Mineralöl-Kohlenwasserstoffen ..... 200 mg/kg Trockensubstanz
  
3. Maximale Durchschnittskonzentration  
der Verunreinigung im Eluat an  
extrahierbaren, polaren Stoffen ..... < 0,1 mg/l

Die Behandlung des kontaminierten Erdreiches wird im Behandlungszentrum Lambach durchgeführt, die Temperaturen in den Hallen schwanken jahreszeitlich bedingt zwischen 0° bis 30°C. Die Durchschnittstemperatur der im Abbau befindlichen Erdmaterialien liegt zwischen 20 und 25°C. Die Behandlung der kontaminierten Böden erfolgt nach der Methode ARJOBAS, und beruht auf der Anwendung des Pilzpräparates "VITALISATOR".

## VERFAHRENSBESCHREIBUNG

### 1. Einsatz der Verfahrenstechnologie

Für Kohlenwasserstoff-Verunreinigungen in Böden liegt ein technisches Konzept vor, das prinzipiell Möglichkeiten darstellt für

- Dekontaminierung von Verunreinigungen in Böden durch Öl und Ölprodukte.
- Metabolisierung und Inaktivierung bzw. Mineralisierung weiterer organischer Problemstoffe
- Beschleunigung, Oxidation und Rekultivation der mit Ölprodukten kontaminierten Böden.

Das Pilzpräparat "Vitalisator" ist ein flüssiges Emulsionsprodukt, das aufeinander abgestimmte Pilzpopulationen enthält und unter definierten Bedingungen Kohlenwasserstoffe sowohl metabolisiert als auch mineralisiert.

Die Art und Weise der Anwendung beruht sowohl auf der Wirkung der mit dem Präparat zugegebenen Pilzpopulationen, als auch auf der Stimulation der Aktivität der Biozönose durch Zugabe von adäquaten Nähr- und Wirkstoffen.

Die im Präparat enthaltenen Pilzstämme zeichnen sich durch hohe Oxidationsleistung insbesondere gegenüber Kohlenwasserstoffen aus, und zwar sowohl bei aliphatischen, als auch zyklischen Strukturen. Durch irreversible Abbauvorgänge entstehen primär ökologisch inaktive Metaboliten, die sekundär einer weiteren Mineralisierung unterworfen werden.

Das Pilzpräparat "Vitalisator" wird für den Bioabbau von Kohlenwasserstoffen mit dem Ziel der absoluten Reinigung des Bodens und der Sicherung eines natürlichen Belebungsgrades für weitere bakterielle Selbstreinigungsvorgänge eingesetzt.

Anwendungsmöglichkeiten von Vitalisator sind kontaminierte Böden und Schlämme, wie sie als Altlasten oder bei Unfällen anfallen.

Das Biopräparat wird in flüssiger Form hergestellt und hat eine Konzentration an Pilz- und Bakterienzellen von  $10^{10}$  bis  $10^{11}$  pro Gramm Trockensubstanz. Im Behandlungszentrum Edt bei Lambach wird das kontaminierte Material in Mieten aufgesetzt und beimpft.

Die Durchführung erfolgt mittels Fräs- bzw. Wendegerät und durch direktes Einspritzen der Pilzlösung. Zusätzlich werden dem kontaminierten Boden je nach Bedarf Düngemittel, Kohlenstoffträger und Komposte zugesetzt.

Je nach Kontamination und Bodenart erfolgt die Zugabe des Biopräparats zwei- bis dreimal. Außerdem ist es für den Behandlungserfolg notwendig, die Mieten im feuchten Zustand zu halten, wobei ein TS-Gehalt von 65 - 70% angestrebt wird.

Alle 3-4 Wochen wird das Material mit einem Mietenfräsgerät umgesetzt, wobei es vor allem um die Materialzerkleinerung und die Schaffung neuer Angriffsoberflächen für die Biologie geht und nur bedingt um den Sauerstoffeintrag, der naturgemäß bei der Pilzrotte erheblich weniger Probleme macht als bei der Bakterienrotte. Zur Versorgung der Mieten mit Sauerstoff wird das Material ca. 3-wöchig mittels Mietenfräsgerät behandelt.

## **2. Verfahrenstechnologie**

Das Prinzip des Bioabbaus mittels des ARJOBAS-Verfahrens besteht in der Ausnutzung von Pilzpopulationen, die Enzyme produzieren. Diese dispergieren und metabolisieren auch schwerabbaubaren Strukturen und zerlegen sie.

Die verwendeten Pilzstämme benützen Kohlenwasserstoffe als C- und Energiequelle. Nachstehend angeführte Beispiele von einem einfachen Bioabbau bei Paraffin und einem komplizierteren Abbau bei Aromaten zeigen, daß der Bioabbauprozess eine allmähliche Zerstörung der komplizierten Kohlenwasserstoffstrukturen darstellt und sinngemäß einer trockenen Hydrolyse entspricht.

Aus den mikrobiologischen Gesetzmäßigkeiten geht hervor, daß die Effektivität des Bioabbaus einerseits von den geeigneten Lebensbedingungen der Mikroorganismen wie Wärme, Wasser, Sauerstoff, Nährstoffe, u.a., andererseits von der Menge der vorhandenen Kohlenwasserstoffkontamination und von der Zusammensetzung und Struktur des Bodens abhängt.

## **3. Behandlung des kontaminierten Erdreiches mit dem ETB-BIOSAFE-VERFAHREN (Biologie Firma Arjobas)**

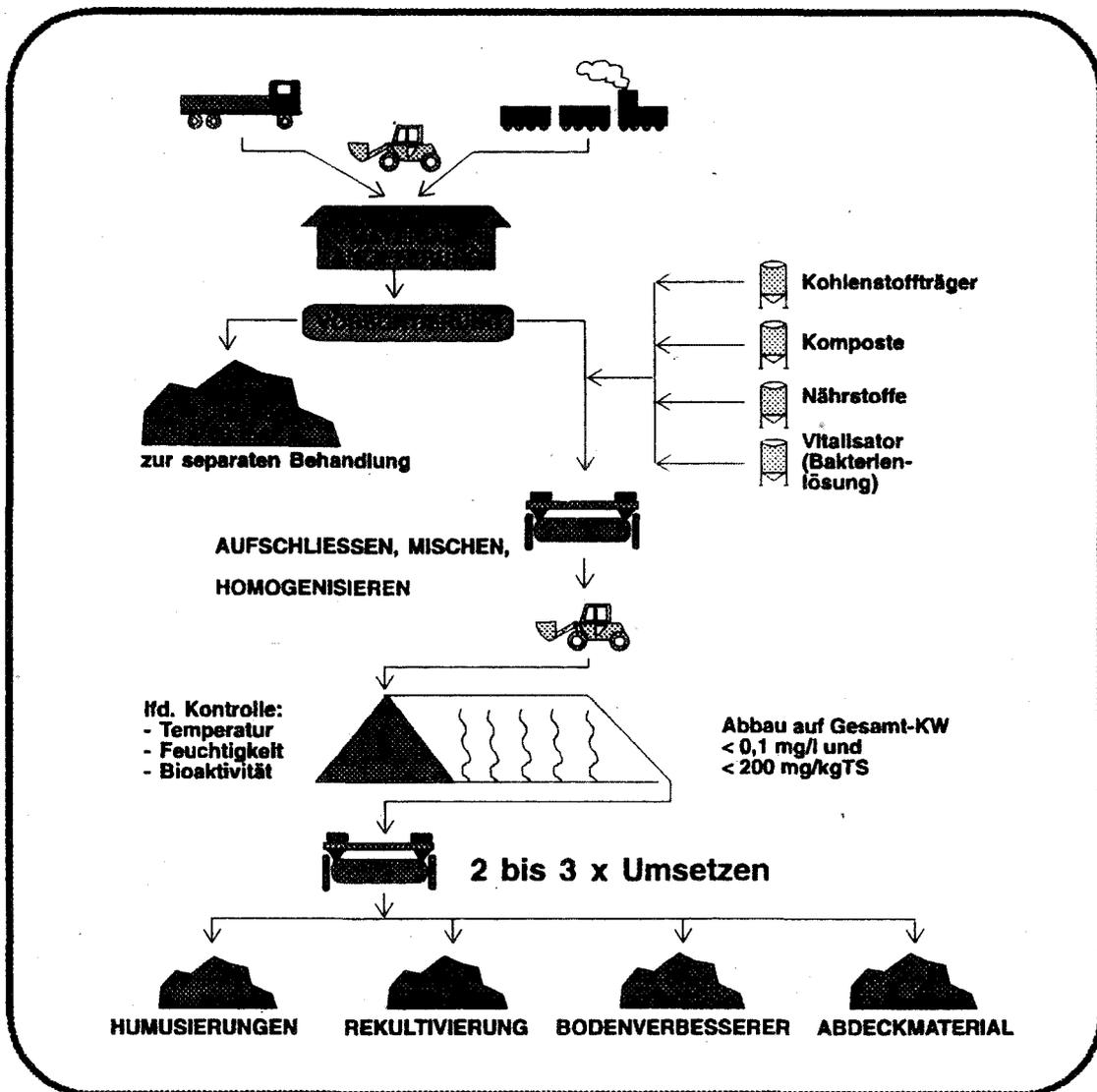
Das in erster Linie mit Mineralölen kontaminierte Erdreich wird bevor es zur Behandlung kommt einer Voruntersuchung durch eine Bebrütung im Labor bzw. analytischen Beurteilung unterzogen.

Wenn diese Untersuchungen positiv ausfallen, wird das Material, das erfahrungsgemäß mit durchschnittlich 3% Kohlenwasserstoffen belastet ist, übernommen.

Vor der eigentlichen Behandlung wird die Korngröße > 60 mm ausgesiebt.

Das auf diese Weise vorbereitete Material wird anschließend nach einem bereits aufgrund der Laboruntersuchungen festgelegten Rezept, z.B. mit Komposten, Sägespäne als Kohlenstoffträger, Gesteinsmehl, Stickstoffträgern usw., mit einer Spezialfräsmaschine aufgeschlossen und vermischt, wobei bereits zu diesem Zeitpunkt die Nährlösung mit den Mikroorganismen aufgebracht wird. Anschließend erfolgt das Aufsetzen des Materials in einer Schichthöhe bis 2,5 m.

Die Ablaufschritte des zu behandelnden Materials sind in nachstehender Abbildung dargestellt:



Der mikrobiologische Abbau der Kohlenwasserstoffe zu  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erfolgt gemäß dem eingesetzten Verfahren ausschließlich im aeroben Bereich und leicht saurem bis neutralem Milieu.

Die Überwachung der Abbautätigkeit geschieht in erster Linie durch eine genaue Messung der Temperatur und Feuchtigkeit im Mietenkörper. Durch die Höhe der Temperatur kann auf Intensität des KW-Abbaus, aus einer gleichmäßigen Temperaturverteilung über den gesamten Bereich der Charge auf einen homogenen Abbau der KW's geschlossen werden. Beginnt die Temperatur bei annähernd gleichen Umgebungstemperaturen stetig abzusinken, so ist dies ein sicheres Zeichen, daß der für den Abbau der KW erforderliche Sauerstoffpartialdruck fällt und sich somit die Abbaugeschwindigkeit reduziert. Durch ein Umsetzen und Belüften der Charge wird die Mikrobiologie und somit die Abbaugeschwindigkeit wiederum optimiert.

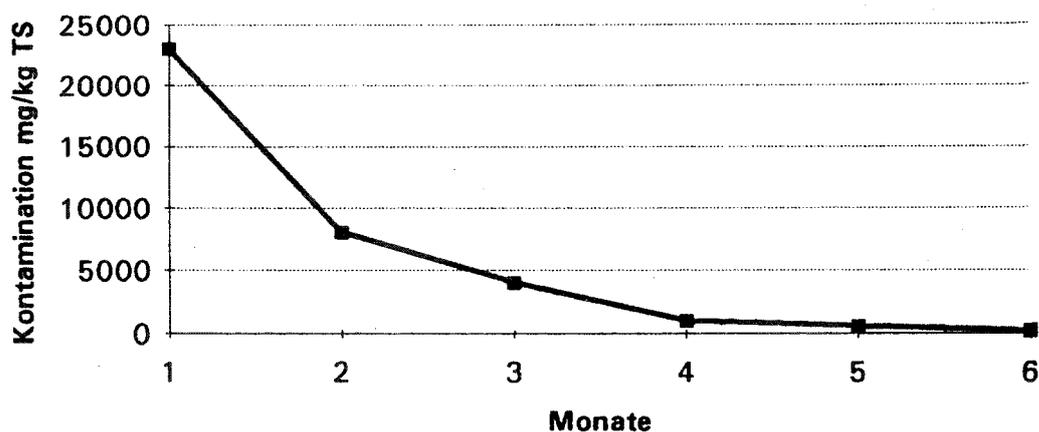
Nach den Forderungen der OÖ Landesregierung müssen für die Wiederverwertung des behandelten Materials folgende Kriterien erreicht werden:

KW-Eluat: < 0,1 mg/l

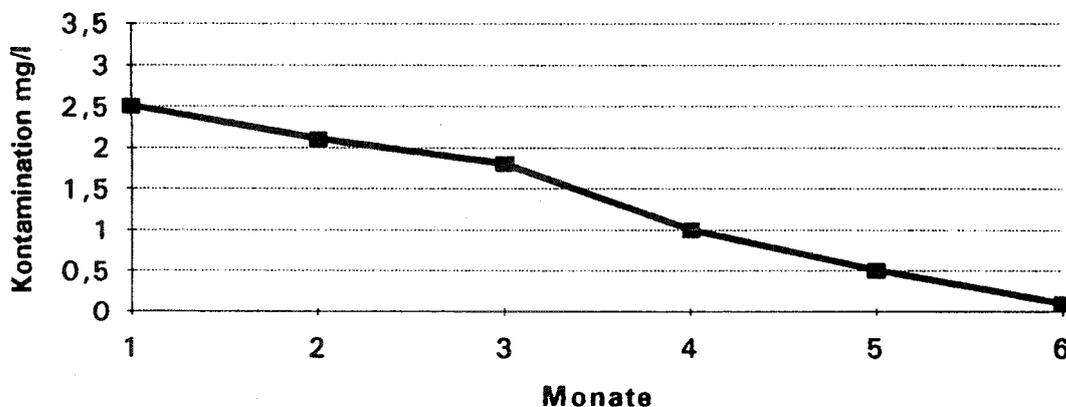
Gesamt KW-Gehalt: < 200 mg/kg TS

Der Eluattest wird gemäß DIN 38414-DEV S4 durchgeführt. Zur Bestimmung des Gesamtgehaltes an Mineralölsubstanzen ist ein Kaltauszug mit Abtrennung der polaren Verbindungen nach DIN 38409-H18 vorgesehen. Auf diese Weise werden alle Kohlenwasserstoffe bis zu einer Kettenlänge von C40 erfaßt. Alle über C40 liegenden Verbindungen sind wasserunlöslich, entsprechen in ihrem Umweltverhalten Inertmaterialien und können somit zu keiner Beeinträchtigung der Umwelt führen. Um die oben angeführten Werte erreichen zu können, ist ein 3 - 4maliges Umsetzen mit einer Gesamtbehandlungsdauer von 4 bis 6 Monaten, abhängig von der Ausgangsbelastung, erforderlich.

