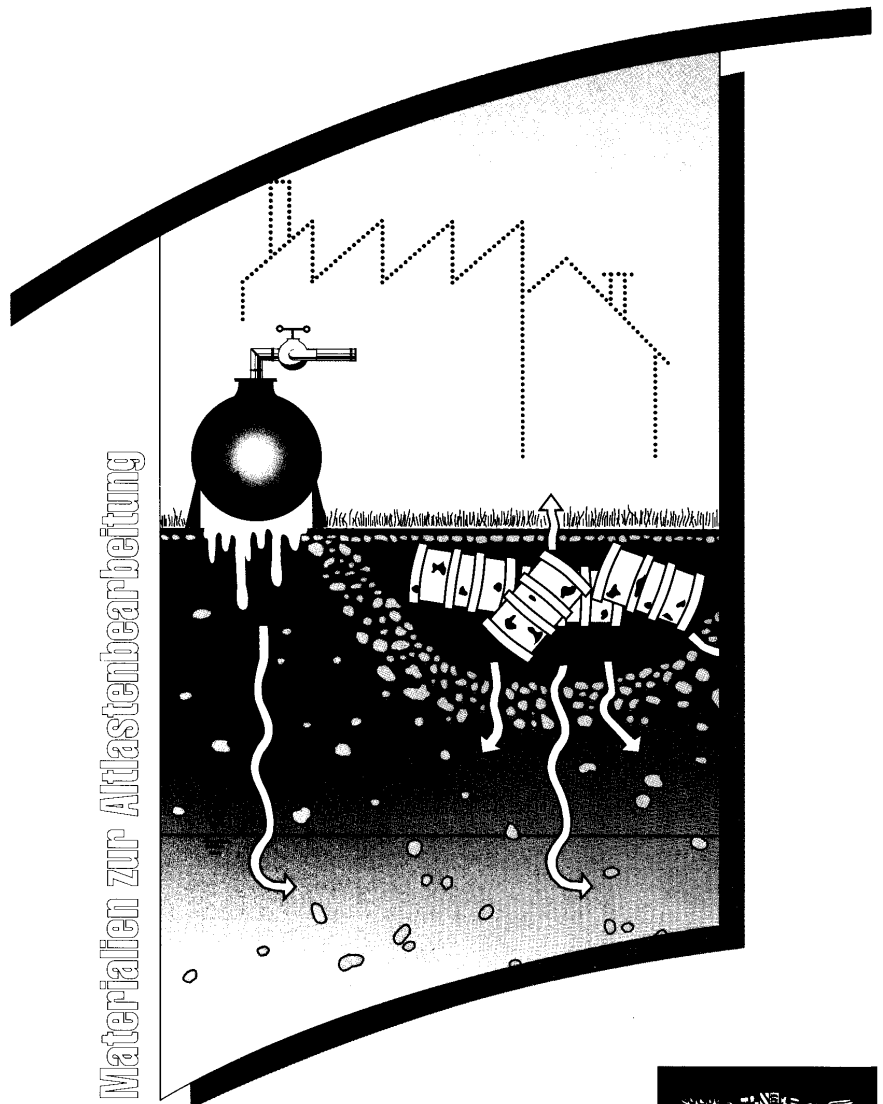


**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

**Handbuch
Mikrobiologische
Bodenreinigung**

Materialien zur Altlastenbearbeitung



**BODEN
ABFALL
ALTLASTEN**



**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung



**Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage**

Karlsruhe 1991



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg

Bearbeiter: Dr. Geller
– Freie Biologin, Konstanz -

Dr. Brauch, Dr. Werner
– Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe -

Berberich
– focon-Ingenieurgesellschaft mbH, Aachen -

Karlsruhe, April 1991

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage.
Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt.
Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für
eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

Inhaltsverzeichnis

VORWORT DES HERAUSGEBERS	1
1. EINFÜHRUNG	2
2. GEOLOGISCHE UND HYDROGEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES UNTERGRUNDES	3
2.1 GEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES UNTERGRUNDES	3
2.1.1 <i>Erkundung</i>	3
2.1.2 <i>Gesteinsansprache</i>	4
2.2 HYDROGEOLOGISCHE EIGENSCHAFTEN DES UNTERGRUNDES	10
2.2.1 <i>Porengrundwasserleiter</i>	10
2.2.2 <i>Kluftgrundwasserleiter</i>	13
2.2.3 <i>Karstgrundwasserleiter</i>	13
2.3 HYDRAULISCHE UND GEOHYDRAULISCHE LEITFÄHIGKEIT VON LOCKERGESTEINEN	14
2.3.1 <i>Hydraulische Leitfähigkeit von Lockergesteinen Durchlässigkeit</i>	14
2.3.2 <i>Grundwassermorphologie</i>	21
2.3.3 <i>Geohydraulische Leitfähigkeit in Lockergesteinen</i>	23
2.4 ÜBERSICHT ÜBER TRANSPORTMECHANISMEN IM UNTERGRUND	24
2.4.1 <i>Hydrodynamische Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe</i>	24
2.4.2 <i>Grundwasserhydraulische Transportmechanismen</i>	25
2.4.3 <i>Physiko-chemische Vorgänge im Grundwasserleiter</i>	27
2.5 RÄUMLICHE LAGE UND AUSDEHNUNG DES SCHADENSHERDES IM UNTERGRUND	30
2.6 BEWERTUNG DER GEOLOGISCHEN UND HYDROGEOLOGISCHEN PARAMETER DES UNTERGRUNDES FÜR DEN EINSATZ BIOTECHNOLOGISCHER IN-SITU SANIERUNGSVERFAHREN IN DER GESÄTTIGTEN ZONE.....	31
3. CHEMISCHE UND MIKROBIOLOGISCHE GESICHTSPUNKTE FÜR DEN BEREICH BODEN UND GRUNDWASSER	33
3.1 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE EINFLUßFAKTOREN	33
3.2 VERTEILUNG DER SCHADSTOFFE IN BODEN UND GRUNDWASSER.....	36
3.2.1 <i>Prinzipielle Überlegungen zum Sanierungsziel und zur Gefährdungsabschätzung</i>	36
3.2.2 <i>Konzentration und Menge an Schadstoffen</i>	38
3.2.3 <i>Bedeutung der Verteilung der Schadstoffe für die mikrobiologische Sanierung</i>	38
3.3 BIOVERFÜGBARKEIT DER SCHADSTOFFE.....	39
4. MIKROBIOLOGIE	44
4.1 ABBAU ORGANISCHER SUBSTANZEN.....	46
4.1.1 <i>Temperatur und pH-Wert</i>	47
4.1.2 <i>Sauerstoff: aerober und anaerober Abbau</i>	49
4.1.3 <i>Boden und Grundwasser als Lebensräume</i>	51
4.2 MILIEUFAKTOREN	53
4.2.1 <i>Wirkungen von Kontaminanten</i>	55
4.2.2 <i>Anpassungen, die Mikroorganismen das Überleben ermöglichen</i>	55
4.3 ABBAU VON KONTAMINANTEN: ÜBERSICHT (EINFÜHRUNG IN KAP 5.).....	57
4.3.1 <i>Möglichkeiten und Grenzen</i>	58
4.3.2 <i>Nebenwirkungen : Humusbildung und Möglichkeiten der Metallfreisetzung</i>	60
5. MIKROBIOLOGISCHE BODENREINIGUNG BEI AUS GEWÄHLTEN KONTAMINATIONEN....	62
5.1 MINERALÖLKOHLLENWASSERSTOFFE IN BODEN UND GRUNDWASSER.....	62
5.1.1 <i>Bedeutung</i>	62
5.1.2 <i>Verhalten in Grundwasser und Boden</i>	62
5.1.3 <i>Probenahme / Analytik</i>	63
5.1.4 <i>Toxikologie</i>	65
5.1.5 <i>Mikrobieller Abbau</i>	65

5.2 AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE	73
5.2.1 Bedeutung	73
5.2.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	73
5.2.3 Probenahme/Analytik.....	74
5.2.4 Toxikologie.....	74
5.2.5 Mikrobieller Abbau.....	75
5.3 POLYCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLENWASSERSTOFFE (PAK).....	79
5.3.1 Bedeutung	79
5.3.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	80
5.3.3 Probenahme/Analytik.....	80
5.3.4 Toxikologie.....	81
5.3.5 Mikrobieller Abbau.....	82
5.4 LEICHTFLÜCHTIGE CHLORKOHLENWASSERSTOFFE (LCKW)	86
5.4.1 Bedeutung	86
5.4.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	86
5.4.3 Probenahme und Analytik.....	86
5.4.4 Toxikologie.....	87
5.4.5 Mikrobieller Abbau.....	88
5.4.6 Möglichkeiten des mikrobiellen Abbaus, Übersichten	97
5.5 PHENOLVERBINDUNGEN	101
5.5.1 Bedeutung	101
5.5.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	102
5.5.3 Probenahme/Analytik.....	102
5.5.4 Toxikologie.....	103
5.5.5 Mikrobieller Abbau.....	103
5.6 CHLORPHENOLE UND SCHWERFLÜCHTIGE CHLORVERBINDUNGEN	105
5.6.1 Bedeutung	105
5.6.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	105
5.6.3 Probenahme/Analytik.....	106
5.6.4 Toxikologie.....	106
5.6.5 Mikrobieller Abbau.....	107
5.7 PCBs, DIOXINE UND FURANE.....	109
5.7.1 Bedeutung	109
5.7.2 Verhalten in Grundwasser und Boden	110
5.7.3 Probenahme/Analytik.....	111
5.7.4 Toxikologie.....	111
5.7.5 Mikrobieller Abbau.....	112
5.8 AMMONIUM UND CYANIDE.....	113
5.8.1 Bedeutung	113
5.8.2 Verhalten im Grundwasser und Boden	114
5.8.3 Probenahme und Analytik.....	115
5.8.4 Biologische Abbaubarkeit.....	116
5.9 SCHWERMETALLE.....	116
5.9.1 Bedeutung	116
5.9.2 Toxikologie.....	117
5.10 MISCHKONTAMINATIONEN.....	118
5.11 ÜBERSICHT: EIGNUNG DER AUSGEWÄHLTEN KONTAMINATIONEN FÜR DIE BIOLOGISCHE SANIERUNG.....	120
6. EINFÜHRUNG IN DIE VERFAHRENSTECHNIK BIOTECHNOLOGISCHER SANIERUNGSMAßNAHMEN IM BODEN- UND GRUNDWASSERBEREICH	125
6.1 IN-SITU VERFAHREN	128
6.1.1 In-situ Verfahren: Oberflächennahe ungesättigte Zone (max. bis 2 m unter GOK).....	128
6.1.2 In-situ Verfahren : Tiefere Bereiche der ungesättigten Zone.....	131
6.1.3 In-situ Verfahren: Gesättigte Zone	135
6.1.4 Kombinierte in-situ/on-site Verfahren für die gesättigte Zone.....	136
6.2 ON-/OFF-SITE VERFAHREN	140
6.2.1 Landfarming.....	141
6.2.2 Regenerationsmieten.....	146
6.2.3 Bioreaktoren	153