### ABBAUKURVE GESAMT KW



### ABBAUKURVE ELUAT



Aus den oben dargestellten Diagrammen ist zu ersehen, daß die mikrobielle Reinigung des ölkontaminierten Bodens in nur 180 Tagen durchgeführt werden konnte.



## BIOCRACK - ein Nährstoffkonzentrat eröffnet neue Möglichkeiten der biologischen Bodensanierung.

Joachim Bochberg, Horst Warning

COGNIS Gesellschaft für Bio- und Umwelttechnologie mbH  
Marbacher Straße 114, D-40597 Düsseldorf

Die Herstellung eines ausgeglichenen C-N-P - Verhältnisses ist neben hinreichender Belüftung und Bodenfeuchte eine essentielle Bedingung für das Gelingen einer biologischen Sanierungsmaßnahme. Ein Problemfeld stellt dabei häufig die ausgewogene und zugleich schadstoffnahe Verteilung des Nährstoffes dar. Die Verbreitung des Schadstoffs im Boden vollzieht sich oft nach "chaotischen" Prinzipien, die technisch nur schwer zu simulieren sind. Auch bei Mietenverfahren ist eine wirklich 100%ige Homogenisierung des kontaminierten Bodenmaterials technisch nicht immer zu gewährleisten oder schlicht unwirtschaftlich.

Häufig stellt sich bei reinen biologischen Sanierungsmaßnahmen auch die Frage der Schadstoffverfügbarkeit, ein Problem, das oft durch Kopplung mit mechanischen oder hydraulischen Techniken zu lösen versucht wird. Auch dabei stößt man meist auf Grenzen, die dem Wünschenswerten durch das ökonomisch Machbare aufgezeigt werden.

Die Firma COGNIS, ein 1991 gegründetes Tochterunternehmen der Firma Henkel mit den Geschäftsfeldern Bio- und Umwelttechnologie, hat sich der Herausforderung gestellt, diesen gordischen Knoten zu lösen. In der biotechnologischen Forschung wurde BIOCRACK entwickelt, ein flüssiges Wirkstoffkonzentrat zur Sanierung von Böden, die mit organischen Schadstoffen belastet sind. Ein Hauptaugenmerk galt insbesondere Mineralölkohlenwasserstoffen und ihrer Entfernung durch in-situ-Maßnahmen.

Bisher waren in-situ-Sanierungen nicht immer umweltverträglich abzuwickeln. Die Anwendung von handelsüblichem Mineraldünger als Nährstoffquelle führt zu einer kritischen Bodenbelastung mit grundwassergefährdenden Stoffen wie Ammonium oder Nitrat, und die Schadstoffmobilisierung durch Verwendung hoch oberflächenaktiver Tenside sorgt häufig für eine ungewollte Auswaschung des Kontaminats ins Grundwasser; ein Effekt, der meist nur durch intensive Kontrolle und aufwendige hydraulische Maßnahmen im Griff gehalten werden kann. Damit wurden der Anwendung von in-situ-Verfahren bei der Bodensanierung häufig ökonomische Grenzen gezogen, die diese an sich umwelt- und ressourcenschonende Technologie nicht verdient hat.

Die daraus abgeleiteten Rahmenbedingungen für die Entwicklung von BIOCRACK verlangten daher ein Produkt, das sich leicht und schadstoffnah im kontaminierten Boden verteilt, die Bioverfügbarkeit des Kontaminats erhöht, ohne unerwünschte Auswascheffekte zu begünstigen, und darüber hinaus selbst leicht und schnell ab-

gebaut wird ("readily biodegradable" gemäß Modifiziertem OECD-Screeningtest). Diese Forderungen werden durch das spezielle Rezepturdesign des Nährstoffkonzentrats BIOCRACK erfüllt.

Die Verwendung lipophiler Grundsubstanzen als Nährstoffträger, die zu 95 % als Lebens- oder Futtermittelinhaltsstoffe zugelassen sind, sorgt einerseits für die umweltschonende Einsetzbarkeit der Anwendungslösung - was sich auch in der Einstufung mit Wassergefährdungsklasse 0 nach DIN zeigt -, andererseits auch für eine optimierte Nährstoffverteilung durch ölähnliches Bodenbenetzungsverhalten mit vergleichbarer Haftung an der Bodenmatrix. Deshalb führt auch die Erhöhung der Bioverfügbarkeit des Schadstoffes durch BIOCRACK nicht zu den gefürchteten Auswascherscheinungen ins Sicker- resp. Grundwasser, eine Eigenschaft, die in realitätsnahen Säulenexperimenten an der FH Aachen bestätigt wurde. Hierbei wurde Boden mit einer Belastung von 10.000 mg/kg Heizöl EL in Säulen sechs Wochen lang einer simulierten Dauerregenperiode mit 30 l/m<sup>2</sup>/Tag ausgesetzt (1).

Das optimale Zusammenwirken der BIOCRACK-Nährstoffe bewirkt eine nachhaltige Vermehrung der mikrobiellen Schadstoffabbauer. Beobachtet wurden Vermehrungen um drei bis fünf Zehnerpotenzen innerhalb von 28 Tagen. Der intensivierete mikrobielle Schadstoffabbau bewirkt eine Beschleunigung der biologischen Nahrungskette ohne nachhaltige Zugabe systemfremder Stoffe. Alle Inhaltsstoffe von BIOCRACK sind leicht und schnell biologisch abbaubar und beeinflussen das Ökosystem nicht.

Die Verwendung von BIOCRACK ist bei allen klassischen Sanierungstechniken möglich. Sowohl in der Mieten- als auch in der in-situ-Anwendung ist BIOCRACK unkompliziert anzumischen und auszubringen. Die Standard-Anwendungslösung - Verdünnung 1:20 mit Wasser - kann durch angelegte Kräfte am Ort der Kontamination hergestellt werden. Die Ausbringung erfolgt je nach Schadenslage durch oberflächliche Verrieselung oder Drainage- und Infiltrationstechniken. Bei Mieten- bzw. Biobeet-sanierungen empfiehlt sich außerdem die Einarbeitung der ersten Anwendungsmenge während des Mietenaufbaus.

Seit der Markteinführung im Mai 1993 ist BIOCRACK in zahlreichen verschiedenartigen Sanierungsfällen zum Einsatz gekommen. Die Gesamtmenge behandelten Erdreichs beträgt derzeit etwa 22.000 Tonnen. Das Spektrum der Anwendungsfälle reicht dabei von der "klassischen" Miete nach einer Tankleckage über in-situ-Sanierungen von Überfüllungen und Leitungsdefekten bis hin zu Spezialanwendungen wie der Dekontamination von Sandfanginhalten und der Sanierung einer Altlast, die durch Produktionsrückstände aus der Fettverarbeitung verursacht wurde. Diesen Fall möchten wir etwas näher erläutern.

Beim Rückbau eines ehemaligen Tanklagers für Fettrohstoffe (pflanzliche und tierische Fette als Ausgangsprodukt für die Fettspaltung) fiel ein fetthaltiger Tankrückstand an. Der Fettgehalt dieses Rückstandes betrug ca. 15 %. Zunächst wurde versucht, das Fett in einem Recyclingbetrieb zurückzugewinnen. Der dafür erforderliche hohe Energieaufwand machte dieses Verfahren aber unwirt-

schaftlich. Eine Deponierung auf einer Sonderabfalldeponie wäre ebenfalls mit hohen Kosten verbunden gewesen.

Als Problemlösung bot sich ein mikrobieller Abbau des Fettes durch den Einsatz von BIOCRACK an. Da sich in dem Tankrückstand teilweise größere Fettklumpen befanden, wurde der Einsatz eines Strukturverbessers erforderlich. Der Rückstand wurde deshalb im Verhältnis von etwa 1:1 mit Holzshredder vermischt und zu einer ca. 1 m hohen Miete aufgeschichtet.

Diese Miete wurde mit BIOCRACK-Lösung 1:4 in Wasser berieselt. Für ca. 150 t Rückstand kam eine Tonne BIOCRACK zum Einsatz..

Bereits nach kurzer Zeit stieg die Temperatur in der Miete um 15-20 K, obwohl in der Ausgangsprobe nur geringe Keimzahlen nachgewiesen wurden. Nach ca. 9 Monaten war der Fettgehalt des Materials auf weniger als 1% abgebaut. Das Mietenprodukt hat jetzt eine erdig-humusartige Struktur. Es wird großflächig auf einer ehemaligen Aschehalde als Abdeckmaterial ausgebracht.

#### Literatur:

- (1): Prof. Dr. Günter Heil: "Beeinflussung der Grundwasserbeschaffenheit beim mikrobiellen Abbau von Ölkontaminationen im Boden bei Verwendung von BIOCRACK"; Fachhochschule Aachen, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Aachen, September 1993

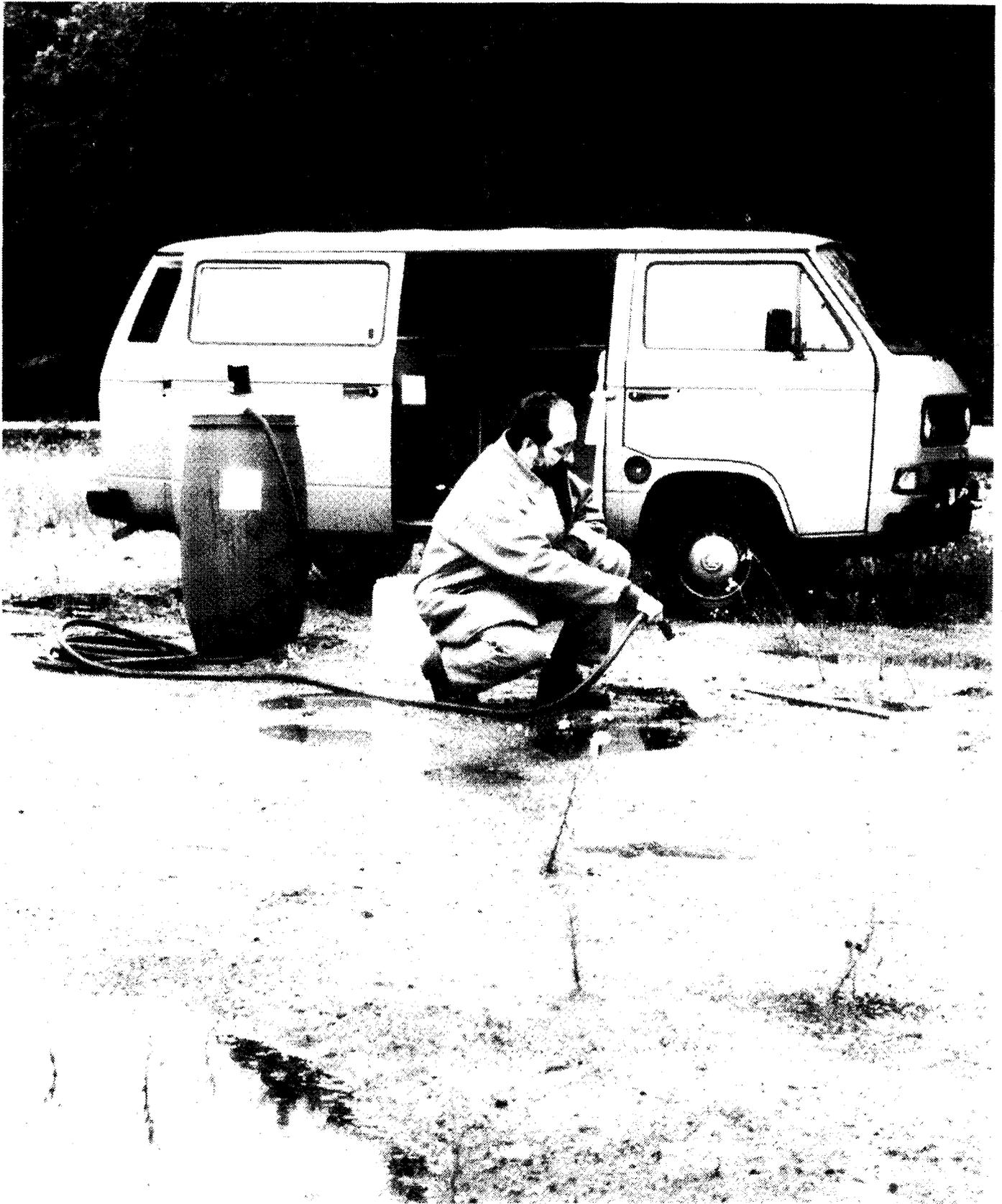


Bild 1: In-situ-Sanierung mit BIOCRACK:  
Infiltration der Anwendungslösung bei einer Pipeline-Leckage  
mit versickertem Schadstoff.

## **Einsatz kombinierter Technologien bei biologischen In-situ und On-site Sanierungen**

**Dr. Peter Niederbacher, Dr. Peter-Jürgen Rissing**

**BGT Boden- und Grundwassererkundungs- und Sanierungsgesellschaft m.b.H.,  
Keplerplatz 14, A-1101 Wien**

Biologische Sanierungsverfahren werden häufig in Kombination mit anderen Sanierungstechnologien eingesetzt, um den Sanierungsvorgang zu beschleunigen, angestrebte Sanierungsziele zu erreichen oder komplexe Schadensprobleme zu lösen.

Die wohl häufigste Verfahrenskombination wird mit Bodenluftabsaugungen eingegangen. Die Bodenluftabsaugung entfernt physikalisch leichtflüchtige organische Verbindungen und sorgt gleichzeitig für die für den mikrobiologischen aeroben Abbau notwendige Sauerstoffversorgung. Typische Anwendungsbeispiele sind die Sanierung frischer Heizöl- und Diesel- sowie alter Vergaserkraftstoffschäden. Die Kombination wird sowohl in situ als auch on site eingesetzt. Je nach standortspezifischen Randbedingungen kann mit oder ohne Zusatz von Nährstoffen gearbeitet werden.

Wird die Kombination um eine gezielte Wasserverrieselung bzw. Reinfiltration erweitert, ergibt sich eine weitere Steigerung der Sanierungsleistung. Untersuchungen an Tankstellenstandorten haben ergeben, daß ca. 57 % des Sanierungserfolges in der ungesättigten Zone auf Bodenluftabsaugung, 37 % auf mikrobiologischem Abbau und 6 % auf den Sickereffekt zurückzuführen sind.

In der gesättigten Zone lassen sich mikrobiologischer Abbau und Air Stripper als In-situ Prozeß miteinander kombinieren (In-situ Stripper; Air Sparging). Die Anwendung ist auf leichtflüchtige organische Verbindungen beschränkt. Erfahrungen liegen vor allem mit Vergaserkraftstoffen vor.



# Das Bio-Puster-Verfahren

Dipl.-Ing. Rudolf Angeli

PORR UMWELTTECHNIK AG, Kelsenstraße 7, 1031 Wien

## 1. EINLEITUNG

Das Bio-Puster-Verfahren von dem ich behaupte, daß es eine Methode zur In-situ-Behandlung von Böden mit mikrobiologisch abbaubaren Kontaminationen ist, wurde für die Umlagerung der Altlast Donaupark in Wien entwickelt. Gestatten Sie, daß ich deshalb mit Ausführungen über dieses Vorhaben beginne:

## 2. GERUCHSTABILISIERUNG BEI DER ALTLAST DONAUPARK

### 2.1. Aufgabenstellung

Im Zuge der Vorarbeiten für die damals geplante EXPO 95 in Wien mußte 1991 eine Altlast zwischen der UNO-City und der A 22 entlang der neuen Donau abgetragen werden. Auf dem Gelände wurde vornehmlich zwischen 1945 und 1962 Bauschutt aber auch Hausmüll deponiert. 1964 wurde die Deponie für eine internationale Gartenausstellung abgedeckt und bepflanzt. Eine Reihe von Gebäuden wurde errichtet.

Die Ausschreibung verlangte den Abtrag von mehr als 1 Million to Material in der extrem kurzen Zeit von 9 Monaten, wobei 800.000 to in nur 6 Monaten umzulagern waren. Das Material bestand zu ca. 40 % aus reinem Abbruchmaterial und zu 60 % aus Bauschutt mit organischen Verunreinigungen und Hausmüll. Besonderes Gewicht sollte darauf gelegt werden, während des Aushubs für die Umgebung Belästigungen durch Lärm und Geruch zu vermeiden.

Die Wiener UNO-City sowie das Konferenzzentrum, ein Erholungsgebiet entlang der Neuen Donau und eine Wohnbebauung in Hauptwindrichtung lagen in unmittelbarer Nachbarschaft zur Altlast. Aus Gründen des Arbeitsschutzes mußte auf die explosive Wirkung des Methan und die Toxizität begleitender Gase, wie Ammoniak, Schwefelwasserstoff und anderer Rücksicht genommen werden. Diese komplexe Problemstellung mit einem extrem kurzen Zeithorizont mußte vor den Augen einer für Umweltfragen sensibilisierten Öffentlichkeit gelöst werden.

Eine Reihe von Möglichkeiten wurden erörtert. Eine davon war die Vereisung der kompletten Deponie vor Abtrag und Transport, eine andere die Einhausung der Altlast und der

Abtransport des Materials über Förderbänder im bestehenden Kanalsystem bis an die Grenzen des verbauten Stadtgebietes.

## 2.2. Die Lösung

Eine Arbeitsgemeinschaft aus drei Firmen erstand schließlich den Auftrag mit dem neuartigen Bio-Puster-Verfahren. Die Methanphase, in der sich der biogene Abfall befand, sollte in einen aeroben Prozeß umgestellt werden. Durch das Einblasen von mit Sauerstoff angereicherter Luft sollten die vorhandenen aeroben Bakterien aktiviert werden. Ein fortschreitender Rotteprozeß mit nur geringer Geruchsentwicklung sollte die Folge sein.

Das System besteht aus zwei wesentlichen Komponenten:  
**Dem Druckluft- und dem Absaugesystem**

Das Druckluftsystem besteht aus Kompressoren welche Windkessel versorgen. Flüssiger Sauerstoff aus einem Tank wird in einem Verdampfer vergast. Letzterer ist über eine Mischkammer mit den Windkesseln verbunden. Die Druckluft wird hier um 10 - 20 % mit Sauerstoff angereichert. Das bedeutet 28 - 34 Volumsprozent Sauerstoff in der Luft. Eine Meß- und Kontrolleinrichtung gewährleistet eine vollautomatische Regulierung der Sauerstoffversorgung.

Die Druckluftverteilung besteht aus der Hauptversorgungsleitung und Verteilleitungen, den "Bio-Pustern" und den Drucklanzen. Der Bio-Puster selbst ist ein Druckkessel an der Spitze einer Drucklanze, der kontinuierlich versorgt wird und in einem wählbaren Intervall (im gegenständlichen Fall 3 sec) schlagartig mit wählbaren Drücken (hier 4 bar) eine bestimmte Luftmenge in das Substrat schießt. Die Drucklanzen werden in Bohrlöcher gesetzt und verdämmt.

Das Absaugesystem besteht aus Sauglanzen, die ebenfalls in Bohrlöcher eingebracht werden, Saug- und Sammelleitungen, einer Saugpumpe, einem Wasserkühler und Biofiltern.

Das Saugsystem hat einerseits die Aufgabe die gewünschte Strömungsrichtung der Luft zu gewährleisten, andererseits keine Gase über die Bodenoberfläche entweichen zu lassen, sondern ausschließlich über die Biofilter. Dazu wird mehr Luft abgesaugt als eingeblasen.

Nachdem die Belüftung abschnittsweise in Feldern erfolgte, wurden an den Rändern die Sauglanzen enger gesetzt, um die schadstoffhaltige Luft nicht an den offenen Aushubböschungen oder in Gebäude austreten zu lassen.

Sortierung: Die behandelten Altlastabschnitte wurden nach Abschluß der Belüftung mit herkömmlichen Erdbaugeräten ausgehoben und mit LKWs zu einer Sortieranlage transportiert.

Die Komponente < 30 mm (ca. 260.000 to), die im wesentlichen die organischen Anteile enthielt, wurde abgeseibt. Sie hatte das Aussehen und den Geruch von reifem Kompost. Sie wurde auf eine Deponie verfrachtet und dort für eine spätere Abdeckung in einer Dicke von über 10 m verdichtet eingebaut zwischengelagert.

Die ursprüngliche Lagerungsdichte betrug 1,4 to/m<sup>3</sup>. Die Dichte im Zwischenlager 1,9 to/m<sup>3</sup> (neben der Entgiftung und Geruchstabilisierung ist auch der wirtschaftliche Gewinn durch Einsparung von Deponievolumen bemerkenswert).

Nach nunmehr 2 Jahre herrschen in der Miete noch immer aerobe Verhältnisse, was auf eine optimale Stabilisierung schließen läßt. Das anfallende Material über 30 mm wurde händisch nachsortiert und nach entsprechender Prüfung auf verschiedene Deponien verlagert.

#### **Begleitenden Messungen:**

Ein ausführliches Meßprogramm wurde durchgeführt. Es umfaßte die Erkundung vor Beginn der Behandlung mit Profilaufnahmen, Analysen, Eluierversuchen und Bodengasmessungen.

Während der Altlastbehandlung wurde das ein- und ausgetragene Gas untersucht, sowie Temperaturverteilungen in den Belüftungsabschnitten. Mit Tracergasmessungen wurde die Gasausbreitung bestimmt. Schließlich wurde die Umgebungsluft auf Schadstoffe hin untersucht und das ausgehobene Altlastmaterial analysiert und eluiert.

### **3. WIRKUNG DES VERFAHRENS**

Innerhalb von wenigen Stunden waren vor allem das Methan aus dem Altlastkörper ausgeblasen und ein steiler Temperaturanstieg als Zeichen der Wirkung aerober Mikroorganismen setzte ein. Nach 10 - 20 Tagen Behandlung war das Material soweit gerottet, daß es nahezu geruchlos ausgehoben werden konnte.

Offensichtlich waren die latent vorhandenen aeroben Mikroorganismen durch das Bio-Puster-Verfahren in kürzester Zeit unter optimale Lebensbedingungen gebracht worden, so daß sie ihre Abbau- und Umbauwirkung voll vornehmen konnten.

Wodurch war das möglich ? Durch kontinuierliche Belüftung mit zwangsweise niedrigen Drücken werden nur große Bodenkäule durchströmt, die Luft sucht den kürzesten Weg an die Bodenoberfläche. Durch die stoßartige Belüftung mit hohen Drücken werden auch kleinere Hohlräume in größeren Entfernungen versorgt. Durch das nicht durchströmte Substrat gelangt der Sauerstoff durch Diffusion, die wesentlich langsamer und ineffizienter vor sich geht. Durch die

Dynamik atmet der Boden gleichsam, nahezu der ganze Bodenkörper wird durch Massenstrom versorgt.

Durch die höheren Drücke werden auch dichtere Substratbereiche aufgebrochen, aus durchnäßten Bereichen das Porenwasser ausgetrieben.

Für die Effektivität und Geschwindigkeit der Sauerstoffversorgung ist in jedem Falle auch der Konzentrationsunterschied des Sauerstoffs in der Luft und des gelösten Sauerstoffs im Bodenwasser maßgeblich. Deshalb ist eine Sauerstoffanreicherung der eingebrachten Luft wesentlich.

#### 4. BODENREINIGUNG IN-SITU

Es lag nahe, die Verwendung der ursprünglich für die Geruchstabilisierung entwickelten Methode für die Bodenreinigung in-situ zu überlegen.

Welche Vorteile hat sie gegenüber anderen Methoden ?

- a) Ein Aushub ist nicht erforderlich
- b) Die Oxydation der Schadstoffe erfolgt tatsächlich an Ort und Stelle. Nur gasförmige Sekundärprodukte werden weitertransportiert. Sie können, wenn erforderlich, durch das Absaugsystem erfaßt und z.B. über Biofilter oder Aktivkohlefilter aufgefangen werden.
- c) Die Anwendung ist auch unter Gebäuden oder an schwer zugänglichen Stellen möglich.
- d) Druck, Frequenz, Lanzenabstände und Luftmengen lassen sich den Gegebenheiten gut anpassen und während der Abbaugänge verändern, was zur Wirtschaftlichkeit und Effektivität beiträgt.

Wo liegen die Grenzen des Verfahrens ?

- a) Die Kontamination muß durch aerobe Mikroorganismen abbaubar sein.
- b) Der Boden darf nicht im Grundwasser liegen.
- c) Der Boden braucht ein gewissen Porenvolumen.
- d) Große Findlinge, Fundamente usw. können das Verfahren stören.
- e) Große Lanzenlängen bedeuten kleinere Druckstöße. Deshalb verteuern große Tiefe des zu reinigenden Bodens das Verfahren, da Voraushübe oder Schächte hergestellt werden müssen.

Was kann mit dem Verfahren zusätzlich bewirkt werden ?

- a) Mit der eingeblasenen Luft kann auch Wasser eingedüst werden.
- b) Mit dem Wasser auch Nährstoffe für die Mikroorganismen.
- c) Auch Bakterienkulturen selbst (wobei überprüft werden muß, ob diese die Druckunterschiede vertragen)
- d) Die freigesetzte Oxidationstemperatur kann bei geringer organischer Belastung und langsamem Abbau sehr klein sein. Um die Abbauvorgänge zu beschleunigen kann die Bodentemperatur durch Einblasen vorgewärmter Luft angehoben werden.

## 5. LYSIMETERVERSUCHE

Es wurde eine Lysimeteranlage gebaut, mit der das Bio-Puster-Verfahren simuliert und an verschiedensten ungestörten oder gestörten Bodenproben getestet werden kann.

Ein solcher Versuch an einem Boden mit einer Kontamination durch schwerflüchtige lipophile Stoffe erbrachte z.B. sehr gute Ergebnisse.

Die Ausgangskontamination von 5.500 mg/kg konnte in 15 Versuchswochen bei Raumtemperatur auf 162 bzw. 407 mg/kg abgebaut werden, wobei sich die Böden in den beiden Lysimetern vornehmlich in der unterschiedlichen Einbaufeuchte unterschieden.

Aus den Lysimeterversuchen die durch laufende Gasmessungen begleitet werden, lassen sich die Abbauvorgänge qualitativ und quantitativ feststellen und auch theoretisch sehr gut nachvollziehen.

## 6. SANIERUNG EINES TANKSTELLENSTANDORTES IN DRESDEN

Derzeit wird mit dem Bio-Puster-Verfahren in Dresden ein ehemaliger Tankstellenstandort gereinigt.

Die ursprünglich vorhandene Kontamination war 100-300 mg BTX/kg bzw. 5000-8000 mg/MKW/kg-Boden (TS).

Es war geplant, die BTX mit Hilfe einer Bodengasabsaugung und nachgeschalteten Aktivkohlefiltern zu entfernen und anschließend den Boden auszuheben und in einer off-site-Anlage die MKW biologisch zu behandeln.

Durch die Kombination der Bodengasabsaugung mit dem Einsatz von Bio-Pustern kann auf den Aushub und die off-

site-Reinigung verzichtet werden. Die biologische Aktivität im Boden äußerte sich durch einen Temperaturanstieg von 15 auf 30 °C innerhalb von 4 Wochen und einem MKW-Abbau von 5000 - 8000 mg/kg auf 1500 mg/kg in der selben Zeit. Der Temperaturanstieg unterstützt darüberhinaus den Austrag der leicht flüchtigen Schadstoffe, sodaß für diese Komponenten eine gegenüber der ursprünglichen Planung verkürzte Sanierungsdauer erwartet wird.

## 7. AUSBLICK

Derzeit ist eine Kompaktanlage für die Versorgung von bis zu 60 Bio-Pustern im Bau. Sie wird im Jänner 1994 zur Verfügung stehen, und bei der Sanierung der Fischer-Deponie zum Einsatz kommen. Darüberhinaus gewährleistet die Anlage einen kurzfristigen Einsatz auch für andere größere Vorhaben.

In Zukunft sollten jedenfalls in-situ-Sanierungen mit dem Bio-Puster-Verfahren anderen Methoden technisch und wirtschaftlich gegenüber gestellt werden. Ich bin davon überzeugt, daß sich das Bio-Puster-Verfahren in vielen Fällen als die bessere Methode erweisen wird.