6.3 ZUSAMMENFASSENDE BEWERTUNG BIOLOGISCHER SANIERUNGSVERFAHREN	160
6.3.1 <i>In-situ</i> Verfahren.....	160
6.3.2 <i>On-/Off-site</i> Verfahren.....	163
7. MAßNAHMEN ZUR BESCHLEUNIGUNG DES BIOLOGISCHEN ABBAUS BEI IN-SITU BZW. ON- /OFF- SITE VERFAHREN : MÖGLICHKEITEN, WIRKUNGEN UND NEBENWIRKUNGEN DER ZUGABEN	165
7.1 SAUERSTOFF UND SAUERSTOFFTRÄGER.....	165
7.2 ANORGANISCHE NÄHRGEBIRGE UND PH-WERT.....	172
7.3. TEMPERATUR UND FEUCHTIGKEIT	174
7.4 ORGANISCHE SUBSTANZEN : DEFINIERTE UND UNDEFINIERTE NÄHRSTOFFE, TENSIDE, ZUSCHLAGSTOFFE	177
7.5 MIKROORGANISMEN ALS SAATGUT.....	180
8. MIKROBIOLOGISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI DER BIOTECHNOLOGISCHEN SANIERUNG	185
8.1 MIKROBIOLOGISCHE VOR-, BEGLEIT- UND NACHUNTERSUCHUNGEN: ÜBERSICHT	185
8.2 VORUNTERSUCHUNGEN.....	187
8.3 MIKROBIOLOGISCHE METHODEN, EINFÜHRUNG UND ÜBERSICHT	188
8.4 METHODEN DER BESTANDSAUFNAHME	191
8.4.1 <i>Zell- und Koloniezahlen</i>	191
8.4.2 <i>Ökophysiologische und taxonomische Gruppen</i>	195
8.4.3 <i>Artenzusammensetzung (Reinkulturen)</i>	195
8.5 METHODEN DER AKTIVITÄTSBESTIMMUNG	196
8.5.1 <i>Gesamtaktivität</i>	196
8.5.2 <i>Enzymaktivitäten als Indikatoren der Gesamtaktivität</i>	196
8.5.3 <i>Mikroskopische Zählung metabolisch aktiver Mikroorganismen nach Färbung mit Hilfe von Enzymreaktionen</i>	198
8.6 BESTIMMUNG VON ABBAUPOTENTIAL UND ABBAULEISTUNG.....	201
8.7 METHODEN BEI VORUNTERSUCHUNGEN ZUR OPTIMIERUNG DES ABBAUS DER KONTAMINANTEN	202
9. HINWEISE FÜR AUSSCHREIBUNGEN UND ANGEBOTSPRÜFUNG.....	204
9.1 ALLGEMEINE ASPEKTE	204
9.2 GEOLOGIE.....	206
9.2.1 <i>Vorarbeiten</i>	207
9.2.2 <i>Untersuchungen vor Ort</i>	208
9.2.3 <i>Endgutachten</i>	208
9.3 CHEMISCH-ANALYTISCHE VORGEHENSWEISE FÜR DIE UNTERSUCHUNGEN VON ALTLASTEN	209
9.4 MIKROBIOLOGIE	211
9.5 VERFAHRENSTECHNIK	211
9.6 ARBEITSSCHUTZ	212
10 ANHANG: VERWENDETE LITERATUR	217
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	224
TABELLENVERZEICHNIS.....	226
INDEXVERZEICHNIS.....	228

Vorwort des Herausgebers

Die Sanierung von Altlasten erfordert ein breites Spektrum einsatzfähiger Sanierungstechniken. Eine bloße Ablagerung kontaminierter Böden angesichts der fortschreitenden Verknappung von Deponieraum wird in Zukunft nicht mehr zu vertreten sein. In der Öffentlichkeit werden besonders an die mikrobiologischen Verfahren große Erwartungen geknüpft. Während gegenwärtig bei den mikrobiologischen Sanierungstechniken noch die On-site- bzw. Off-site-Verfahren im Vordergrund stehen, gibt es durchaus Anlaß anzunehmen, daß in Zukunft verstärkt In-situ-Verfahren eingesetzt werden; dies nicht zuletzt deshalb, weil erwartet werden kann, daß zukünftig bessere Möglichkeiten der Erfolgskontrolle zur Verfügung stehen.

Voraussetzung für eine erfolgreiche Anwendung mikrobiologischer Sanierungsverfahren ist ihre sachgerechte Anwendung an hierzu geeigneten Standorten. In der Vergangenheit wurden gerade hierbei Fehler gemacht. Literatur, die den Anwender bei seiner Entscheidung unterstützt und ihm seine Unsicherheit abbauen hilft, steht kaum zur Verfügung. Die Landesanstalt für Umweltschutz hat daher das vorhandene Wissen in dem vorliegenden "Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung" anwendergerecht aufarbeiten und darstellen lassen. Es soll den Anwender zunächst in die Denkweise der Mikrobiologie einführen. Darauf aufbauend wird der aktuelle Entwicklungsstand mikrobiologischer Sanierungsverfahren und deren Anwendungsmöglichkeiten dargestellt. Der Anwender wird in die Lage versetzt, schon im Vorfeld eines Sanierungsvorhabens zu prüfen, ob ein mikrobiologisches Verfahren in Frage kommt. Zusätzlich werden Entscheidungskriterien zur Verfügung gestellt, die es erlauben, die Qualität von konkreten Firmenangeboten zu prüfen. Mikrobiologischen Verfahren soll hiermit der Eingang in die Praxis erleichtert werden.

Angesichts der bestehenden Meinungsvielfalt und der zu erwartenden schnellen Weiterentwicklung der Technik bedarf eine noch so junge technische Disziplin in besonderem Maße einer an den Fakten orientierten sachlichen Kritik.

Es ist beabsichtigt, dieses Handbuch zu gegebener Zeit unter Würdigung neuer Erkenntnisse und Erfahrungen fortzuschreiben. Für Anregungen hierfür ist der Herausgeber dankbar.

Karlsruhe, im April 1991
(Dr. Ing. Seng)

1. Einführung

In den letzten Jahren haben biotechnologische Verfahren zur Sanierung von Altlasten zunehmend an Bedeutung gewonnen. Es existiert derzeit eine breite Palette verschiedenster Verfahrenstechnologien. Häufig werden mikrobiologische in-situ Sanierungsverfahren als Alternativen zu herkömmlichen Sanierungsverfahren angeboten, wenn z.B. schwer zugängliche Schadensfälle dekontaminiert werden sollen.

Das vorliegende Handbuch "Mikrobiologische Bodenreinigung" hat daher das Ziel über die erläuternde Darstellung der Grundlagen zur Geologie, Hydrogeologie, Chemie und Mikrobiologie hinaus, dem Anwender einen kritischen Überblick über die derzeit auf dem Markt befindlichen Sanierungsverfahren und die damit einhergehenden Vor- und Nachteile zu vermitteln.

In den Kapiteln "2. Geologische und hydrogeologische Eigenschaften des Untergrundes", "3. Chemische und mikrobiologische Gesichtspunkte für den Bereich Boden und Grundwasser" sowie "4. Mikrobiologie" werden dem Leser in einer Zusammenfassung die notwendigen Hintergrundinformationen zur Beurteilung der angebotenen Sanierungsverfahren vermittelt.

In dem Kapitel "5. Mikrobiologische Bodenreinigung ausgewählter Kontaminationen" erhält der Anwender einen Überblick über die mikrobiellen Abbaumöglichkeiten verschiedener Schadstoffgruppen. Die Benennung dieser Gruppen erfolgte unter dem Aspekt der allgemein in der Umgangssprache gebräuchlichen Ansprache, um dem Leser und Anwender eine schnelle Orientierung zu ermöglichen.

Die z.Zt. vorhandenen mikrobiologischen Boden- und Grundwasserreinigungsverfahren werden in Kap. 6 schematisch erläutert. Nach der Abgrenzung ihrer Einsatzmöglichkeiten erfolgt eine kritische Prüfung und Bewertung der Anwendbarkeit.

Weiterhin wird zu den Steuerungsmöglichkeiten und zu Maßnahmen zur Verbesserung des mikrobiologischen Abbaus Stellung genommen.

Abschließend werden noch Empfehlungen im Hinblick auf die Ausschreibung und Angebotsprüfung mikrobiologischer Sanierungsverfahren ausgesprochen sowie zu beachtende Aspekte des Arbeitsschutzes erläutert.

Das Handbuch ist im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg erarbeitet worden. Die aufgeführten Autoren zeichnen für folgende Kapitel verantwortlich

Geologie, Verfahrenstechnik, Layout	Frau Dipl.-Geol. G. Berberich	focon-Ingenieurgesellschaft mbH, Aachen
Mikrobiologie	Frau Dr. A. Geller	Konstanz
Chemie und spezielle Kapitel	Herr Dr. P. Werner, Herr Dr. H.-J. Brauch	Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe

2. Geologische und hydrogeologische Eigenschaften des Untergrundes

Für den wirkungsvollen Einsatz verfahrenstechnischer Einrichtungen für mikrobiologische in-situ Sanierungsmaßnahmen in der grundwasserungesättigten bzw. -gesättigten Zone sind dezidierte Kenntnisse der geologischen bzw. hydrogeologischen Eigenschaften des zu sanierenden Untergrundes von grundlegender Bedeutung, denn die Variabilität des geologischen Aufbaus und der hydrogeologischen Bedingungen sowie die Verteilung der Schadstoffe erfordern eine individuelle Analyse eines jeden Standortes. Im Vorfeld des Einsatzes mikrobiologischer Sanierungsverfahren bedarf es daher einer eingehenden Begutachtung der Randbedingungen (Geologie, Hydrogeologie, Schadstoffgehalt), um detaillierte Aussagen zum möglichen Einsatz der Sanierungstechnologie machen zu können. Im Rahmen eines Sanierungskonzeptes können dann aufgrund der nachfolgend aufgeführten geologischen/hydrogeologischen Parameter eines Standortes die hydraulischen Maßnahmen für eine in-situ Sanierung geplant werden.

Dem Leser soll im nachfolgenden Kapitel eine zusammenfassende Darstellung über die geologischen und hydrogeologischen Aspekte gegeben werden. Detailliertere Informationen und ausführliche Beschreibungen sind der im Anhang aufgelisteten Fachliteratur zu entnehmen.

2.1 Geologische Eigenschaften des Untergrundes

2.1.1 Erkundung

Die **Erkundung** der geologischen Verhältnisse des Untergrundes zur Ermittlung der Gesteinszusammensetzung, der räumlichen Abfolge der Gesteinsschichten, deren Mächtigkeit, Lagerung sowie der tektonischen Verhältnisse erfolgt in der Regel über Aufschlußbohrungen. Für eine erste Übersichtserkundung eignen sich insbesondere Sondierbohrverfahren, die Aufschlüsse bis zu etwa 20 m in Lockergestein ermöglichen. Soll der tiefere Untergrund erkundet werden, sind Trocken-, Spül- oder Kernbohrungen, je nach Einsatzbereich und Aufgabe, anzusetzen. Einen Überblick über zu verwendende Verfahren gibt Tab. 2.1-1, in der bewährte Methoden zur Erkundung geologischer Verhältnisse und zur Eingrenzung des kontaminierten Bereiches sowie zur Gewinnung von Probenmaterial aus dem Schadensherd aufgeführt sind.

Hinsichtlich der

- technischen Ausführung und des Anwendungsbereiches der oben genannten Verfahren,
- Gesteinsansprache bei Bohrungen,
- Entnahme von Bodenproben sowie
- der Darstellung von Bohrprofilen

sei an dieser Stelle auf zahlreiche Normen, Vorschriften und Empfehlungen verwiesen. Unter anderem sind zu nennen DIN 4021, 4022, 4023, 4094; DVGW-Merkblätter W 114, W 115 und W 116 sowie HÖLTING 1989, LANGGUTH und VOIGT 1980 etc.

Eine detaillierte Erkundung des Untergrundes ist im Hinblick auf evtl. einzusetzende hydraulische Maßnahmen bei einer in-situ Sanierung unabdingbar. Dabei sollte das Erkundungsraster und -system so angelegt werden, daß es später auch zur Betriebsüberwachung, Beweissicherung und Erfolgskontrolle herangezogen werden kann.