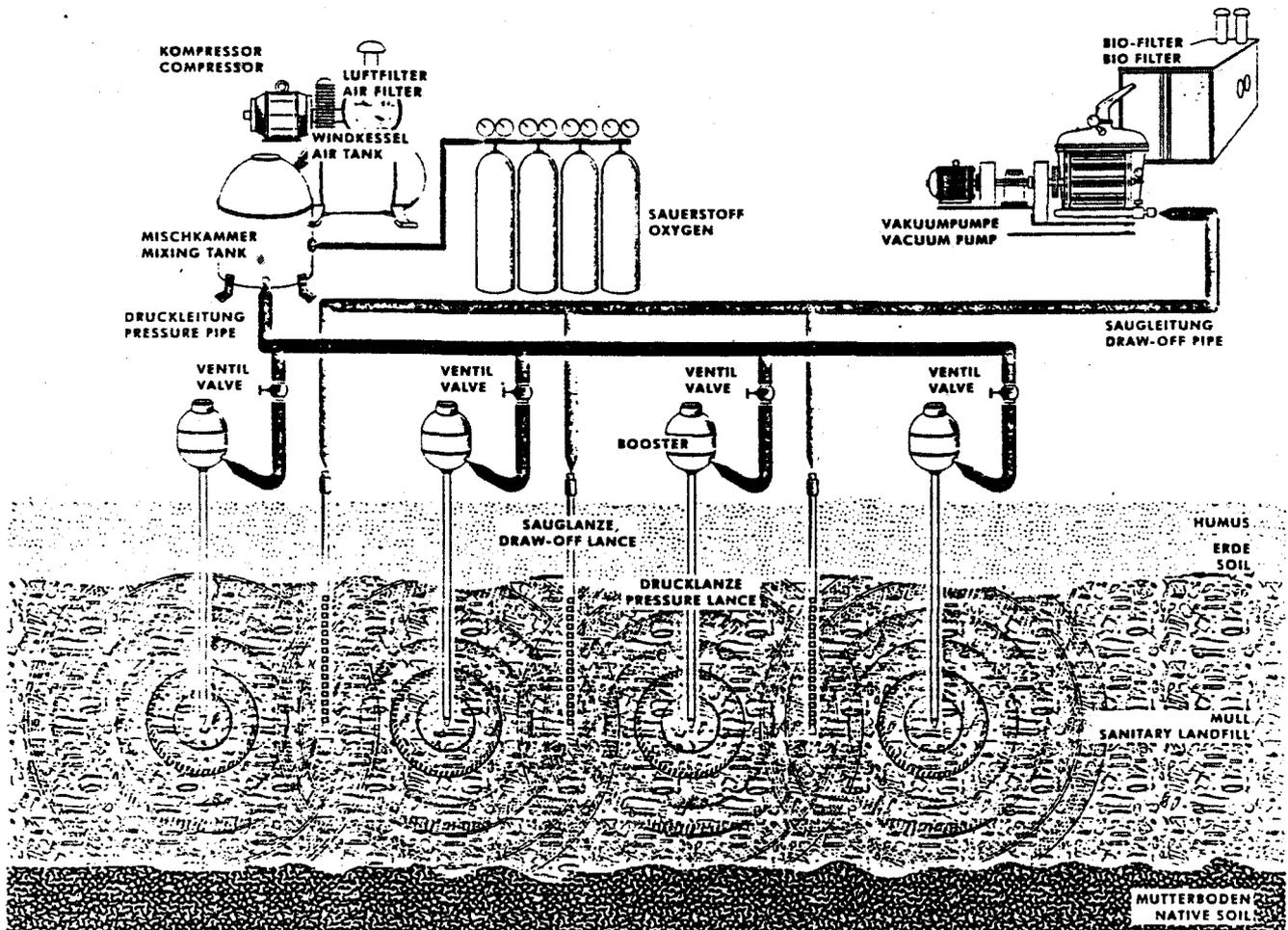


Abb. 1: Verfahrensschema

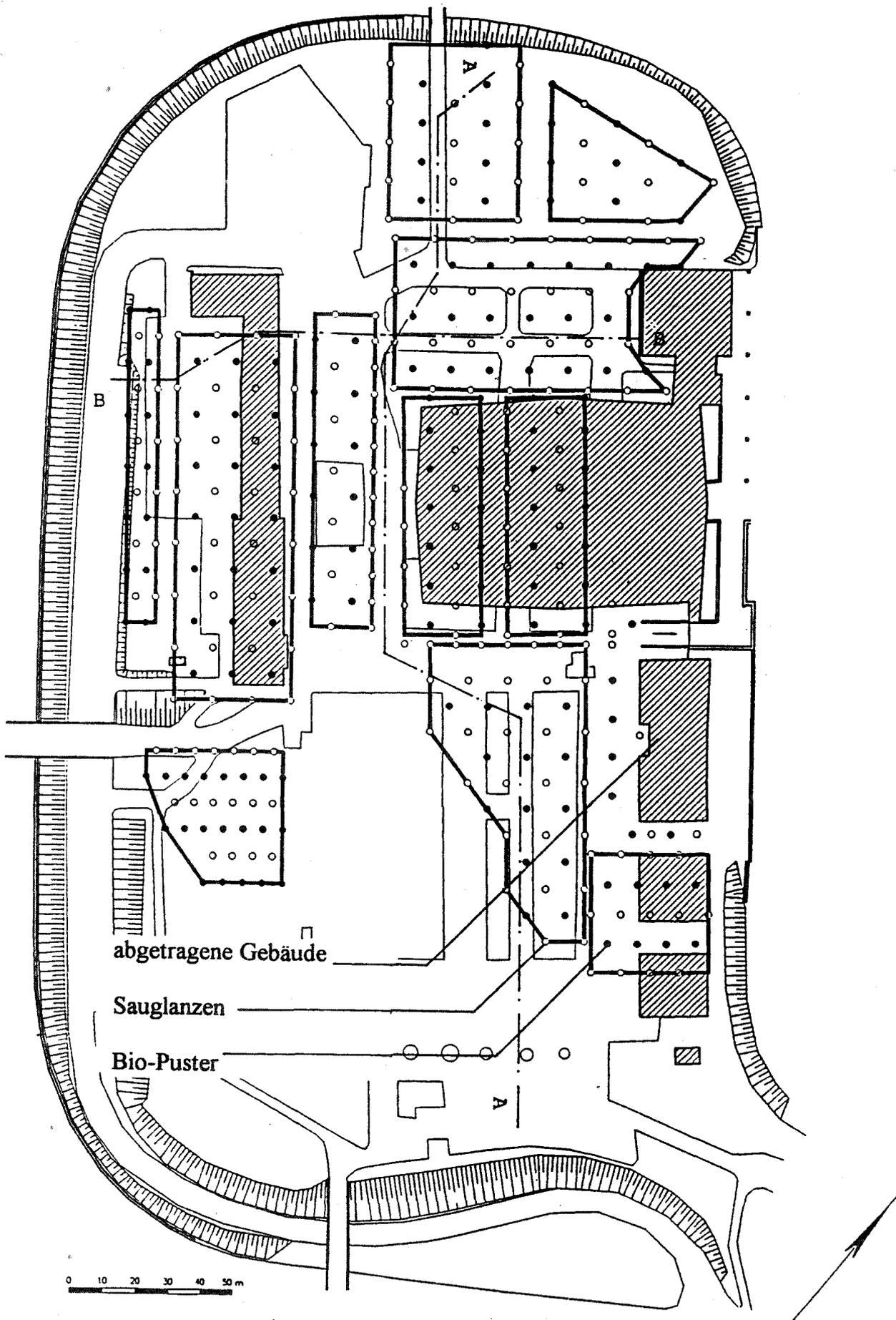


Abb.2: Altlast Donaupark, Belüftungsfelder

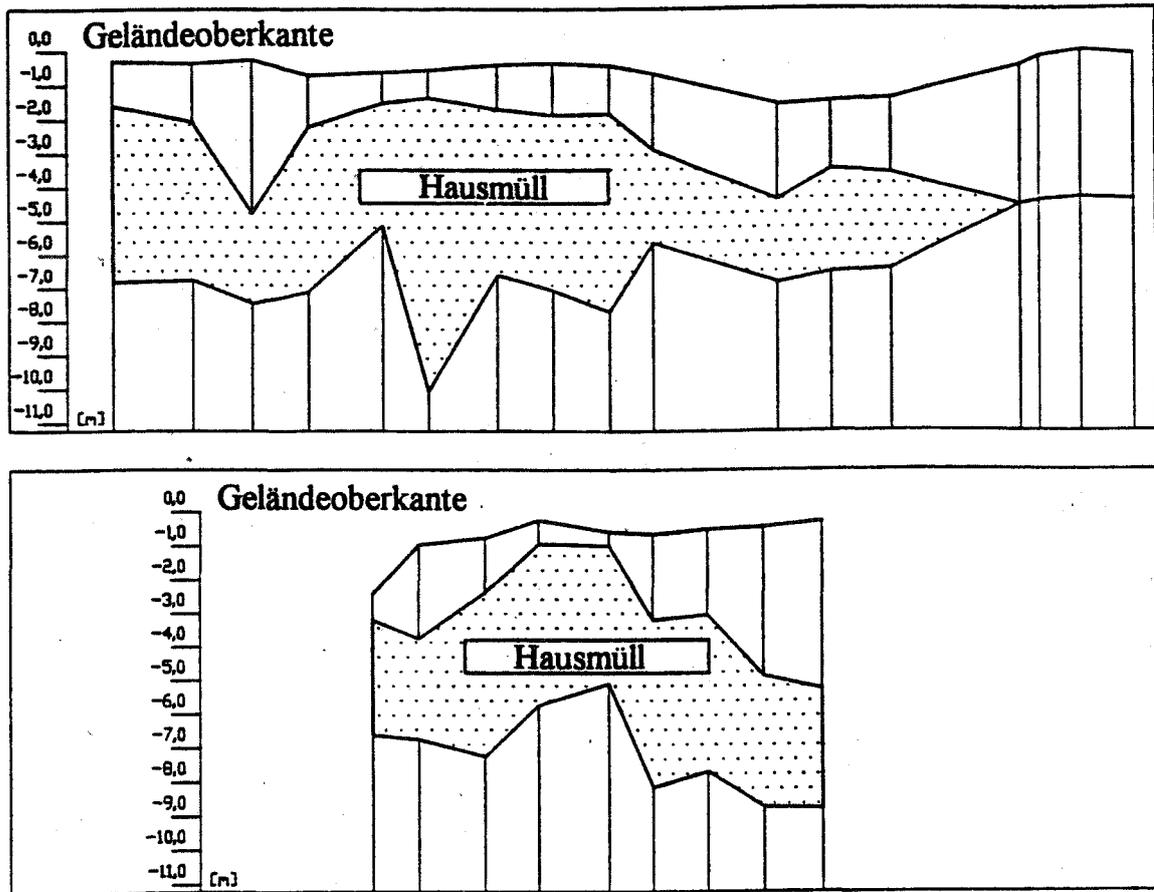


Abb.3: Altlast Donaupark, Schnitt A-A, B-B

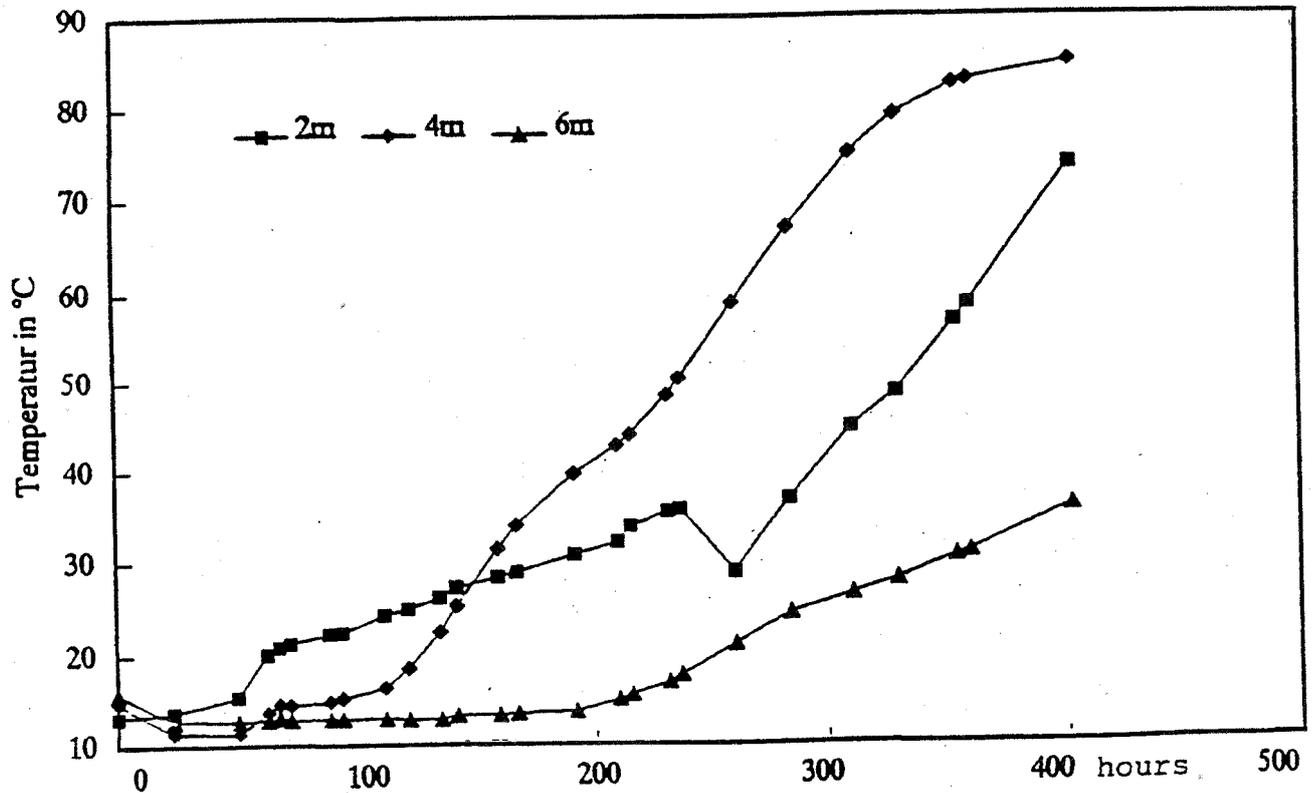


Abb.4: Altlast Donaupark, Beispiel für Temperaturverteilung und -anstieg

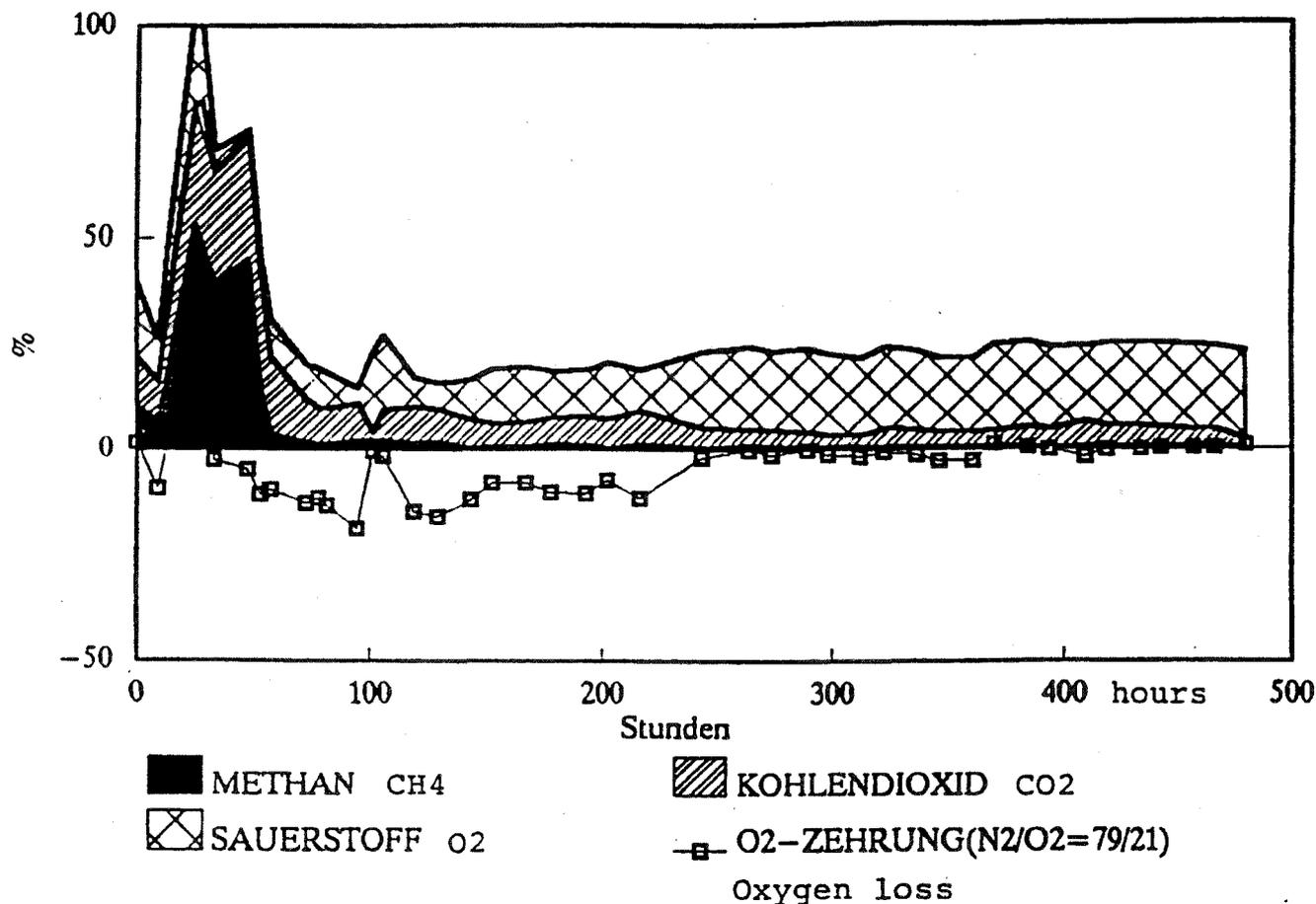


Abb.5: Altlast Donaupark, typische Gasbilanz, Pkt. 4010/1