Tab. 2.1-1 Bohrverfahren zur geologischen Erkundung des Untergrundes (nach SRU, 1989)

Verfahren	Einsatzbereich
Schürfe	geeignet für Tiefen bis 5-7 m in Lockergesteinen sehr guter Einblick in Untergrundaufbau sehr gute Probenqualität Entnahme "ungestörter" Proben möglich
Sondierbohrungen (Kleinbohrungen)	geeignet für Tiefen bis max. 20 m in Lockergesteinen guter bis sehr guter Einblick in Untergrundaufbau gute bis sehr gute Probenqualität aufgrund kleiner Durchmesser nur relativ geringe Probenmenge und deshalb i.d.R. nur qualitative Gesteinsansprache möglich Ausbau zu Gas- und (bedingt) zu Grundwassermeßstellen möglich
Bohrungen	in Abhängigkeit vom Verfahren bis in große Tiefen einzusetzen geeignet für Locker- und Festgesteine Ausbau zu Gas- und Grundwassermeßstellen möglich
Trockenbohrungen	guter Einblick in Untergrundaufbau gute Probenqualität begrenzte Einsatztiefe (ab etwa 60 m unwirtschaftlich)
Spülbohrungen	weniger guter Einblick in Untergrundaufbau deshalb i.d.R. Ergänzungen durch geophysikalische Bohrlochmessungen schlechtere Probenqualität
Kernbohrungen	sehr guter Einblick in Untergrundaufbau sehr gute Probenqualität Entnahme "ungestörter" Proben (Bohrkerne)
Sondierungen (Drucksondierung, leichte Ramm- sondierung schwere Rammsondierung)	geeignet für Tiefen bis etwa 20 m (u.U. auch tiefer) in Lockergesteinen nur indirekter Einblick in Untergrundaufbau durch Unterscheidung von Schichten unterschiedlichen Eindringwiderstandes keine Gesteinsansprache möglich keine Probennahme möglich

2.1.2 Gesteinsansprache

Im allgemeinen werden zur Klassifizierung des Untergrundes Lockergestein und Festgestein bzw. Boden und Fels unterschieden. Zwischen beiden können, bedingt durch unterschiedliche Verwitterungsgrade, zahlreiche Übergänge auftreten. Der Begriff "Boden" wird im weiteren nicht im rein pedologischen Sinne verwandt.

2.1.2.1 Lockergesteine und Lockersedimente

Lockersedimente sind i.d.R. geschichtete Strukturen mit großer horizontaler Ausdehnung die verschiedene Zusammensetzungen aufweisen können. Generell unterscheidet man **Lockergesteine** in ihrer stofflichen Zusammensetzung nach

- Korngrößenbereichen und -verteilung
- plastischen Eigenschaften sowie
- organischen Bestandteilen.

Weiterhin werden aufgrund der Korngrößen

- grobkörnige Böden
- Kiese, Sande mit bis zu 5% Schluff und Ton
- gemischtkörnige Böden
- Kiese, Sande mit 5 - 40% Schluff und Ton
- feinkörnige Böden Unterscheidungsmerkmal: Plastizitätseigenschaften
- organische Böden
- 40% Schluff und Ton, z.B. Schlick
- 40% Schluff und Ton, z.B. Oberboden

unterschieden.

Die nachfolgende Abbildung stellt beispielhaft einige **Körnungslinien typischer Lockergesteine** dar.

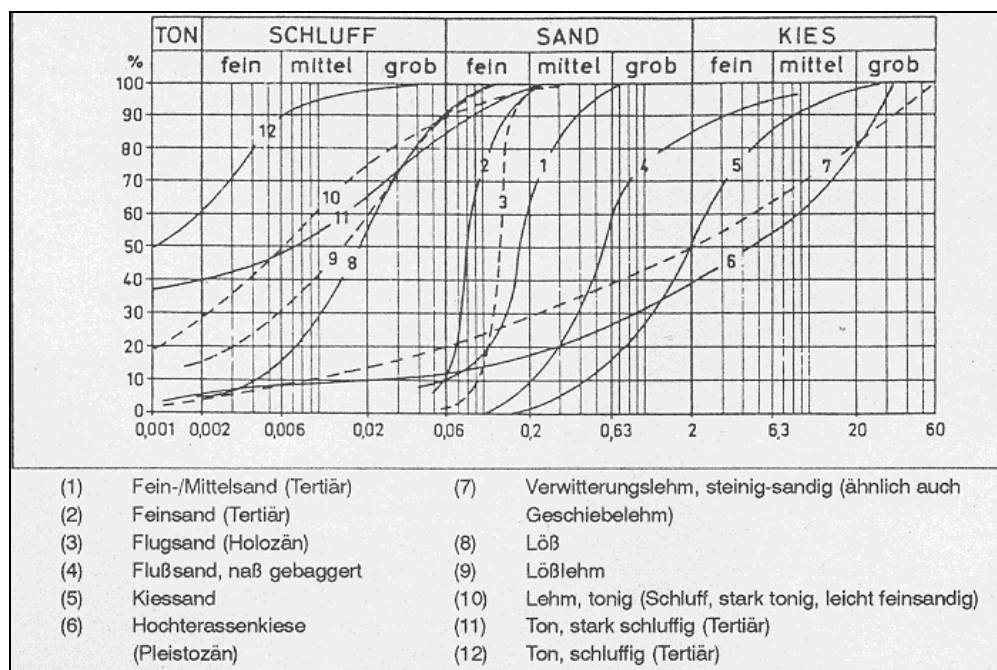


Abb. 2.2-1: Körnungslinien einiger typischer Lockergesteine (aus PRINZ 1982)

Ergänzende Hinweise sind der Tab. 2.2-1 zu entnehmen, in der auszugsweise aus der DIN 18196 (1988) zitiert wird.

1	2	3	4		5	6	7
Hauptgruppen	Definition und Bezeichnung						
	Korngrößenanteile in Gew. %		Gruppen		Kurzeichen Gruppensymbol	Erkennungsmerkmale	Beispiele
	<= 0,06 mm	> 2 mm					
Grobkörnige Böden	<= 5	> 40	Kies	enggestufte Kiese	GE	steile Körnungslinie infolge Vorherrschens eines Korngrößenbereichs	Fluß- und Strandskies Terrassenschotter
				weitgestufte Kies-Sand-Gemische	GW	über mehrere Korngrößenbereiche kontinuierlich verlaufende Körnungslinie	Moränenkies
				intermittierend gestufte Kies-Sand-Gemische	GI	treppenartig verlaufende Körnungslinie infolge Fehlens eines oder mehrerer Korngrößenbereiche	vulkanische Schlacke und Asche
	<= 40	Sand	enggestufte Sande	SE	steile Körnungslinie infolge Vorherrschens eines Korngrößenbereichs	Dünen- und Flugsand Talsand (Berliner sand) Beckensand Tertiärsand	
			weitgestufte Sand-Kies-Gemische	SW	über mehrere Korngrößenbereiche kontinuierlich verlaufende Körnungslinie	Moränensand Terrassensand	
			intermittierend gestufte Sand-Kies-Gemische	SI	treppenartig verlaufende Körnungslinie infolge Fehlens eines oder mehrerer Korngrößenbereiche	Strandsand	
Gemischtkörnige Böden	5 bis 40	> 40	Kies-Schluff-Gemische	5 bis 15 Gew.-% <= 0,06 mm	GU	weit oder intermittierend gestufte Körnungslinie Feinkornanteil ist schluffig	Verwitterungskies
				15 bis 40 Gew.-% <= 0,06 mm	GÜ		Hangschutt
			Kies-Ton-Gemische	5 bis 15 Gew.-% <= 0,06 mm	GT	weit oder intermittierend gestufte Körnungslinie Feinkornanteil ist tonig	lehmiger Kies
				15 bis 40 Gew.-% <= 0,06 mm	G \bar{T}		Geschiebelehm
	<= 40	Sand-Schluff-Gemische	5 bis 15 Gew.-% <= 0,06 mm	SU	weit oder intermittierend gestufte Körnungslinie Feinkornanteil ist schluffig	Flottsand	
			15 bis 40 Gew.-% <= 0,06 mm	S \bar{U}		Auelehm Sandlöß	
		Sand-Ton-Gemische	5 bis 15 Gew.-% <= 0,06 mm	ST	weit oder intermittierend gestufte Körnungslinie Feinkornanteil ist tonig	lehmiger Sand Schleichsand	
			15 bis 40 Gew.-% <= 0,06 mm	S \bar{T}		Geschiebelehm Geschiebemergel	

Tab. 2.2-1 Gesteinsklassifikationen der Lockergesteine aus DIN 18196 (1988)

1	2	4		5	6		7	
Hauptgruppen	Feinkornanteile in Gew.-% <= 0,06mm	Definition und Bezeichnung		Kurzzeichen	Erkennungsmerkmale		Beispiele	
		Feinkörnige Böden	Gruppen		Trockenfestigkeit	Reaktion beim Schüttelversuch		Plastizität beim Knetversuch
Feinkörnige Böden	> 40	Schluff	leicht plastische Schluffe	UL	niedrige	schnelle	keine bis leichte	Löß Hochflutlehm
			mittelpastische Schluffe	UM	niedrige bis mittlere	langsame	leichte bis mittlere	Seeton Beckenschluff
organogene und Böden mit organischen Beimengungen	> 40	Ton	leicht plastische Tone	TL	mittlere bis hohe	keine bis langsame	leichte	Geschiebemergel Bänder-ton
			mittelpastische Tone	TM	hohe	keine	mittlere	Lößlehm Beckenton Keupermergel
			ausgeprägt plastische Tone	TA	sehr hohe	keine	ausgeprägte	Tarras Septarinton Juraton
		nicht brenn- oder nicht schwerbar	Schluffe mit organischen Beimengungen und organogene Schluffe	OU	mittlere	langsame bis sehr langsame	mittlere	Seekreide Kieselgur Mutterboden
			Tone mit organischen Beimengungen und organogene Tone	OT	hohe	keine	ausgeprägte	Schlick Klei
			grob- bis gemischtkörnige Böden mit Beimengungen humoser Art	OH	Beimengungen pflanzlicher Art, meist dunklere Färbung, Modergeruch, Glühverlust bis etwa 20 Gew.-%			
<= 40	grob- bis gemischtkörnige Böden mit kalkigen, kieselligen Beimengungen	OK	Beimengungen nicht pflanzlicher Art, meist helle Färbung, leichtes Gewicht, große Porosität					Kalksand Tuflsand

Tab. 2.2-1 Gesteinsklassifikationen der Lockergesteine aus DIN 18196 (1988), Fortsetzung

1	2	4	5	6	7		
Hauptgruppen	Feinkornanteile in Gew.-% <= 0,06mm	Definition und Bezeichnung			Erkennungsmerkmale	Beispiele	
		Gruppen	Kurzzeichen	Gruppensymbol			
organische Böden	Auffüllung				brenn- oder schwerelbar	nicht bis mäßig zersetzte Torfe	HN
		zersetzte Torfe	HZ	Zersetzungsgrad 6 bis 10 schwarzbraun bis schwarz		Hochmoortorf	
			F	unter Wasser abgesetzte (sedimentäre) Schlämme aus Pflanzenresten, Kot und Mikroorganismen, oft von Sand, Ton und Kalk durchsetzt, blauschwarz oder grünlich bis gelbbraun, gelegentlich dunkelgrau-braun bis blauschwarz, federnd, weichschwammig	Mudde Faulschlamm		
		Auffüllung aus natürlichen Böden; jeweiliges Gruppensymbol in eckigen Klammern	[]		Müll Schlacke Bauschutt Industrieabfall		
		Auffüllung aus Fremdstoffen	A				

Tab. 2.2-1 Gesteinsklassifikationen der Lockergesteine aus DIN 18196 (1988), Fortsetzung

Weiterhin sollte bei der geologischen Ansprache der anstehenden Gesteine das Alter berücksichtigt und die zugehörige Bezeichnung, wie z.B. quartäre Kiese und Sande oder tertiäre Tone, angeführt werden. Hieraus lassen sich u.U. schon erste Schlüsse auf die geologische Situation im Untergrund und die zu erwartende Durchlässigkeit ziehen.