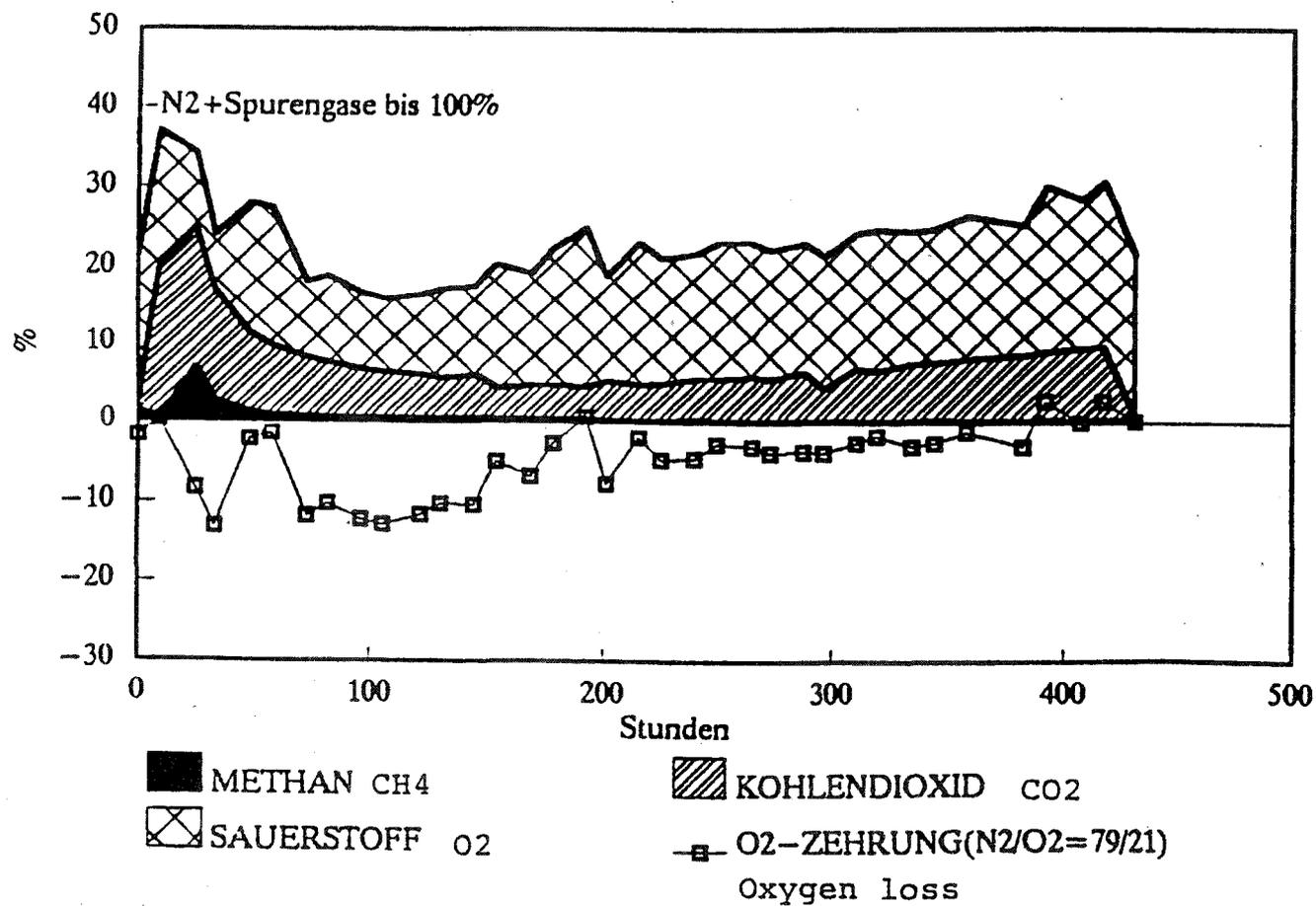


Abb.6: Altlast Donaupark, typische Gasbilanz, Pkt. 4092

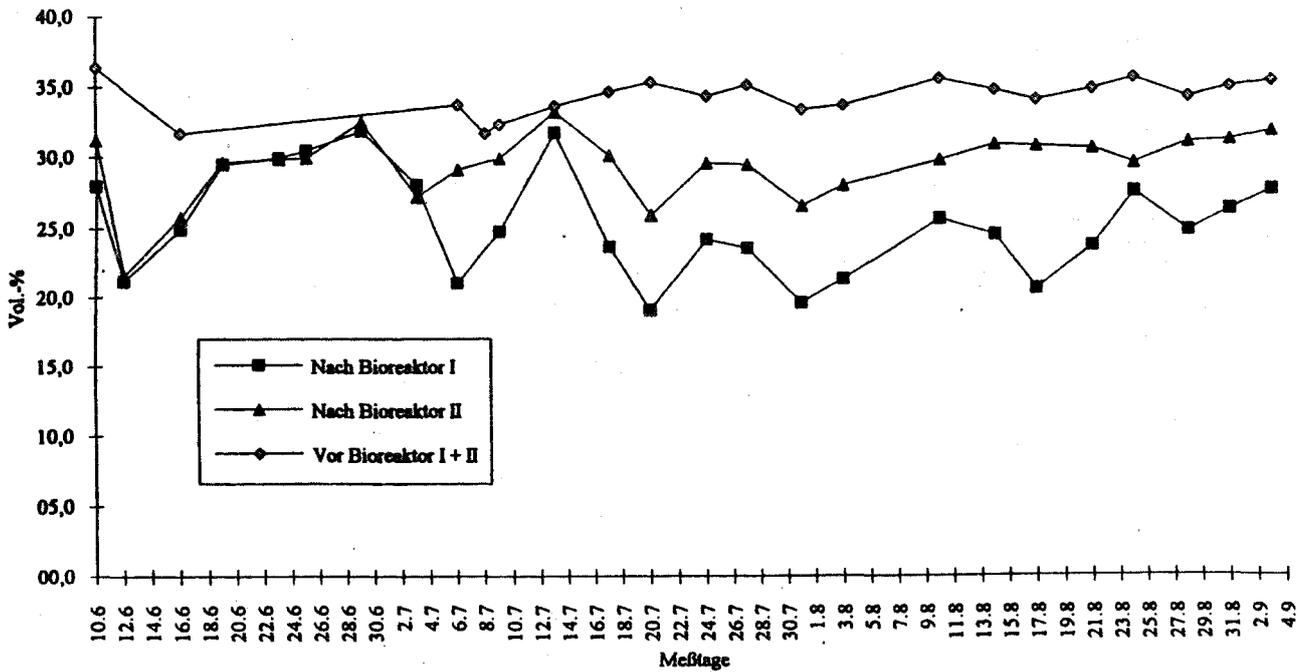


Abb.7: Lysimeterversuche an lipophilen Stoffen, Sauerstoffmessungen

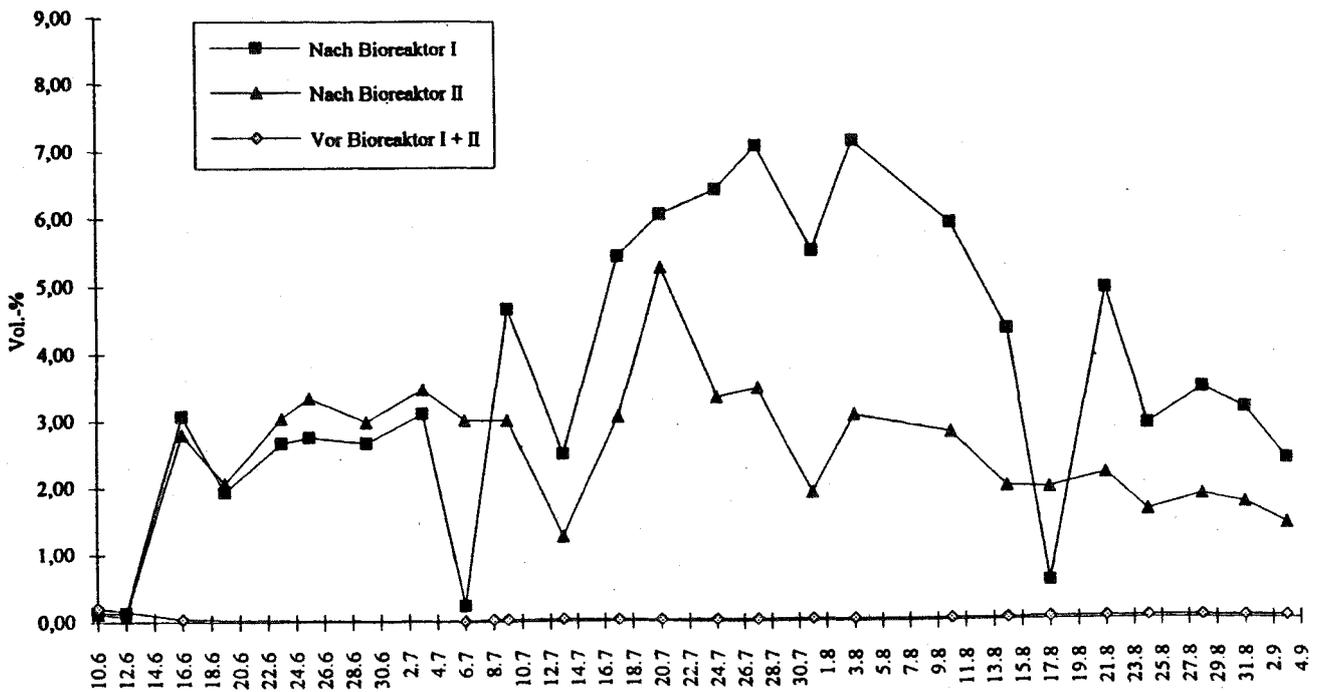


Abb.8: Lysimeterversuche an lipophilen Stoffen, Kohlendioxidmessungen

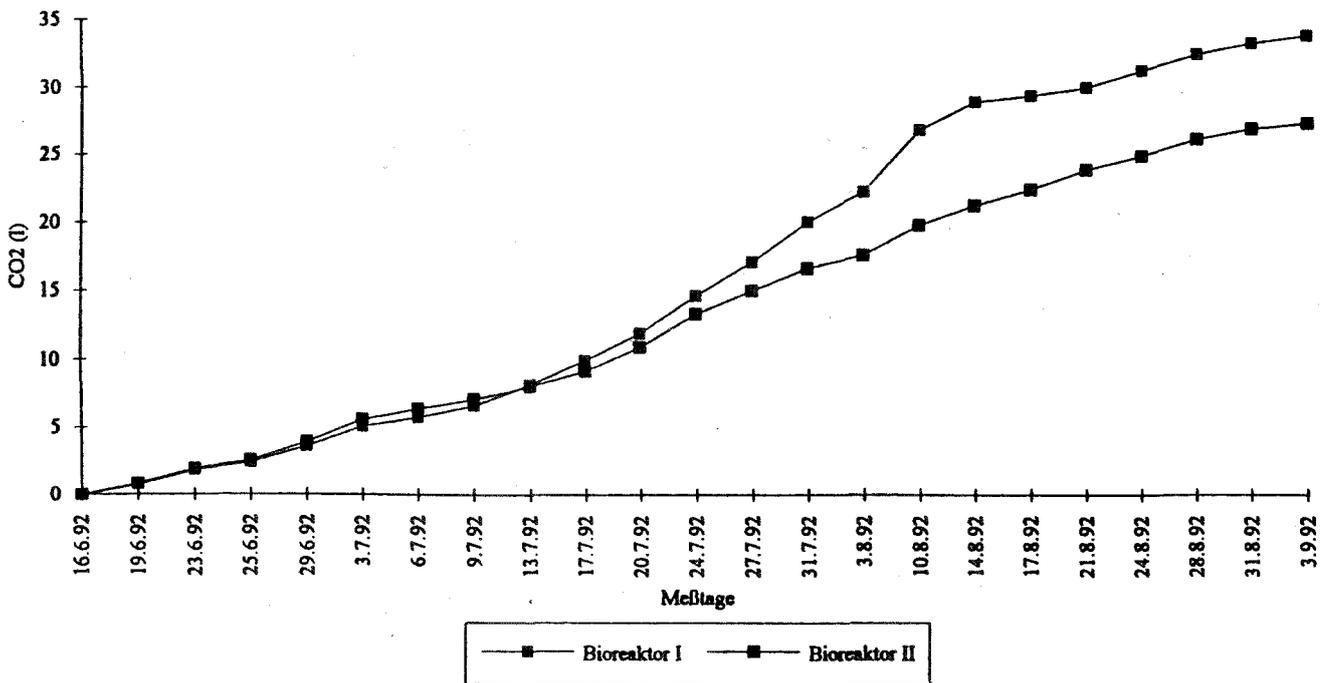


Abb.9: Lysimeterversuche an lipophilen Stoffen, Summenlinie CO<sub>2</sub>-Fracht

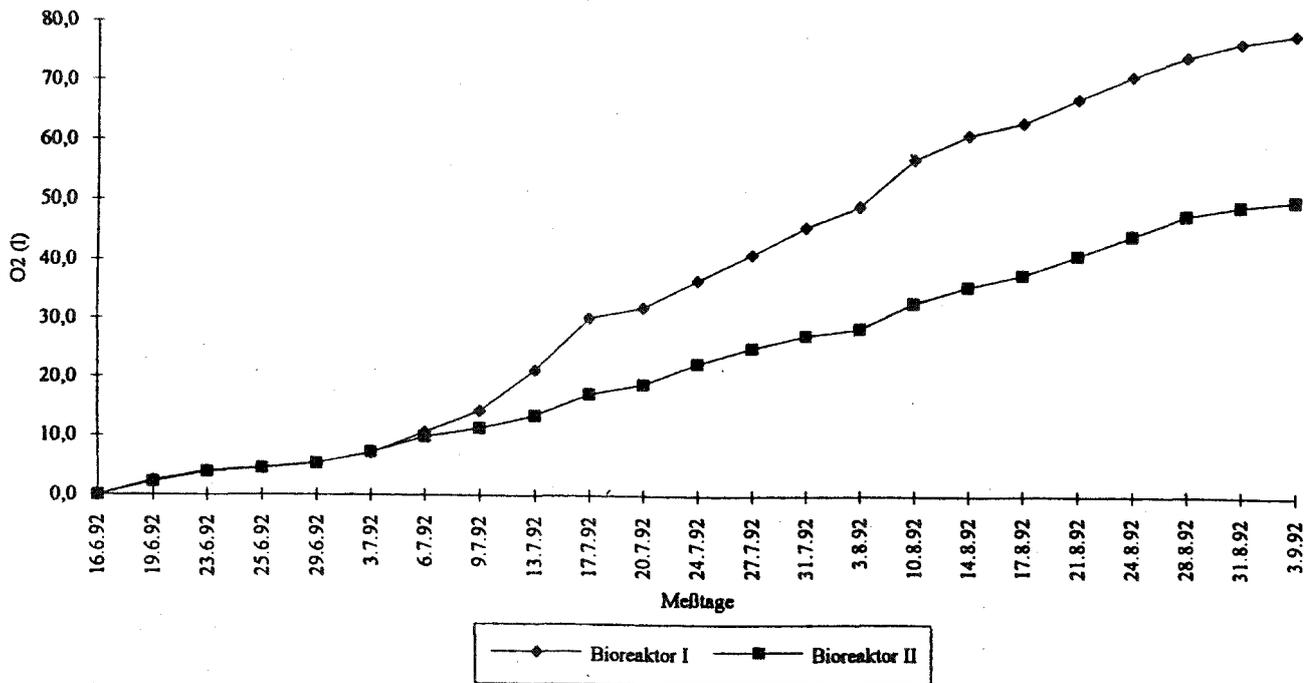


Abb.10: Lysimeterversuche an lipophilen Stoffen, Summenlinie Sauerstoffzehrung

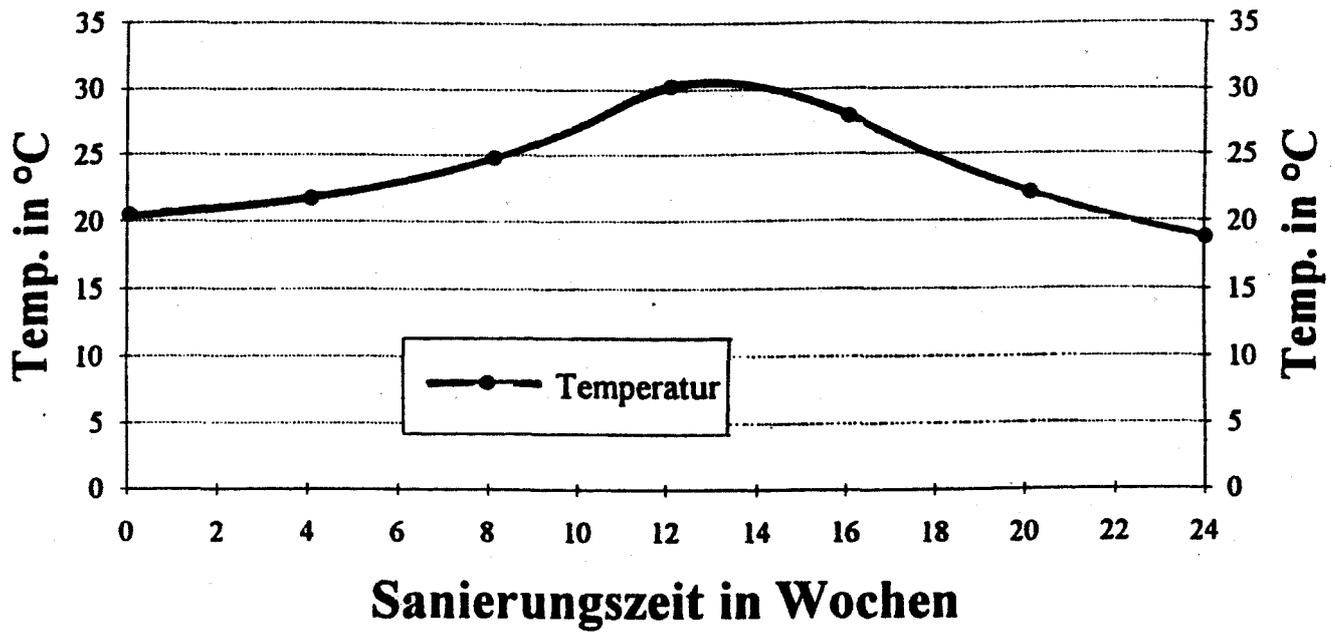


Abb.11: Tankstellenstandort Dresden, Temperaturverlauf im Boden

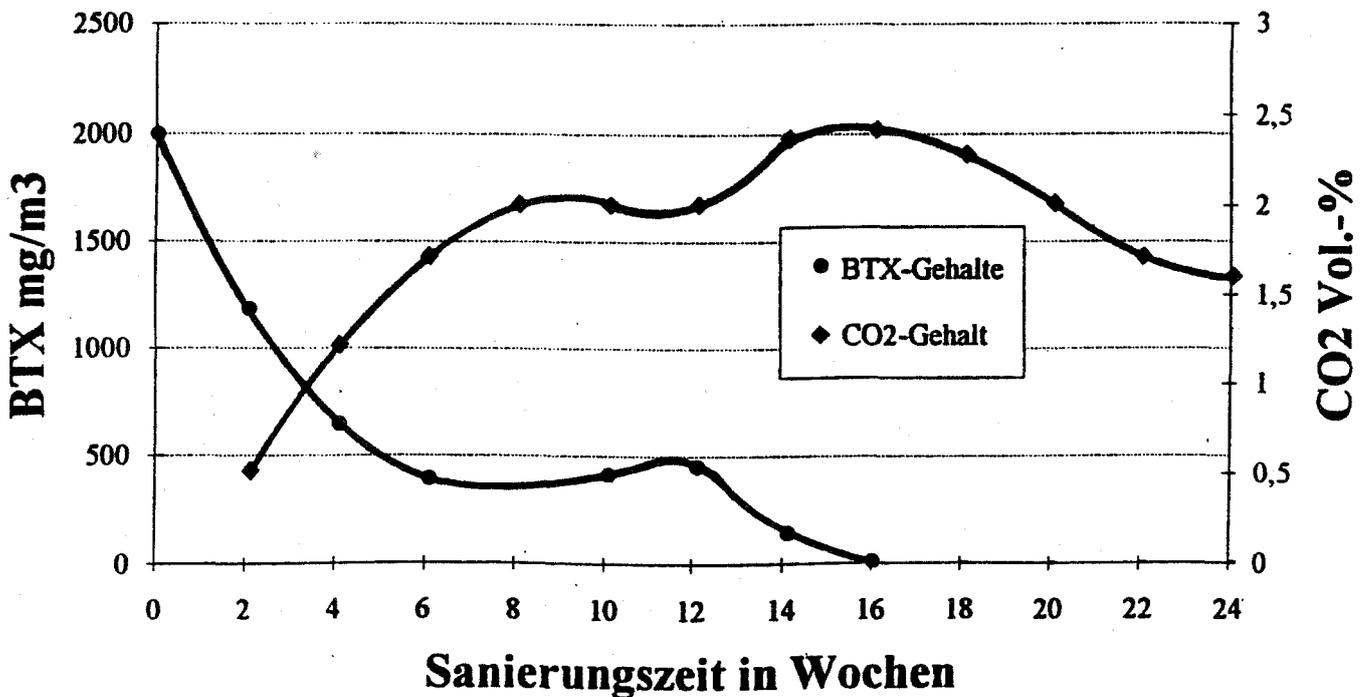


Abb.12: Tankstellenstandort Dresden, Schadstoffe in der Abluft

## **"IN SITU" SANIERUNG VON MINERALÖLVERUNREINIGUNGEN MIT HILFE EINER SAUERSTOFF-INFILTRATIONSTECHNOLOGIE**

**(Fallbeispiele von "in situ" -Sanierungen in Österreich und Italien)**

Dr. Hanns Schnepf  
INTERGEO Umwelttechnologie und Abfallwirtschaft GmbH.  
A - 5020 Salzburg, Jakob - Haringer Str. 8

### **1.) Einleitung:**

Seit 1987 werden von der Fa. INTERGEO (vormals SAKOSTA Austria) auch sogenannte "In situ" Sanierungsverfahren - vor allem bei Verunreinigungen der ungesättigten Bodenzone oder des Grundwassers mit schwerflüchtigen Kohlenwasserstoff-Verbindungen eingesetzt, wobei die Sanierungsmaßnahmen durch verfahrenstechnisch optimierte Infiltrationen von sauerstoffangereicherten Wässern in die Bodenzone in - sanierungstechnisch gesehen - relativ kurzer Zeit (in der Regel unter 2 Jahren) abgeschlossen werden konnten, weil die behördlich vorgegebenen Sanierungsziele erreicht wurden.

### **2.) Ausgewählte Referenzprojekte**

Stellvertretend für die bisher durchgeführten Sanierungsprojekte werden zwei Sanierungsprojekte präsentiert, wobei die verfahrenstechnischen Überlegungen unter Bezugnahme auf die Ergebnisse einer "in situ" Sanierung einer Mineralölverunreinigung bei einer Raffinerie in Italien ausführlicher erklärt werden.

#### **2.1.) Projektbeispiel 1**

**"IN SITU" Sanierung eines kombinierten Mitteldestillat- und Benzinschadens in Kärnten**

##### **Sanierungsverfahren:**

"Hydraulische Sanierung" mit zentralem Absenkbrunnen inkl. fest installiertem Ölskimmersystem auf der Grundwasseroberfläche und horizontaler Verrieselungsanlage (zur Reinfiltration von sauberem Grundwasser), kombiniert mit Bodenluftabsaugeinrichtungen zur Eliminierung der leichtflüchtigen Mineralöl-Kohlenwasserstoffe aus der ungesättigten Bodenzone.

\* Dokumentation über die Sanierung der ungesättigten Bodenzone und des Grundwassers

\* Konzeption einer Verrieselungsanlage -  
(vgl. beigelegte Prinzipskizze)

## 2.2.) Projektbeispiel 2

### "In situ" Sanierung eines Mitteldestillatschadens in Italien

#### **Sanierungsverfahren:**

"Hydraulische Sanierung" mit mehreren Absenkbrunnen und Ölabtrennung von der GW-Oberfläche. Begleitende oxidative Zerstörung der Mineralöl-KW mit Infiltration von entsprechenden Dosierungen von Wasserstoffperoxid (unterhalb der Toxizitätsgrenze von 1.000 mg/l) im Trägermedium Wasser über horizontale - und vertikale perforierte Infiltrationssysteme.

- \* Sanierungskonzeption, Verfahrenstechnische Überlegungen
- \* Begleitende Beweissicherungsanalytik ( $O_2$ ,  $CO_2$ , pH,  $k_f$ -Wert, Bodenfeuchte)
- \* Dokumentation der Sanierungseffizienz

## 3.) Verfahrenstechnische Überlegungen

Grundsätzlich ist festzuhalten, daß sich Wasserstoffperoxid (in berechneten minimalen Dosierungen als Zugabe zum Infiltrationswasser) als Sauerstoffquelle zur Initiierung eines vermehrten mikrobiellen Schadstoffabbaus bzw. zur Zerstörung von schwerflüchtigen Mineralöl-Kohlenwasserstoffen im Boden sehr gut eignen kann, wenn wichtige Parameter, welche die Stabilität (und somit Wirksamkeit) fixieren, in einer gewissen Beziehung zueinander stehen.

Eine verfahrenstechnisch optimierte Konzeption der technischen Sanierungsanlagen (Dimensionierungen der Sanierungsbrunnen, Horizontale- und vertikale "Verrieselungsanlagen" etc.) ist ohnehin Grundvoraussetzung eines Sanierungserfolges.

Wesentliche zu beachtende Faktoren bei der Anwendung dieser "Sauerstoff-Infiltrationstechnologie" in der kontaminierten Bodenzone sind der Durchlässigkeitsbeiwert ( $k_f$ -Wert), der pH-Wert, die relative Bodenfeuchte, der  $CO_2$ -Gehalt, der TOC-Gehalt sowie die dem Infiltrationswasser beizugebende Wasserstoffperoxid-Konzentration.

Abhängig von den o.g. Parametern wird die dem Infiltrationswasser zuzufügende Wasserstoffperoxid-Konzentration ermittelt (s.u.).

In einer Prinzipskizze wird das Verfahrensprinzip einer hydraulischen Sanierung mit einer horizontalen Verrieselungsanlage und vertikalen Infiltrationslanzen und einem Mischsystem für die zu infiltrierenden "sauerstoffangereicherten" Wässer vorgestellt.