2.1.2.2 Festgesteine

Bei der Definition der **Festgesteine** muß zwischen Gestein und Gebirge unterschieden werden. Das Gestein in der Größenordnung einzelner Klufkörper besitzt ganz andere Eigenschaften als der Fels im Gebirgsverband. Sie werden durch folgende Gesteinsmerkmale gekennzeichnet:

- Struktur und Textur des Gesteins
- Petrographische Zusammensetzung
- Verband der Komponenten
- Verwitterungszustand
- Härte, Festigkeit
- Farbe, Kalkgehalt
- Gesteinsart
- Wassergehalt sowie
- Beständigkeit gegen Atmosphärien.

2.1.2.3 Trennflächengefüge

Weiterhin werden die Festgesteinseigenschaften von dem Trennflächengefüge, welches die Entstehungsbedingung, die Art und das Ausmaß der Vorbeanspruchung und die Gesteinseigenschaften widerspiegelt, bestimmt. Das Trennflächengefüge umfaßt neben den Schichtflächen, Schieferungsflächen und Klüften auch das Vorhandensein sowie die Ausbildung von Störungen. Diese Eigenschaften sind wichtig, um den Schichtenaufbau zu erfassen und die tektonischen Merkmale am Kernmaterial zu erkennen. Die Beschaffenheit des Kernmaterials mit Angabe, ob der Kern

- großstückig 10 cm
- stückig 10 - 5 cm
- kleinstückig 5 - 2 cm
- grusig 2 - 0,5 cm
- mylonitisiert (sandig, schluffig, tonig)

ist, ist maßgebend für die Abschätzung des Zerklüftungsgrades des Gebirges und das Erkennen von Störungszonen. Diese werden häufig von Klüften in Abständen von wenigen Zentimetern begleitet, die den Bohrkern stückig zerfallen lassen.

2.1.2.4 Störungen

Störungen oder Verwerfungen stellen Schwächezonen im Untergrund dar, an denen tektonische Verschiebungen in vertikaler und/oder horizontaler Richtung in der Größenordnung von Dezimetern bis mehreren hundert Metern stattgefunden haben. Häufig bestehen Störungszonen aus mehreren Bewegungsbahnen, an denen das Gestein zu einem Gesteinsgrus bzw. zu Feinkorn zerrieben worden ist. Störungen können je nach Art und Ausbildung stark wasserwegsame Systeme darstellen, die sich hydraulisch auf tiefere Grundwasserstockwerke auswirken können. Weiterhin können sie aber auch den Grundwasserleiter räumlich begrenzen und wasserunwegsam sein.

2.1.2.5 Homogenität der Gesteinsschichten

Unabhängig von der hydraulischen Durchlässigkeit hat die Homogenität bzw. die Heterogenität einer Schicht im Untergrund einen entscheidenden Einfluß auf die Verteilung der Schadstoffe im Untergrund und auf der anderen Seite auf die Effektivität der Sanierungsmaßnahmen. Inhomogenitäten begünstigen eine ungleichmäßige Verteilung der Schadstoffe im Untergrund und behindern weiterhin die Durchspülung der Bereiche, in denen Schadstoffe bevorzugt angereichert sind.

2.2 Hydrogeologische Eigenschaften des Untergrundes

Vor dem Einsatz mikrobiologischer Sanierungsverfahren in der ungesättigten bzw. gesättigten Zone sollte im Rahmen von Voruntersuchungen geklärt werden, welche Art von Grundwasserleiter im Untergrund (Poren-, Kluft- oder aber Karstgrundwasserleiter) vorhanden ist. Dies hat für den weiteren Verfahrensablauf entscheidende Bedeutung.

2.2.1 Porengrundwasserleiter

Die Strömung des Grundwassers in Lockersedimenten (Kiese, Sande) wird von deren Durchlässigkeit, der Beschaffenheit ihres nutzbaren (durchflußwirksamen) Porenraumes (Hohlraumanteil) und dem hydraulischen Gradienten bestimmt. Alle geohydraulischen Berechnungen gehen vom Darcy'schen Gesetz für laminare Strömungen aus, wobei die gesteinspezifische Größe des Durchlässigkeitsbeiwertes k dominierend ist.

2.2.1.1 Schematische Darstellung möglicher Grundwasserverhältnisse in einem Porengrundwasserleiter

Der Grundwasserkörper ist definiert als ein Grundwasservorkommen oder Teil eines solchen, das eindeutig abgegrenzt oder abgrenzbar ist. Gesteinskörper werden in der hydrogeologischen Terminologie in

- Grundwasserleiter, wenn sie (gut) durchlässig sind
- Grundwasserhemmer, wenn sie im Vergleich zu einem benachbarten Grundwasserleiter gering durchlässig sind und
- Grundwassernichtleiter, wenn sie wasserundurchlässig sind

unterteilt.

In der folgenden Abbildung werden die Grundwasserverhältnisse in einem Porengrundwasserleiter mit mehreren Stockwerken schematisch dargestellt.

Die **Grundwasseroberfläche** ist die obere Grenzfläche, die **Grundwassersohle**, die untere Grenzfläche des Grundwasserkörpers. Als **Grundwassermächtigkeit** ist der lotrechte Abstand zwischen Grundwassersohle und Grundwasseroberfläche definiert. Liegt die Grundwasseroberfläche innerhalb des Grundwasserleiters, dann spricht man von einem freien Grundwasser. Hierbei fallen dann Oberfläche und Druckfläche, die Fläche, welche zueinander gehörige Wasserspiegel in Brunnenrohren verbindet, zusammen.

Gespanntes Grundwasser liegt vor, wenn die Grundwasseroberfläche und die Grundwasserdruckfläche nicht zusammenfallen. Das ist z.B. der Fall, wenn der Grundwasserleiter von einem Grundwasserhemmer oder Grundwassernichtleiter abgedeckt wird. Ein Sonderfall des gespannten Wassers ist das artesisch gespannte Wasser, bei dem die Grundwasserdruckfläche z.B. in Brunnen oberhalb der Erdoberfläche liegt.

Unter dem Begriff der **Grundwasserdeckfläche** versteht man die Grenzfläche zwischen dem Grundwasserleiter und der überlagernden gering durchlässigen Schicht. Die **Grundwasserschirmfläche** beschreibt die Grenzfläche zwischen einer undurchlässigen und einer darunter liegenden durchlässigen, aber nicht bis zur Grenzfläche mit Grundwasser erfüllten Schicht.

Häufig werden mehrere Grundwasserleiter durch schwer oder nahezu undurchlässige Schichten voneinander getrennt. Der Grundwasserkörper ist dann in mehrere **Grundwasserstockwerke** gegliedert, die sich vielfach auch hydraulisch unterschiedlich verhalten. Die Zählung erfolgt von oben nach unten. Der Porengrundwasserleiter gliedert sich in vertikaler Richtung in

- die ungesättigte Bodenzone
- den Kapillarsaum sowie
- die gesättigte Bodenzone.

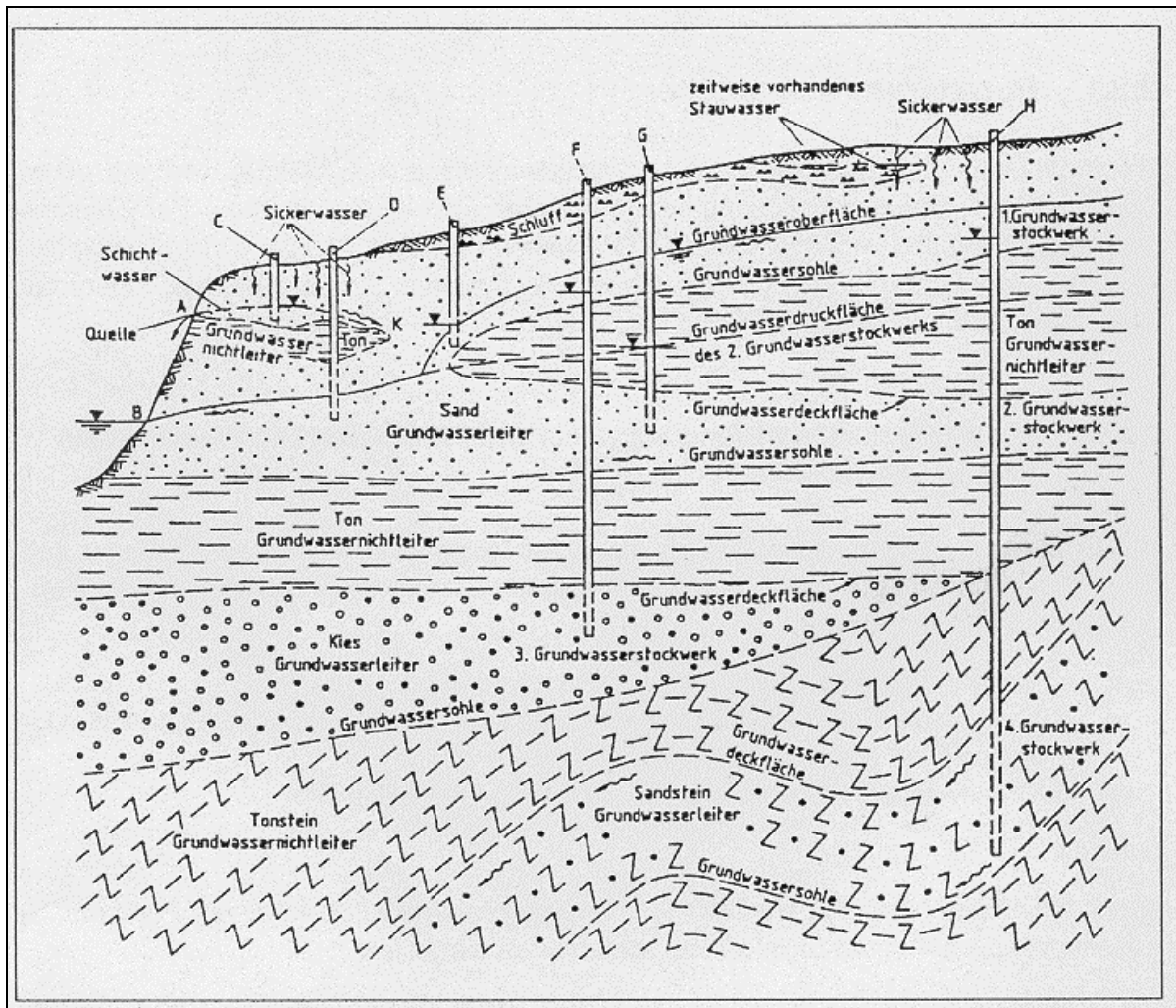


Abb. 2.2-1 Schematische Darstellung der Grundwasserverhältnisse in einem Porengrundwasserleiter mit mehreren Stockwerken (entnommen aus DIN 4021, Entwurf 1988)

2.2.1.2 Ungesättigte Bodenzone und Kapillarsäume

Der Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone verläuft im wesentlichen in vertikaler Richtung. Ob die Grundwasseroberfläche erreicht wird, hängt von dem Rückhaltevermögen des porösen Mediums der ungesättigten Bodenzone ab. Demzufolge sind die Fließvorgänge recht kompliziert. In der ungesättigten Bodenzone sind für Transportvorgänge im wesentlichen Filtrationsgeschwindigkeiten von Bedeutung. Sie hängen weitgehend von der Textur und mineralogischen Zusammensetzung des Bodens ab. So kann die Filtrationsgeschwindigkeit in bevorzugten Bahnen bei Sand etwa 20 mm/h oder größer sein und in Tonboden etwa 1-5 mm/h betragen.

Wenn unpolare Verbindungen, die mit Wasser nicht mischbar sind, in diese ungesättigte Bodenzone eindringen, so liegt bei Eintritt ein Dreiphasensystem (Wasser - Luft - Schadstoff) vor. Eine Ausbreitung in flüssiger Phase, in wässriger Phase und als gasförmige Phase (bei höherem Dampfdruck) ist dann möglich.

In der ungesättigten Bodenzone stellt der Wassergehalt eine wesentliche Steuerungsgröße dar, da er als Lösungs-, Transport- und Reaktionsmedium dient und das mikrobielle Leben,

welches an das Vorhandensein von Wasser gebunden ist, ermöglicht. Die Abbaurate organischer Substanzen in der ungesättigten Bodenzone kann demzufolge mit steigendem Wassergehalt bis zur Feldkapazität (Wassermenge, die ein Boden maximal in ungestörter Lagerung entgegen der Schwerkraft aufnehmen kann) zunehmen. Somit können auch in der ungesättigten Bodenzone mikrobielle Abbauprozesse stattfinden.

Weiterhin können in der ungesättigten Bodenzone Schadstoffe z.B. an Tonlinsen oder organischen Bestandteilen unterhalb des Wurzelraumes adsorbiert werden. Diese Sorptionseffekte können den Abbau organischer Schadstoffe durch Mikroorganismen hemmen oder auch begünstigen, je nach Abhängigkeit von der Verweilzeit.

2.2.1.3 Gesättigte Bodenzone

In der **gesättigten Bodenzone** breiten sich Schadstoffe sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung aus abhängig von den gesteintechnischen und hydrogeologischen Gegebenheiten des Grundwasserleiters und den physiko-chemischen Eigenschaften der eingedrungenen Substanzen, wobei horizontale Transportwege vorherrschen. Gut lösliche Schadstoffe erfahren im Grundwasser eine zusätzliche Ausbreitung infolge von Dispersionsprozessen. Sie schließen mechanische Dispergierungen und molekulare Diffusion des jeweiligen Schadstoffes ein. Als entgegengesetzte Prozesse sind Absetz- und Ausfällungserscheinungen zu nennen, die sowohl stoffspezifisch (Hydrophobie) als auch standortspezifisch (Korngröße, pH-Wert, Mineralogie) unterschiedlich auftreten können. Typisch für Ausbreitungsformen im gesättigten Bereich sind Konzentrationsverteilungen bzw. Konzentrationsfahnen mit langgestreckter Form und Abmessungen von u.U. mehreren Kilometern, wobei Form, Geschwindigkeit und die Konzentrationsabnahme der Schadstofffahnen im wesentlichen von verschiedenen hydrogeologischen Eigenschaften des Untergrundes, wie z.B. Durchlässigkeit, Porenvolumen, Grundwasserfließrichtung, Grundwasserfließgeschwindigkeit etc., abhängen (s. Kap. 2.3).

2.2.2 Kluftgrundwasserleiter

In Festgesteinen, wie z.B. Quarziten, Kalksteinen, Basalten und den meisten Sandsteinen strömt das Grundwasser nicht laminar durch die Poren, sondern meist turbulent durch Klüfte. Es können in **Kluftgrundwasserleitern** demzufolge wechselnde strömungsmechanische Verhältnisse auftreten wobei das Darcy'sche Gesetz (s. Nr. 2.3) hier dann keine Anwendung findet. Kluftgrundwasserleiter sind hinsichtlich ihrer Durchlässigkeit anisotrop, d.h. als Folge der Zerklüftung weisen sie unterschiedliche Durchlässigkeiten in verschiedenen Richtungen auf. Entscheidend für die Durchlässigkeit ist immer die Ausbildung und die Richtung des Kluftnetzes, da die Grundwasserbewegung in den hohlraumreichen Kluftzonen stattfindet.

2.2.3 Karstgrundwasserleiter

Karstgrundwasserleiter sind Sonderformen der Kluftgrundwasserleiter in der Weise, daß, meist in wasserlöslichen Karbonatgesteinen, Klüfte entstanden sind, die in geologischen Zeiträumen durch die gesteinslösende Wirkung zirkulierender Grundwässer erweitert wurden. Die hydraulischen Systeme sind im Karstgestein unübersichtlich. So können z.B. sich überschneidende Grundwasserfließrichtungen auftreten. Grundwasserbeobachtungen in Karstgesteinen verleiten leicht zu Fehlschlüssen, wenn nicht die unterschiedlichen hydraulischen Sy-

steme bekannt sind. Sorgfältige und engräumige Untersuchungen (Markierungsversuche) sind stets die Voraussetzung für eine hydrogeologische Analyse verkarsteter, grundwasserführender Hohlräume.

2.3 Hydraulische und geohydraulische Leitfähigkeit von Lockergesteinen

Zur Erfassung der Schadstoffausbreitung über das Grundwasser müssen genaue Kenntnisse über die hydrogeologische Situation im Untergrund bzw. in der näheren und weiteren Umgebung eines Schadensfalles vorliegen. Dabei sind gewisse Mindestkenntnisse für die Planung weiterführender Untersuchungskonzepte sowie für die Interpretation hydrochemischer Analysen unerlässlich.

2.3.1 Hydraulische Leitfähigkeit von Lockergesteinen Durchlässigkeit

Die annähernd gleichmäßigen laminaren Strömungsverhältnisse in Lockergesteinen erlauben es, hydraulische Gesetzmäßigkeiten aufzustellen. Das hydraulische Vermögen Grundwasser zu leiten wird allgemein als **Permeabilität** bezeichnet. Die Permeabilität ist eine gesteinspezifische Konstante, die nur für ein bestimmtes Gestein gilt.

Die Eigenschaft eines Gesteins, für Wasser unter bestimmten Druckverhältnissen durchfließbar zu sein, bezeichnet man als **hydraulische Leitfähigkeit** oder **Durchlässigkeit**. Beide Begriffe sind nach DIN 4049 (1979) gleichwertig zu handhaben. Im deutschen Sprachgebrauch wird der Begriff der **Durchlässigkeit** öfter verwendet, wobei der **Durchlässigkeitsbeiwert** (oder der **Durchlässigkeitskoeffizient** k_f [m/s]) die Durchlässigkeit eines Gesteins charakterisiert. Er beschreibt den Widerstand (Reibung) eines vom Wasser durchflossenen Gesteins und hängt von den Eigenschaften des Grundwassers und des Grundwasserleiters ab. Der Durchlässigkeitsbeiwert läßt sich nur unter Annahme laminarer Strömungsverhältnisse durch das **Darcy'sche Gesetz** beschreiben und ist nur exakt bestimmbar, wenn die Reynold'sche Zahl zwischen 1 und 10 liegt.

Das **Darcy'sche Gesetz** lautet:

$$k_f = (Q \text{ [m}^3\text{/s]}) / (J * F \text{ [m}^2\text{)}) \text{ [m/s]}$$

$$k_f = \text{Durchlässigkeitsbeiwert [m/s]}$$

$$Q = \text{Wassermenge [m}^3\text{/s]}$$

$$J = \text{hydraulischer Gradient}$$

$$F = \text{Fläche [m]}$$

Aus der Formel ist ersichtlich, daß k_f und J einander umgekehrt proportional sind. Hinsichtlich der praktischen Anwendung zur qualitativen Beurteilung der Durchlässigkeitsverhältnisse in einem Grundwasserleiter heißt das, je größer das Gefälle, desto geringer ist das Grundwasserleitvermögen eines Gesteins. Die vertikale Durchlässigkeit ist demzufolge grundsätzlich geringer als die Durchlässigkeit in horizontaler Richtung.

Die Durchlässigkeitsbeiwerte k_f von Lockergesteinen variieren sehr stark in den verschiedenen Bodenarten und auch innerhalb vergleichbarer Korngemische. Sowohl in vertikaler als auch in horizontaler Richtung kann die Kornzusammensetzung auf eine Entfernung von einigen hundert Metern bis wenigen Zentimetern ganz erheblich wechseln. In Abb. 2.3-1 sind beispielhaft Durchlässigkeitsbeiwerte für einige Lockergesteine aufgeführt. Stärker bindige Böden, wie z.B. Schluffe oder Tone sind nicht etwa undurchlässig, sondern weisen nur entsprechend niedrigere Durchlässigkeiten auf. Ihre Durchsickerung ist in Abhängigkeit der Durchlässigkeit von der Zeit und dem hydraulischen Gefälle sehr gering.

Die **hydraulische Leitfähigkeit** hängt vom nutzbaren bzw. effektiven Porenvolumen ab, unabhängig davon ob es sich um ein Porengestein (z.B. Sand, Kies) oder ein Kluftgestein handelt. Die hydraulische Leitfähigkeit des Untergrundes ist der bestimmende Parameter für die Ausbreitungsgeschwindigkeit eines Schadstoffes im Boden und steht in enger Wechselwirkung zur Kapillarität. Je kleiner die hydraulische Leitfähigkeit ist (Verminderung der Größe der Porenkanäle), desto stärker wirkt die kapillare Steighöhe. Sie ist auch ein **Maß für die Durchlässigkeit** des Untergrundes (Gesteins) für eine bestimmte Phase. Treten mehrere Phasen gleichzeitig auf, ist sie stets kleiner als für eine einzelne "reine" Phase. Diese reduzierte Durchlässigkeit wird auch als "effektive Durchlässigkeit" bezeichnet. Bei hohen Sättigungskonzentrationen einer Phase kann die effektive Durchlässigkeit für andere Phasen gegen Null gehen, und somit der Boden für weitere Phasen undurchlässig werden. Für die Praxis bedeutet dies, daß somit die im Bodengerüst verbleibende Restkontamination steigt.

2.3.1.1 Filtergeschwindigkeit

Die **Filtergeschwindigkeit** (v_f) ergibt sich aus dem Verhältnis der Wassermenge (Q) zu dem durchflossenen Filterquerschnitt (F).

$$v_f = Q / F = K_f \cdot J \text{ [m/s]}$$

v_f = Filtergeschwindigkeit [m/s]

Q = Wassermenge [m³/s]

F = Filterquerschnitt [m]

Je größer das Gefälle J ist, desto geringer ist der Durchlässigkeitsbeiwert. Die praktische Anwendung findet diese Formel in der qualitativen Beurteilung der Durchlässigkeitsverhältnisse in einem Grundwasserleiter. Je größer das Gefälle ist, desto geringer ist sein Grundwasserleitvermögen.