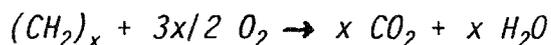
Anhand von Plänen von zwei Sanierungsprojekten in Österreich und Italien wird die Auslegung einer solchen Verrieselungsanlage gezeigt.

Bei einem der vorgestellten Sanierungsprojekte (Projektbeispiel 1) wurden neben schwerflüchtigen Kohlenwasserstoffen auch z.T. massivere Kontaminationen mit leichtflüchtigen "Benzin"-Kohlenwasserstoffen nachgewiesen, welche mit Hilfe von vier Bodenluftabsaugeinrichtungen (BDL-1 bis BDL-4) eliminiert werden konnten.

Aus zwei präsentierten Diagrammen ist ersichtlich, wie durch den Einsatz einer genau berechneten  $H_2O_2$ -Konzentration im Verrieselungswasser sich die Schadstoffkonzentration in der ungesättigten Bodenzone verringert, weil durch die Bereitstellung von Sauerstoff (aus  $H_2O_2$ ) die Mineralöl-Kohlenwasserstoffe abgebaut werden.

Der Anstieg des Kohlendioxidgehaltes in der geprüften Bodenluft im Sanierungsbereich zeigt, daß die (Mineralöl)Kohlenwasserstoffverbindungen bereits teilweise zerstört bzw. zu Kohlendioxid und Wasser umgewandelt wurden (s.u.).

Der mikrobiologische Kohlenwasserstoffabbau ist ein stark sauerstoffzehrender Vorgang, welcher sich in grober Näherung durch folgende Stöchiometrie beschreiben läßt:



Diese stöchiometrische Gleichung ist allerdings nur bedingt repräsentativ, da der durch Metabolismus und Biomassebildung verursachte Sauerstoffverbrauch nicht berücksichtigt wird.

Generell ist anzumerken, daß die Wirksamkeit von Wasserstoffperoxid (Eindringtiefe in die ungesättigte Bodenzone mit dem Medium Wasser) wesentlich von der verfügbaren Wegsamkeit (Porosität) bzw. dem  $k_f$ -Wert in der Bodenzone abhängig ist.

Somit kann grundsätzlich gesagt werden, daß die Wahrscheinlichkeit eines rascheren Sanierungserfolges bei sandigen Kiesen höher als bei feinsandigen Schluffen ist, wobei gewisse Tonminerale aufgrund ihrer höheren Kationenaustauschkapazitäten auch in feinsedimentären Böden noch (gewisse) Sanierungserfolge zulassen.

In schluffigen bzw. tonigen Partien, wo die Tonminerale Illit und Kaolinit überwiegen, sind "in situ" Sanierungserfolge eher unwahrscheinlich.

#### 4.) Sanierungsergebnisse

Aus einem vorgestellten Diagramm ist ersichtlich, daß bei Sanierungsbeginn am 15. Juli 1992 beim Projektbeispiel 2 (in Italien) eine Ausgangskonzentration von ca. 3750 mg/kg Kohlenwasserstoffen (gemäß DIN 38409 H 18) in der Trockensubstanz vorlag.

Bis zum 30. Juli 1992 wurde lediglich mit reinem Wasser verrieselt und es lösten sich die leichterflüchtigen Komponenten, sodaß Ende Juli 1992 die Schadstoffaustragskurve eine asymptotische Tendenz bekam und sich (ohne Einsatz von Wasserstoffperoxid) in den nächsten Monaten wohl im Bereich zwischen 2500 bis 2000 mg/kg an Kohlenwasserstoffen (in der Trockensubstanz / TS) bewegt hätte.

Am 30. Juli 1992 erfolgte jedoch eine genau dosierte Wasserstoffperoxidzugabe zum Verrieselungswasser - und bis zum 24. August 1992 verringerten sich die Konzentrationen an Mineralöl-Kohlenwasserstoffen im Boden auf ca. 920 mg/kg an KW in der TS.

Zu Testzwecken wurde die  $H_2O_2$ -Zugabe bis zum 8. Sept. 1992 wiederum ausgesetzt, was sich rasch bemerkbar machte, weil der weitere Schadstoffabbau stagnierte.

Eine wiederholte Zugabe einer berechneten Dosierung von Wasserstoffperoxid zum Infiltrationswasser (am 8. Sept. 1992) führte schließlich innerhalb einer Woche zu einer (vorläufig dokumentierten) Endkonzentration von ca. 500 mg/kg Mineralöl-KW in der TS.

Somit verringerte sich innerhalb von knapp 7 Wochen durch den Einsatz einer dosierten Menge von Wasserstoffperoxid (und 0,3 % Natriumpyrophosphat) die Mineralöl-KW Konzentration (gemäß DIN 38409 H 18) an der Teststelle von ca. 3750 mg/kg an KW auf ca. 500 mg/kg an KW in der TS.

Eine direkte "In situ" Oxidation der Mineralöl-Kohlenwasserstoffe zu "polaren Kohlenwasserstoffverbindungen" konnte analytisch nicht nachgewiesen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß nach fast 6jährigen Feld- und Projektversuchen bei der Anwendung der o.g. Sanierungstechnologie durch die Fa. Intergeo (mit)erkannt wurde, daß diverse Parameter (s.u.) in einer gewissen Gesetzmäßigkeit (Bandbreite ihrer Konzentrationen und Verhältniszahlen) einander zugeordnet sein sollten.

Es konnten mehrere Diagramme entwickelt werden, welche aufeinander aufbauen und somit kann bei einem vorgegebenen pH-Wert [welcher durch die Erhöhung der Bodenfeuchte durch die Verrieselung von Wasser und durch die Bildung von  $\text{CO}_2$  als Folge des Schadstoffabbaus (s.o.) sich verringert - d.h. in Richtung des "sauerer" Milieus strebt und somit stabilisiert werden muß] und einem vorgegebenen  $k_f$ -Wert die erforderliche Wasserstoffperoxid-Konzentration für das zu verrieselnde Wasser errechnet werden.

Im Einzelnen ergeben sich aus der Zuordnung der (ermittelten) Verringerung des pH-Wertes aufgrund der unterschiedlichen relativen Bodenfeuchten und der Erhöhung der Kohlendioxid-Konzentration zwei Diagramme, deren Verhältnis zueinander in Form einer natürlichen Zahl ausgedrückt werden können. Anhand dieser ermittelten Verhältniszahl kann bei unterschiedlichen  $k_f$ -Werten (ermittelt aus Feld- und Laborversuchen) in einem weiteren Diagramm die -sanierungstechnisch optimale - erforderliche Wasserstoffperoxid-Konzentration abgelesen werden .

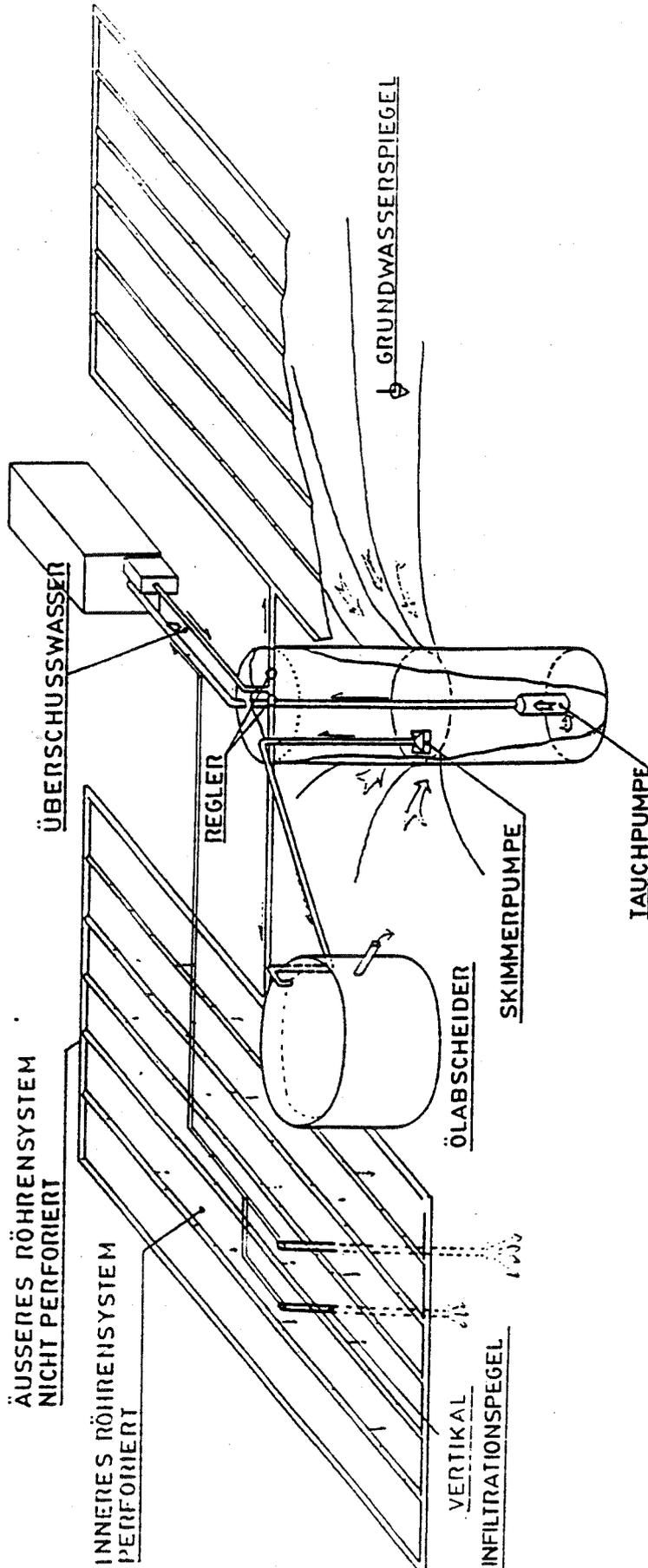
Abschließend wird nochmals darauf hingewiesen, daß es sehr wichtig ist, daß die zu verrieselnde Wasserstoffperoxid-Konzentration anhand der vorgenannten Diagramme möglichst präzise ermittelt werden sollte, da bei einer Unterdosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  im Infiltrationswasser ein "In situ" Sanierungserfolg (in Bezug auf eine Elimination der Kohlenwasserstoffe) in der ungesättigten Bodenzone eher unwahrscheinlich ist - und bei einer Überdosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  durch den Sauerstoffüberschuß die Gefahr einer "direkten Oxidation" der diversen (Mineralöl)KW zu gewissen polaren Kohlenwasserstoffen (mit allfälligem toxischen Gefährdungspotential) bestehen würde.

Somit ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der Einsatz dieser "In situ" - Sauerstoff-Infiltrationstechnologie" bei präziser Ermittlung der erforderlichen (intermittierenden) Zudosierung von  $\text{H}_2\text{O}_2$  ins Infiltrationswasser (unter Berücksichtigung der in den Diagrammen präsentierten Parameter) sowie einer sorgfältigen Planung der technischen Sanierungseinrichtungen (Brunnen, Verrieselungsanlagen etc.) sanierungstechnisch erfolgreich sein kann, was durch Sanierungserfolge in der Praxis bereits bewiesen wurde.

**PRINZIPSKIZZE**

(Horizontale "Verfesselungsanlage" zur Durchführung einer "In situ" Sanierung)

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> TANK  
MISCHSYSTEM  
FÜR H<sub>2</sub>O u. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>



Umweltechnologie + Abfallwirtschaft  
Risikoanalyse, Umweltschadungs-  
erfassung, Untersuchungen, Bewertungen, Sanieren

**INTERGEO**



## **Tagungsprogramm**

**Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie, Sektion West**

**Christian Doppler Laboratorium für Umweltbiotechnologie, Innsbruck**

**Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck**

**Umweltbundesamt, Wien**

### **MIKROBIOLOGISCHE BODENSANIERUNG**

#### **- THEORIE UND PRAXIS -**

**Firmen stellen ihr Verfahren vor**

**15.-17. Dezember 1993**

**Kongreßzentrum Igls**

**Eugenstraße 2**

**A - 6080 Innsbruck - Igls**

## **Ziel der Tagung**

Die mikrobiologische Bodensanierung zeichnet sich gegenüber klassischen Verfahren durch den Einsatz umweltschonender und kostengünstiger Methoden aus und stellt eine Alternative zu Bodenwäsche, Verfestigung, Bodenluftabsaugung, chemischer Fixierung und zu thermischen Verfahren dar. Mikrobiologische Sanierungen berücksichtigen weitgehend ökologische Prinzipien und Regelmechanismen und schaffen somit die Voraussetzung für die Aufrechterhaltung einer längerfristig funktionsfähigen Wirtschaft.

Im Rahmen dieser Tagung präsentieren und diskutieren führende Firmen ihre Verfahren zur mikrobiologischen Bodensanierung. Wissenschaftliche Grundlagen und Rahmenbedingungen werden von Experten erläutert. Eine begleitende Firmenausstellung im Kongreßgebäude soll das Tagungsprogramm ergänzen. Die Tagung soll ein Informations- und Diskussionsforum für Entscheidungsträger, Verursacher, Behörden, Versicherer und Betreiber von Technologien und Anlagen darstellen.