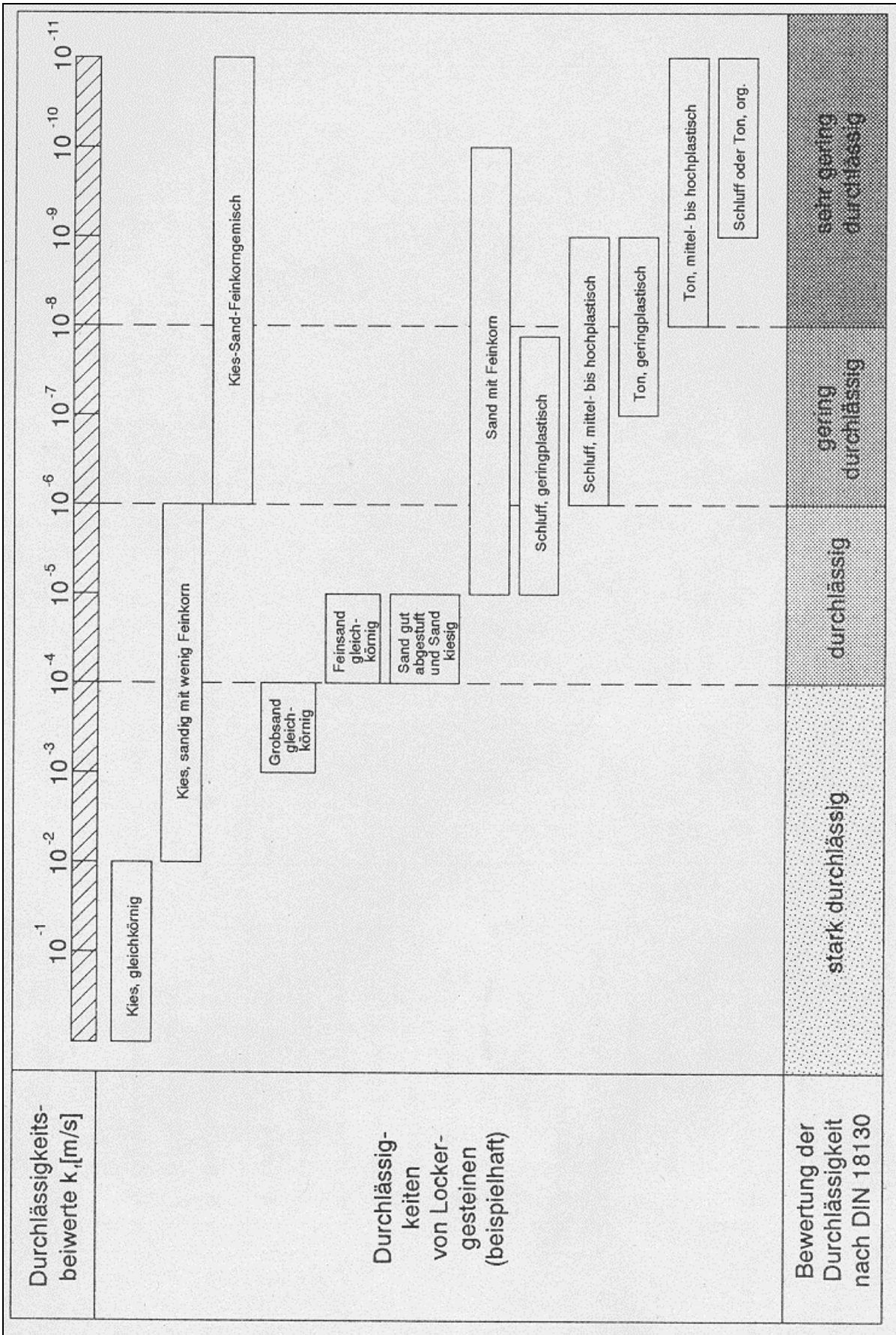


Abb. 2.3-1: Durchlässigkeitsbeiwerte für einige Lockergesteinsarten

Tab.2.3-1 Verfahren zur Ermittlung wichtiger hydrogeologischer Parameter (nach SRU, 1990)

Methode	Durchlässigkeit (Durchlässigkeitsbeiwert)	Grundwasserfließrichtung	Grundwasserfließgeschwindigkeit (Abstandsgeschwindigkeit)
Feldmethoden	Pumpversuche (Messungen am Brunnen und an Meßstellen) Kurzpumpversuche (Messungen am Brunnen) Auffüllversuche - Open-End-Tests - Packer-Tests Wasserdruckversuche (WD-Tests) Markierungsversuche Einbohrlochverfahren mit radioaktiven Isotopen Einschwingverfahren	Einbohrlochverfahren radioaktiven Isotopen Markierungsversuche	Einbohrlochverfahren mit radioaktiven Isotopen Markierungsversuche
Laboratoriumsmethoden	Berechnung nach Korngrößenverteilung Durchströmungsmessung	graphische Ermittlung aus Grundwassersergleichenplänen	Berechnung aus Durchlässigkeitsbeiwert, hydraulischem Gradienten und effektivem Poren oder Kluftvolumen

2.3.1.2 Abstandsgeschwindigkeit

Zur Errechnung der tatsächlichen Geschwindigkeit des strömenden Grundwassers wird die mittlere **Abstandsgeschwindigkeit** verwendet. Da Grundwasserleiter inhomogen sind, ist die Abstandsgeschwindigkeit in einem Porengrundwasserleiter fast überall verschieden. Sie streut aber um eine mittlere Abstandsgeschwindigkeit V_{am} , wobei V_{am} vielfach $0,5 \cdot v_{amax}$ ist, die zwischen der kleinsten V_{amin} und der größten V_{amax} liegt. Die Abstandsgeschwindigkeit berechnet sich nach:

$$v_{am} = v_f / V_{p*} [\text{m/s}]$$

v_{am} = mittlere Abstandsgeschwindigkeit [m/s]

v_f = Filtergeschwindigkeit [m/s]

V_{p*} = nutzbares Porenvolumen

Die natürlichen Fließgeschwindigkeiten des Grundwassers (Abstandsgeschwindigkeit v_{am}) sind abhängig von der Durchlässigkeit und dem Grundwassergefälle, die ihrerseits wiederum voneinander abhängig sind. In sandigkiesigen Flußablagerungen beträgt z.B. das Grundwasserspiegelgefälle i.d.R. 1% und die Abstandsgeschwindigkeit 0,5 bis 1,0 m/d.

Im Rahmen orientierender Untersuchungen sollten einfache Verfahren wie Auffüllversuche oder Kurzpumpversuche eingesetzt werden. Sie haben nur Näherungscharakter. Innerhalb eines detaillierten Untersuchungsprogrammes können dann aufwendigere Methoden wie z.B. Markierungs- oder Pumpversuche zum Einsatz kommen (s. Tab. 2.3-1)

2.3.1.3 Porenanteil (n); Porenzahl (e)

Der Boden ist physikalisch gesehen ein poröses Medium, das aus einer Gesteinsmatrix und den dazwischen befindlichen Hohlräumen besteht. Der **Porenanteil** bzw. die **Porenzahl** sind demnach der Ausdruck der Lagerungsdichte eines Lockergesteins, die u.a. den Wassergehalt von Lockergesteinen bestimmt. Das Verhältnis des Porenvolumens (V_P) zum Gesamtvolumen (V_G) eines Bodenkörpers wird als Porenanteil (n) eines Bodenkörpers bezeichnet (d = Trockendichte [g/cm^3]; s = Korndichte [g/cm^3]):

$$\text{Porenanteil (n)} = (\text{Volumen der Poren (V}_P\text{)}) / (\text{Gesamtvolumen (V}_G\text{)}) = 1 - (\rho_d / \rho_s)$$

Bezieht man das Volumen der Poren (V_P) auf das Volumen der Festmasse (V_F) so ergibt sich daraus die Porenzahl (e):

$$\text{Porenanteil (n)} = (\text{Volumen der Poren (V}_P\text{)}) / (\text{Volumen der Festmasse (V}_F\text{)}) = (\rho_s / \rho_d) - 1$$

Zwischen Porenanteil und Porenzahl besteht die Beziehung:

$$n = e / (1 + e) \text{ bzw. } e = n / (1 - n).$$

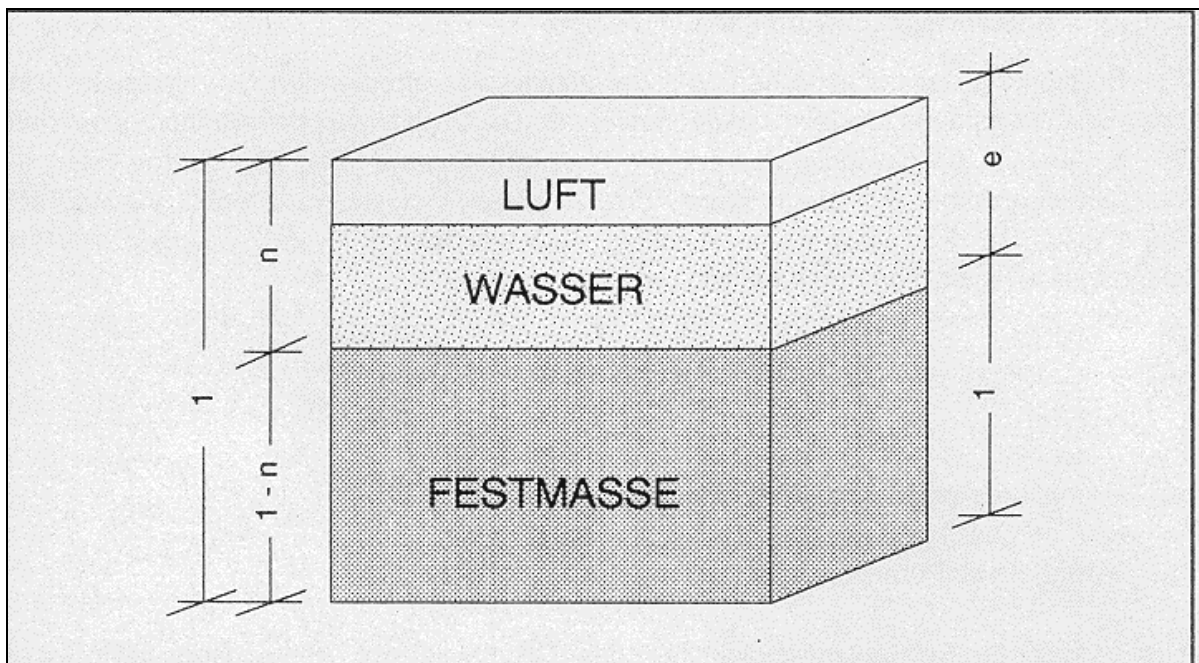


Abb. 2.3-2: Verhältnis Porenanteil/Porenanzahl (aus Prinz, 1982)

Ein Teil des im Boden vorkommenden Wassers ist adhäsiv als Haftwasser (s. Nr. 2.3.1.5) an den Bodenkörnern gebunden und kann sich folglich nicht fortbewegen. Mit kleiner werdendem Korn nimmt die Kornoberfläche pro Volumeneinheit und damit auch der Haftwasseranteil zu, d.h. es wird weniger Wasser abgegeben als aufgenommen.

Der Anteil des Porenvolumens, der für die Grundwasserbewegung demnach verbleibt, der also nicht aus dem Volumen des Haftwassers besteht, wird als **effektives (oder nutzbares) Porenvolumen (V_{P^*})** bezeichnet.

$$V_P = V_G - V_H$$

V_P = nutzbares Porenvolumen

V_G = Gesamtvolumen

V_H = Haftwasservolumen

Das Gesamtporenvolumen ist naturgemäß in den feinstkörnigen Sedimenten am größten, das effektive Porenvolumen wegen der großen Kornoberfläche jedoch am geringsten.

In der Praxis werden das hydraulisch nutzbare Porenvolumen V_P und das im Porenraum mobilisierte Flüssigkeitsvolumen V_i im Bereich der Bodensanierung unterschieden:

$$V_P = V_{P^*} + V_i$$

V_P = Porenvolumen

V_{P^*} = nutzbares Porenvolumen

V_i = mobilisiertes Flüssigkeitsvolumen

In einer kontaminierten Bodenschicht können daher durch hydraulische Maßnahmen (z.B. Abpumpen, Auswaschen) $(V_{P^*}/V_P) * 100\%$ des im Porenraum befindlichen Schadstoffes entfernt werden. Lediglich $(V_i/V_P) * 100\%$ der Schadstoffe würden im Porenraum verbleiben. Dieser Anteil, das mobilisierte Flüssigkeitsvolumen, ist für die mikrobiologische Sanierung ausschlaggebend [nach FILIP et al. 1988].

2.3.1.4 Kapillarität

Für mikrobiologische Sanierungsverfahren ist die **Kapillarität** des Untergrundes wichtig. Sie berechnet sich zu

$$P_k = h_k$$

$$P_k = (2 * \sigma * \cos\theta) / r_p$$

P_k = Kapillardruck

σ = Oberflächenspannung

θ = Benetzungswinkel

r_p = Porenradius

h_k = kapillare Steighöhe

Für die Praxis bedeutet dies, daß der Kapillardruck und somit auch die Steighöhe der Kontamination ansteigt, je enger die Poren sind. Gleichzeitig wird bei abnehmendem Kapillardurchmesser verstärkt Flüssigkeit in die Kapillarräume des Bodens gehoben und dort adhäsiv gebunden. Hierbei ist es wichtig, ob die eindringende Schadstoffphase oder Wasser die die Porenwand benetzende Phase ist. Ist Wasser an der Porenwand adhäsiv gebunden, können Schadstoffe wie z.B. Mineralöle die Porenkanäle durchfließen, da sie aufgrund des fehlenden Kapillarvermögens des Untergrundes nicht gebunden werden können.

2.3.1.5 Wassergehalt des Untergrundes (Flüssigkeitsverteilung im Porenraum)

Im Boden kann Wasser auf folgende Arten auftreten [nach HÖLTING 1984]:

- Sickerwasser: unterirdisches Wasser, das sich unter Einwirkung der Schwerkraft abwärts bewegt, soweit es nicht als Grundwasser zu bezeichnen ist;
- **Haftwasser:** das gegen die Schwerkraft adhäsiv gehaltene Wasser;
- **Kapillarwasser:** der Anteil des Haftwassers, der durch Mensiken, die sich an den Berührungspunkten der Mineralteilchen bilden, im Boden gehalten wird;
- **Adsorptionswasser:** der Anteil des Haftwassers, der als Wasserfilm an den Oberflächen der Mineralteilchen des Bodens adsorbiert wird.

Der Wassergehalt w ist der Quotient aus der Masse des im Boden bzw. im Untergrund befindlichen Wassers, das bei 105°C verdampft (organische Böden bei 60°C-65°C) und der Trockenmasse des Bodens.

Die natürlichen Wassergehalte der Böden differieren in weiten Grenzen. Sie betragen u.a. für [nach PRINZ 1982]

Boden	Wassergehalt w
erdfeuchten Sand	0,10
Lehm	0,15 - 0,40
Ton	0,20 - 0,60
organische Böden	0,50 - 5,00

Der Wassergehalt ist ein wichtiges Kennzeichen zur Beurteilung bindiger Böden. Die sog. Sättigungszahl gibt an, in welchem Ausmaß die Poren eines Bodens mit Wasser gefüllt sind. Liegt die Sättigungszahl bei 0 dann ist der Boden sehr trocken, 0,50-0,75 bedeutet nasser Untergrund; ein Sättigungszahl von 1 gibt an, daß der Boden wassergesättigt ist.

Die Flüssigkeitsverteilung in porösen Medien ist für Fließvorgänge von nicht mischbaren Flüssigkeiten sehr wichtig und unterliegt den Gesetzen des Mehrphasenflusses.

Mehrere Kriterien müssen erfüllt sein, um Fließvorgänge im Porenraum zu ermöglichen:

- hohe Porensättigung, damit die fluidalen Anteile innerhalb des Porenraumes zusammenhängen;
- hohe relative Durchlässigkeit, so daß durch die Druckdifferenz ein Fließvorgang ausgelöst werden kann.

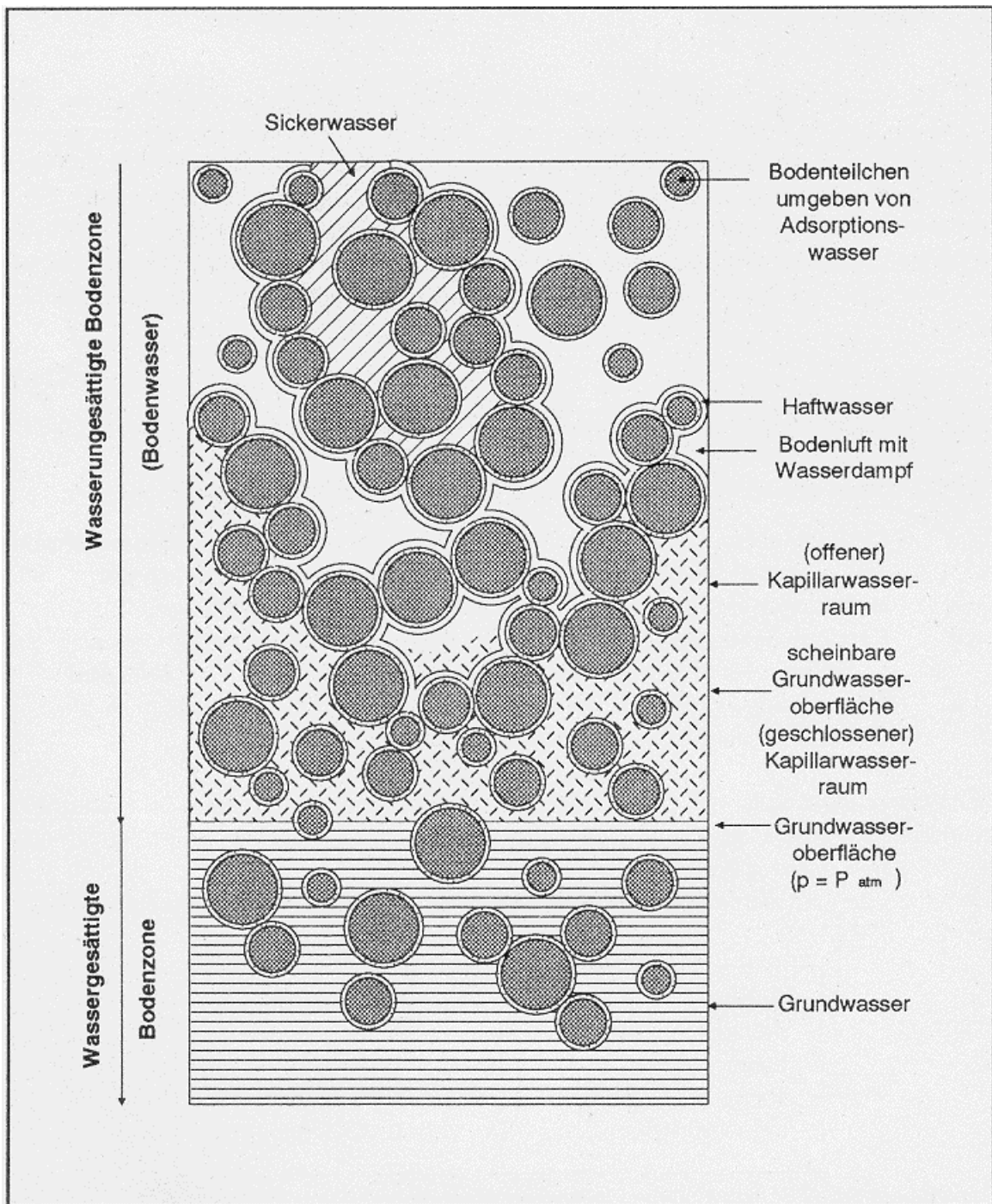


Abb. 2.3-3: Erscheinungsformen des unterirdischen Wassers (nach HÖLTING 1984)

2.3.2 Grundwassermorphologie

Neben der Kenntnis des geologischen Aufbaus eines Schadensgebietes ist für die Anwendung von in-situ Sanierungsverfahren im Untergrund ein sorgfältiges Erfassen der **Grundwassermorphologie** Voraussetzung. Sie spiegelt die Form der Grundwasseroberfläche, das Niveau des freien oder gespannten Grundwasserspiegels sowie den Zustand der geohydraulischen Dynamik des betrachteten Gebietes wieder. Zur Beurteilung ob ein in-situ Sanierungsverfahren überhaupt angewendet werden kann, muß zunächst die Auswertung der Grundwassermorphologie des zu sanierenden Gebietes erfolgen.

2.3.2.1 Grundwassermessstellen

Voraussetzung für die Errichtung geeigneter **Meßstellen** bzw. eines Meßstellennetzes ist die sorgfältige Analyse des bereits vorhandenen geologisch/hydrogeologischen Datenmaterial des zu sanierenden Gebietes. Die Meßstellen müssen auf die jeweilige konkrete Problemstellung ausgerichtet sein, denn Anzahl, Anordnung, Tiefe und Aussagekraft sind letztendlich von entscheidender Bedeutung für die Interpretation der Untersuchungsergebnisse. Der Ausbau von Meßstellen, die sowohl hydrogeologische aber auch hydrochemische Untersuchungen zulassen, ist ideal. Je nach Vorkenntnis und Komplexität der hydrogeologischen Verhältnisse, nach Art und Ausmaß des konkreten Schadensfalles und dessen Lage zur Grundwasserfließrichtung werden unterschiedlich viele, verschieden ausgebaute und angeordnete Meßstellen benötigt. Konkrete Hinweise finden sich in den entsprechenden Regelwerken u.a. DIN 4021 Teil 3, DVGW-Merkblätter W 113, W 116, W 121 sowie in einschlägigen Lehrbüchern LANGGUTH und VOIGT 1980,

2.3.2.2 Grundwasserfließrichtung

Zur Ermittlung, ob ein konkreter Schadenfall das Grundwasser bzw. Oberflächengewässer beeinflusst oder nicht, werden basierend auf den Ergebnissen der Vorgutachten über die Schadensfläche verteilte Meßstellen eingerichtet. Über diese Meßstellen kann, z.B. durch sich wiederholende Meßreihen zu verschiedenen (Jahres)-Zeiten, Grundwasserspiegelschwankungen bzw. die **Grundwasserspiegelhöhe** erfaßt werden und eine mögliche Beeinflussung des Grundwassers durch den Schadensherd erkannt werden.

Die Meßergebnisse werden in einer topographischen Karte als Verbindungslinien gleicher Spiegelhöhen, sog. **Grundwassergleichenlinien** dargestellt. Der Abstand zwischen zwei Grundwassergleichen, gemessen entlang einer senkrecht auf die Gleiche errichteten Geraden, gibt das Grundwassergefälle an. Bei der Konstruktion dieser Karten sollte unbedingt darauf geachtet werden, daß alle ausgewerteten Meßstellen in demselben Grundwasserstockwerk verfiltert sind. Hierfür muß der geologische Aufbau des Untergrundes genauestens bekannt sein.

Eine **Grundwassergleichenkarte** liefert bei sachgerechter Interpretation hydrogeologische Informationen, so z.B. Auskünfte über die Grundwasserbewegung und -richtung, da die Strömung des Grundwassers in Richtung des größten Gefälles, also senkrecht zu den Grundwassergleichen erfolgt.

Für in-situ Sanierungsverfahren der gesättigten Zone ist die Grundwasserfließrichtung für die Anwendung hydraulischer Maßnahmen zu berücksichtigen. Sind zur Sanierung des Untergrundes Schluck- und/oder Entnahmebrunnen einzurichten, muß geprüft werden, inwieweit sie sich hydraulisch auf andere Brunnen oder Trinkwassergewinnungsanlagen im Abstrom des Kontaminationsherdes auswirken. Die Größe bzw. der Einzugsbereich des Absenkungstrichters kann u.U. eine Umkehrung der Grundwasserfließrichtung bewirken, so daß auch unkontaminiertes Grundwasser in Entnahmebrunnen gefördert wird.

2.3.2.3 Flurabstand und Schwankungsbereiche des Grundwasserspiegel

Als **Flurabstand** wird der lotrechte Höhenunterschied zwischen einem Punkt der Geländeoberfläche und der Grundwasseroberfläche des oberen Grundwasserstockwerkes bezeichnet. Die Ermittlung des Flurabstandes des Grundwassers kann ebenfalls über Meßstellen erfolgen und wird in Flurabstandskarten dargestellt. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß nur gleichzeitige Messungen ausgewertet werden.

Um hydraulische Maßnahmen für eine in-situ Sanierung planen zu können, sollten der Flurabstand bzw. die Schwankungen des Grundwasserspiegels bekannt sein. Dies ist wichtig, da bei großen Flurabständen je nach Lage der Schadstoffe im Untergrund die Sanierung der ungesättigten Zone mit in die Planung einbezogen werden muß.