## **Veranstalter**

Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie, Sektion West  
Christian Doppler Laboratorium für Umweltbiotechnologie, Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck  
Umweltbundesamt, Wien

## **Förderer**

Altec - Alpine Umwelttechnik GmbH, Salzburg/Wals (A)  
Umweltschutz Nord GmbH & Co., Ganderkesee (D)  
Protterra Umwelttechnik GmbH, Wien (A)  
Freudenthaler Umwelttechnik GmbH & Co. KG, Inzing (A)

## Tagungsprogramm

**15. Dezember 1993**

9.00 Prof. Dr. H. WOHLMEYER

Österreichische Gesellschaft für Biotechnologie, Wien (A):

*Bodensanierung im Rahmen einer aufrechterhaltbaren Gesamtwirtschaft*

9.30 Dr. H.W. WICHERT

VAB Vermittlungsstelle der Wirtschaft für Altlastensanierungs-Beratung e.V., Köln

(D):

*Wie sauber ist sauber? - "Grenzwerte" für den Bereich Altlasten*

10.30 Kaffeepause

11.00 Prof. Dr. W. DOTT

Fachbereich Umwelttechnik, Technische Universität Berlin (D):

*Vom Reagenzglasversuch zur biotechnologischen Bodensanierung - Probleme des Scaling-up and -down*

12.00 Mittagessen im Kongreßzentrum

14.00 Dr. G.A. HENKE

Umweltschutz Nord GmbH & Co., Ganderkesee (D):

*Biologische Bodensanierung on-site und off-site: Grundlagen und Fallbeispiele*

14.30 Dr. P.J. RISSING

BGT Boden- und Grundwassererkundungs- und Sanierungsgesellschaft mbH, Wien

(A):

*Einsatz kombinierter Technologien bei biologischen in-situ und on-site Sanierungen*

15.00 Dipl.-Ing. M. STRACKE

Protterra Umwelttechnik GmbH, Wien (A):

*Bodensanierung durch gesteuerte Mietentechnologie*

15.30 Kaffeepause

16.00 Dipl.-Ing. N. STEILEN

bds Boden- und Deponie-Sanierungs GmbH, Ismaning b. München (D):

*Entwicklung eines Mindestprüfschemas zur Beurteilung der Erfolgsaussichten einer mikrobiologischen Sanierung für PAK-kontaminierte Böden*

16.30 Dipl.-Ing. M. SCHNEIDER

Umweltbundesamt, Wien (A):

*Biotechnologische Boden- und Altlastenreinigung aus der Sicht des Umweltbundesamtes*

### 16. Dezember 1993

9.00 Prof. Dr. F. SCHINNER

Institut für Mikrobiologie, Universität Innsbruck (A):

*Forschungsaktivitäten zur mikrobiologischen Bodensanierung am Institut für Mikrobiologie der Universität Innsbruck*

9.30 Prof. Dr. W. FRITSCHKE

Institut für Mikrobiologie, Universität Jena (D):

*Aktivitäten von Pilzen im Einsatz für die Bodensanierung*

10.30 Kaffeepause

11.00 Doz. Dr. R. BRAUN

Institut für Angewandte Mikrobiologie, Universität für Bodenkultur, Wien (A):

*Verfahrenstechnische Konsequenzen von Einflussfaktoren auf biologische Bodensanierungsverfahren*

12.00 Mittagessen im Kongreßzentrum

14.00 Dipl.-Ing. H.B.R.J. VAN VREE

TAUW Umwelt und Technologie GmbH, Moers (D):

*Das BIOPUR-Verfahren: Bioreaktor zur Behandlung von Grundwasser und Bodenluft*

14.30 Dipl.-Ing. M. RÖCKELEIN

Preussag Noell Wassertechnik GmbH, Darmstadt (D):

*Bodensanierung mit Weißfäulepilzen*

15.00 Dr. H. SCHNEPF

Intergeo - Umwelttechnologie und Abfallwirtschaft GmbH, Salzburg (A):

*In-situ Sanierung von Mineralölverunreinigungen mit Hilfe einer Sauerstoff-Infiltrationstechnologie*

15.30 Kaffeepause

16.00 Dipl.-Ing. R. ANGELI

Porr Umwelttechnik AG, Wien (A):

*Das Bio-Puster-Verfahren*

16.30 Abschlußdiskussion

**17. Dezember 1993**

10.00 - 11.30 EXKURSION:

*Besichtigung der Sanierungsanlage Freudenthaler Umwelttechnik GmbH & Co. KG in Inzing/Tirol*

12.00 - 13.00 EXKURSION:

*Besichtigung des Instituts für Mikrobiologie (Arbeitsgruppe "Angewandte Mikrobiologie") der Universität Innsbruck*



## Teilnehmerliste

**Angeli, Dipl.-Ing. Rudolf**  
Porr Umwelttechnik AG  
Kelsenstraße 7  
A-1031 Wien

**Assmann, Dipl.-Ing. Manfred**  
Edelhoff Beiteiligungs AG  
Markgraf-Rüdiger-Straße 8  
A-1150 Wien

**Augustin, Ing. Walter**  
BP Oil Austria AG  
Schwarzenbergplatz 13  
A-1040 Wien

**Becker, Dr. Kay**  
ÖSTU Umwelttechnik GmbH  
Technische Universität Graz  
Institut für Abfalltechnologie  
und Mikrobiologie  
Petersgasse 12  
A-8010 Graz

**Berchtold, Gerhard**  
Berchtold GmbH  
Geschäftsführung  
Hormayrstraße 19  
A-6020 Innsbruck

**Bergler, Georg**  
Bergler Transporte  
Etzenrichterstraße 2+4  
D-92729 Weiherhammer

**Bernard, Dr. Erich**  
IDES GmbH  
Angewandter Umweltschutz  
Industriezone 11/1  
I-39011 Lana

**Bochberg, Joachim**  
COGNIS Gesellschaft für Bio-  
und Umwelttechnologie mbH  
Marbacher Straße 114  
D-40597 Düsseldorf

**Brauckmann, Dr. Barbara**  
VDI-Verlag, Redaktion Umwelt  
Postfach 101054  
D-40001 Düsseldorf

**Braun, Dr. Peter**  
Freudenthaler Umwelttechnik  
GmbH & Co. KG  
Schießstand 8  
A-6401 Inzing

**Braun, Ass.Prof. Doz. Dr. Rudolf**  
Universität für Bodenkultur  
Institut für Angewandte Mikrobiologie  
Nußdorfer Lände 11  
A-1190 Wien

**Cerny, Dr. Margit**  
ALTEC  
Alpine Umwelttechnik GmbH  
Bodenreinigungszentrum Arnoldstein  
Postfach 57  
A-9601 Arnoldstein

**Diels, Dr. Ludo**  
V.I.T.O.  
Dept. Environment  
Boeretang 200  
B-2400 Mol

**Dönz, Dipl.-Ing. Stefan**  
Proterra Umwelttechnik GmbH  
Gerasdorfer Straße 151  
A-1210 Wien

**Dott, Prof. Dr. Wolfgang**  
Technische Universität Berlin  
Fachbereich 21 Umwelttechnik  
Fachgebiet Hygiene  
Amrumer Straße 32  
D-13353 Berlin

**Edelmann, Dipl.-Ing. Karsten**  
SAMAG Maschinenfabrik  
Sangerhausen GmbH  
Abt. Anlagenbau  
Am Brandrain 5  
D-06526 Sangerhausen

**Fritsche, Prof. Dr. Wolfgang**  
Friedrich-Schiller-Universität Jena  
Institut für Mikrobiologie  
Philosophenweg 12  
D-07743 Jena

**Gnjezda, Dr. Gregor**  
HPC Harress Pickel Consult GmbH  
Geschäftsleitung  
Derfflinger Straße 14  
A-4020 Linz

**Griengl, Prof. Dr. Herfried**  
Technische Universität Graz  
Institut für Organische Chemie  
Stremayrgasse 16  
A-8010 Graz

**Gruner, Dipl.-Ing. Horst**  
CONTRACON GmbH  
Geschäftsführung  
Sechshauserstraße 83  
A-1150 Wien

**Henke, Dr. Gustav A.**  
Umweltschutz Nord GmbH & Co  
Industriepark 6  
D-27767 Ganderkesee

**Hildebrand, Heinz**  
Terracontrol  
Köpfelweg 23  
D-69118 Heidelberg

**Hillemann, Dr. Andreas**  
BUCK INPAR GmbH  
Technologiezentrum  
Waldrand 2  
D-16278 Pinnow

**Hublik, Gerd**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Insam, Dr. Heribert**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Juchem, Thilo**  
Juchem & Söhne GmbH & Co.KG  
Mühlenstraße 1  
D-55758 Niederwörresbach

**Kalb, Dr. Edwin**  
Böhler Abfall-Abluft-Abwasser  
Umweltschutz GmbH  
Wässerfeld 5  
A-6800 Feldkirch

**Kasamas, Dipl.-Ing. Harald**  
BMUJF Bundesministerium für  
Umwelt, Jugend, Familie  
Abt. V/2  
Untere Donaustraße 11  
A-1020 Wien

**Ketterer, Dr. Stefan**  
Terracontrol  
Köpfelweg 23  
D-69118 Heidelberg

**König, Dipl.-Chem. Axel**  
SAMAG Maschinenfabrik  
Sangerhausen GmbH  
Abt. Labor  
Am Brandrain 5  
D-06526 Sangerhausen

**Kraushofer, Gottfried**  
Universität für Bodenkultur  
Institut für Angewandte Mikrobiologie  
Nußdorfer Lände 11  
A-1190 Wien

**Kurmann, Dipl.-Biol. Clemens**  
Bilfinger + Berger  
Umweltverfahrenstechnik GmbH  
Besselstraße 5  
D-68219 Mannheim

**Langenbach, Dr. Jürgen**  
Der Standard  
Herrengasse 1-3  
A-1010 Wien

**Leitinger, Dipl.-Ing. Renate**  
Amt der Oberöstr. Landesregierung  
Abfallwirtschaft, Abt. Bodenschutz  
Stockhofstraße 40  
A-4020 Linz

**Leitner, Mag. Anita**  
LUVA Rotholz  
Abt. Boden  
A-6200 Rotholz 46

**Leitner, Dr. Harald**  
Chemie Linz GmbH / Agrolinz  
Welserstraße 42  
A-4060 Leonding

**Lickl, Dr. Eleonore**  
Fachverlag Wien  
Lebensmittel & Biotechnologie  
Krottenbachstraße 31  
A-1190 Wien

**Margesin, Dr. Rosa**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Menzl, Dr. Fritz**  
Salzburgstraße 11  
A-5102 Anthering

**Meyer, Prof. Dr. Dietrich**  
Gebrüder M. u. W. Mayer  
Robert-Oechsler-Straße 42  
D-77855 Achern

**Mölgg, Mag. Martin**  
Amt der Tiroler Landesregierung  
Abt. Umweltschutz  
Sillgasse 8  
A-6020 Innsbruck

**Oltmanns, Dr. Rüdiger**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Oswald, Dr. Jörg D.**  
Biochemie GmbH  
F+E-Services  
A-6250 Kundl

**Pillichshammer, Mag. Manfred**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Rissing, Dr. Peter J.**  
BGT Boden- und  
Grundwassertechnologie GmbH  
Augsburger Straße 708  
D-70329 Stuttgart

**Robra, Prof. Dr. K.H.**  
Technische Universität  
Institut für Abfalltechnologie  
und Mikrobiologie  
Petersgasse 12  
A-8010 Graz

**Röckelein, Dipl.-Ing. Michael**  
PREUSSAG NOELL  
Wassertechnik GmbH  
Abt. Altlasten/Abfall  
Pallaswiesenstraße 182  
D-64293 Darmstadt

**Rosén, Dipl.-Ing. Petra**  
Österr. Forschungszentrum  
Seibersdorf GmbH  
Hauptabtlg. Entsorgungstechnik  
A-2444 Seibersdorf

**San Nicolo, Lorenz**  
SET  
Vintlergalerie 17  
I-39100 Bozen

**Schimpf, Dipl.-Ing. Hans**  
Österreichische Donaukraftwerke AG  
Abt. Baukonstruktion  
Parkring 12  
A-1010 Wien

**Schinner, Prof. Dr. Franz**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Schneider, Dipl.-Ing. Manfred**  
Umweltbundesamt  
Allg. Angelegenheiten der  
Umwelttechnologien  
Spittelauer Lände 5  
A-1090 Wien

**Schnepf, Dr. Hanns**  
Intergeo - Umwelttechnologie  
und Abfallwirtschaft GmbH  
Jakob-Haringer-Straße 8  
A-5020 Salzburg

**Schubert, Dipl.-Ing. Erika**  
Amt der Tiroler Landesregierung  
Abt. Umweltschutz  
Sillgasse 8  
A-6020 Innsbruck

**Schwienbacher, Dr. H.**  
SAMAG Maschinenfabrik  
Sangerhausen GmbH  
Abt. Anlagenbau  
Am Brandrain 5  
D-06526 Sangerhausen

**Seidi, Dr. Mohammadali**  
Amt der Wiener Landesregierung  
MA 22, Abt. Umweltschutz  
Ebendorfer Straße 4  
A-1082 Wien

**Sonnenberger, Dipl.-Ing. Rainer**  
SAMAG Maschinenfabrik  
Sangerhausen GmbH  
Abt. Anlagenbau  
Am Brandrain 5  
D-06526 Sangerhausen

**Stegner, Dr. Ulrich**  
Universität Innsbruck  
Institut für Umweltechnik  
Technikerstraße 13  
A-6020 Innsbruck

**Steilen, Dipl.-Ing. Norbert**  
bds Boden- und  
Deponie-Sanierungs GmbH  
Carl-Zeiss-Ring 13  
D-85737 Ismaning b. München

**Steyskal, Felix**  
Porr Umwelttechnik AG  
Kelsenstraße 7  
A-1031 Wien

**Stracke, Dipl.-Ing. Matthias**  
Proterra Umwelttechnik GmbH  
Gerasdorfer Straße 151  
A-1210 Wien

**Temmel, Dr. Reinhard**  
Österr. Kommunalkredit AG  
Abt. Altlasten  
Türkenstraße 9  
A-1092 Wien

**van Vree, Dipl.-Ing. H.B.R.J.**  
TAUW Infra Consult bv  
Abt. Forschung und Entwicklung  
Handelskade 11  
Postfach 479  
NL-7400 AL Deventer

**Vogl, Elisabeth**  
Universität Innsbruck  
Institut für Mikrobiologie  
Technikerstraße 25  
A-6020 Innsbruck

**Weber, Christoph**  
Dr. Rietzler & Heidrich GmbH  
Abt. Altlasten  
Rüberstraße 4-6  
D-90471 Nürnberg

**Wentner, Dr. Heinrich**  
ALTEC  
Alpine Umwelttechnik GmbH  
Geschäftsführung  
Schillerstraße 2  
A-8700 Leoben

**Wichert, Dr. Hans W.**  
VAB Vermittlungsstelle der Wirtschaft  
für Altlasten-Sanierungsberatung e.V.  
Kirchstraße 2  
D-50996 Köln (Rodenkirchen)

**Wieshammer, Dipl.-Ing. Gottfried**  
Wenzel-Pollak-Alge GmbH  
Techn. Büro für Bodenkunde  
Laudongasse 34a/2/8  
A-1080 Wien

**Wimmer, Dr. Harald**  
Geologische Bundesanstalt  
Rasumofskygasse 23  
A-1031 Wien

**Wöbking, Dr. Hans**  
Montanwerke Brixlegg  
Postfach 19  
A-6230 Brixlegg

**Wohlmeyer, Prof. Dr. Heinrich**  
ÖGBT Österr. Gesellschaft  
für Biotechnologie  
Kleine Sperlgasse 1/37  
A-1020 Wien

**Wottawa, Dr. Alfred**  
Österr. Forschungszentrum  
Seibersdorf GmbH  
A-2444 Seibersdorf

**Wurm, Dr. Gernot**  
**Amt der Kärntner Landesregierung**  
**Abt. 15 - Umweltschutz**  
**Fletschacherstraße 70**  
**A-9020 Klagenfurt**

**Zahn, Walter**  
**ETB Erdtechnologie- und**  
**Bearbeitungs GmbH**  
**Unterthalham 16**  
**A-4694 Ohlsdorf**