Schwankungen des Grundwasserspiegels können weiterhin die Entnahmerate bei hydraulischen Maßnahmen negativ beeinflussen. Es sollte beachtet werden, daß angrenzende Oberflächengewässer bzw. Vorfluter mit dem Grundwasser einer Verdachtsfläche hydraulisch verbunden sein können und daher durch die Sanierungsmaßnahme beeinflussbar sind.

2.3.3 Geohydraulische Leitfähigkeit in Lockergesteinen

In Lockergesteinen wird die Strömung des Grundwassers bestimmt von

- der Durchlässigkeit (hydraulischer Leitfähigkeit)
- der Beschaffenheit des nutzbaren bzw. effektiven Porenvolumens sowie
- dem hydraulischen Gradienten (Grundwassergefälle).

Alle geohydraulischen Berechnungen basieren auf dem Darcy'schen Gesetz, wobei die gesteinspezifische Größe des Durchlässigkeitsbeiwertes (k_f) ausschlaggebend ist.

In der Praxis erfolgt die versuchsmäßige Bestimmung der geohydraulischen Parameter durch Pumpversuche. Diese Versuche werden in Brunnen, die in dem zu untersuchenden Grundwasserleiter verfiltert sind, durchgeführt. Die Tiefe der Brunnen bzw. die Länge der Verfilterung ist dabei strömungsmechanisch von großer Bedeutung.

Man unterscheidet dabei

- **vollkommene Brunnen**, die aus dem gesamten Grundwasserkörper Wasser fördern sowie
- **unvollkommene Brunnen**, die nur einen Teil des Grundwassers erfassen.

Bei der Durchführung von Pumpversuchen unterscheidet man zwei Fließzustände oder Strömungsregime im Grundwasserleiter:

- **stationäre Strömungsregime**

Bei den stationären Strömungsverhältnissen bleiben der dient des Wasserspiegels und die Grundwasserfließgeschwindigkeit zeitkonstant. In der Praxis wird aber nur ein "quasistationärer" Zustand angestrebt, da die Strömungsverhältnisse aufgrund natürlicher Prozesse zeitlichen Änderungen unterworfen sind. D.h. bei konstanter Wasserförderung stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen dem Grundwasseranstrom und der -entnahme ein.

- **instationäre Strömungsregime**

Bei instationären Strömungsverhältnissen variieren der Gradient des Wasserspiegels und auch die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers in der Zeit. In der Praxis werden meist Kurzpumpversuche im instationären Regime durchgeführt, bei dem sich kein Gleichgewicht zwischen Grundwasserentnahme und Grundwasseranstrom einstellt.

Für beide Strömungsverhältnisse sind unterschiedliche Berechnungs- bzw. Auswertungsverfahren erforderlich, je nach dem ob es sich um gespanntes oder ungespanntes Grundwasser handelt. An dieser Stelle sei auf die entsprechende Fachliteratur z.B. LANGGUTH/VOIGT 1980, KRUSEMANN/DE RIDDER 1970, DVGW-Regelwerk W 111 verwiesen. In diesen Nachschlagewerken wird detaillierter auf die verschiedenen Berechnungsmethoden für unterschiedliche Grundwassersituationen eingegangen und anhand von Beispielen erläutert.

2.4 Übersicht über Transportmechanismen im Untergrund

Die Durchführung von Erkundungs- oder Sanierungsmaßnahmen im Grundwasserbereich sowie die Erstellung mathematischer Grundwassermodelle können nur von Personen oder Personengruppen mit allgemeinen hydraulischen, hydrologischen und hydrogeologischen Kenntnissen sowie mit Wissen um physikalische, chemische und biologische Vorgänge im Untergrund fachlich begleitet und betreut werden. Für dieses komplexe Aufgabenfeld sollten v.a. Hydrogeologen als kompetente Ansprechpartner zu Rate gezogen werden.

Im Rahmen dieses Handbuches kann nicht auf Einzelheiten, z.B. der Hydromechanik eingegangen werden, sondern hier soll lediglich ein Überblick über die möglichen Transportmechanismen im Untergrund gegeben werden. Detailliertere Informationen sind der entsprechenden Fachliteratur zu entnehmen.

2.4.1 Hydrodynamische Eigenschaften der Wasserinhaltsstoffe

Der **Eintrag von Stoffen** ins Grundwasser kann entweder durch das **Sickerwasser** oder **direkt** erfolgen. Dabei wird zwischen einem **temporären** oder einem **permanenten Eintrag** unterschieden.

Grundsätzlich können die eingetragenen Stoffe in verschiedenen physikalischen Zustandsformen auftreten:

- gelöste Stoffe sind an die Wasserteilchen gebunden und weisen keine Relativbewegung zum Wasser auf. Sie sind entweder hydrodynamisch neutral, wenn sie die Dichte und Zähigkeit des Wassers nicht oder nur unwesentlich verändern, oder hydrodynamisch aktiv, wenn durch sie die Fluideigenschaften verändert werden.
- **suspendierte** oder **mischbare Stoffe** verhalten sich hydrodynamisch wie gelöste Stoffe. Ist das Suspensionsmaterial entsprechend schwer, führt dies zu Ablagerungerscheinungen im Korngerüst durch Einwirkung der Schwerkraft. Diese können die hydrodynamischen Parameter des Strömungsfeldes aktiv beeinflussen und wegen der Dichteunterschiede Auftriebskräfte zur Folge haben.
- **emulgierte Stoffe**, lassen durch ihre speziellen Eigenschaften eine Vermischung und Lösung im Grundwasser nicht zu. Es treten Verdrängungsströmungen auf, wobei

sich eine Trennfläche zwischen Grundwasser und Emulsion bildet. Dabei können chemische Reaktionen besonders an dieser Trennfläche auftreten.

Weiterhin kann man die ins Grundwasser eingebrachten Stoffe noch in drei Kategorien einteilen:

- **Perserverante Stoffe (konservative Stoffe)**, die durch Absetzungs- bzw. Ausfällungsprozessen dem Grundwasser entzogen werden und weder chemischen noch biologischen Reaktionen ausgesetzt sind (z.B. Chlorid, Tritium etc.)
- **Persistente Stoffe (refraktäre Stoffe)**, die durch physiko-chemische Vorgänge am Korngerüst angelagert und somit dem Grundwasser entzogen werden. Sie werden kaum chemisch oder biologisch abgebaut (z.B. halogenierte Kohlenwasserstoffe)
- **Abbaubare Stoffe** die durch chemische und biologische Prozesse umgewandelt oder abgebaut werden und dadurch aus dem Grundwasser entfernt werden.

Stoffe bzw. Schadstoffe durchsickern meistens von der Geländeoberfläche aus (Perkolation) die ungesättigte Zone in vertikaler Richtung. In der gesättigten Zone des Grundwasserleiters erfolgt die Ausbreitung bzw. der Transportvorgang bevorzugt in horizontaler Richtung, wobei sich die Stoffe mehr oder weniger stark mit dem Grundwasserleiter durchmischen. Das Eindringen und der Weitertransport im Grundwasser, sind von den jeweiligen hydrogeologischen Eigenschaften wie Durchlässigkeit, Speicherkoeffizient, Inhomogenität, Anisotropie und hydrochemischen Reaktionen des Gesteins abhängig.

Im Lockergestein erfolgt die Strömung vielfach in gewundenen, engen Porengängen, wobei infolge der intensiven Umströmung des Korngerüsts eine Ablagerung bzw. Anlagerung von Stoffen begünstigt wird. Weiterhin ergeben sich geringe Strömungsgeschwindigkeiten bei gleichzeitiger transversaler Ausbreitungsmöglichkeit durch den insgesamt großen Anteil an durchströmbaren Porenraum. Außerdem wirken sich tektonische Gefügeflächen, wechselnde Ablagerungsbedingungen, z.B. ausgeprägte Schichtungen etc. stark auf die Ausbreitung der Stoffe und auf die Grundwasserströmung aus.

2.4.2 Grundwasserhydraulische Transportmechanismen

Bei **Kontaminationen in der ungesättigten Zone**, findet unter dem Einfluß der Schwerkraft und Kapillarkräfte eine komplexe Mehrphasenströmung in Abhängigkeit vom Wassersättigungsgrad des Bodens statt. Nach TOUSSAINT 1988, weisen Lockergesteine unterschiedliche Durchsickerungsgeschwindigkeiten auf:

Sand	20 mm/h
sandiger Schluff	10-20 mm/h
sandig-toniger Schluff	5-10 mm/h
Ton	5 mm/h
Ton mit Na-Verbindungen	1 mm/h

Durch die relativ kurzen Fließwege sind im Sickerwasserbereich geohydrologische Einflüsse nur unbedeutend für den Transport von Schadstoffen. Allerdings finden hierbei Änderungen des Sickerwasserchemismus statt die v.a. durch chemische und biologische Reaktionen bedingt sind.

Bei **Kontaminationen in der gesättigten Zone** kann es in der unmittelbaren Umgebung eines Schadensherdes zu höheren Stoffkonzentrationen und zu deutlichen Temperaturveränderungen im Grundwasser kommen, die sich auf die physikalischen Eigenschaften, z.B. Dichte, Viskosität etc. des Grundwassers auswirken. Im Grundwasserleiter findet eine Durchmischung in vertikaler Richtung statt, die wesentlich von den geometrischen und hydrogeologischen Randbedingungen sowie von den physikalischen Eigenschaften der eindringenden Stoffe abhängt. In hydrodynamischer Hinsicht verhalten sich die aerobe und anaerobe Zone nicht unterschiedlich. Als wesentlicher Mechanismus beeinflußt die Konzentrationsverteilung von Schadstoffen im Grundwasserleiter die Diffusion und Dispersion infolge des konvektiven Transportes.

2.4.2.1 Konvektiver Transport

Als Konvektion wird die Verfrachtung der Wasserinhaltsstoffe in Richtung des strömenden Grundwassers definiert, wobei die Stoffe keine Relativbewegung zu den sich bewegenden Wasserteilchen aufweisen. Ein rein konvektiver Transport ist, ohne Betrachtung von Konzentrationsveränderungen infolge Verdünnung, identisch mit der reinen Grundwasserströmung. Die Konvektion ist für die Ausbreitung von Stoffen im Grundwasser besonders wichtig.

2.4.2.2 Hydrodynamische Dispersion

Die **hydrodynamische Dispersion** bewirkt eine unregelmäßige Stoffausbreitung und umfaßt die

molekulare Diffusion

Sie findet immer statt, wenn Gradienten eines chemischen Potentials vorliegen. Sie umschreibt einen physikochemischen Prozeß, der auch in ruhendem Wasser stattfindet und durch den Diffusionskoeffizienten quantifiziert wird. Ihr Einfluß macht sich erst bei niedrigen Fließgeschwindigkeiten ($< 5 \times 10^{-6}$ m/s) bemerkbar, da die molekulare Diffusion äußerst langsam stattfindet.

mechanische oder korngerüstbedingte Dispersion

Sie ist von der Grundwasserströmung anhängig und entsteht durch ungleichförmige Fließgeschwindigkeitsverteilungen bei der Durchströmung des Korngerüsts. Es treten drei Effekte auf

- Haftbedingungen an den Rändern bewirken bei der Durchströmung einer Pore ein parabolisches Geschwindigkeitsprofil, wodurch Teilchen unterschiedlich schnell transportiert werden
- durch unterschiedliche Porenabmessungen treten unterschiedliche Geschwindigkeiten auf
- Querversetzungen zur allgemeinen Strömungsrichtung werden durch gewundene Fließbahnen bewirkt.

Durch die gemeinsame Wirkung von Diffusion und Dispersion erfolgt die Stoffausbreitung sowie der Abbau von Konzentrationsgradienten im Grundwasser. Es wird zwischen einer longitudinalen Dispersion (Vermischung in Fließrichtung) und der transversalen Dispersion

(Vermischung senkrecht zur Fließrichtung) unterschieden. Die dabei das Ausmaß der Diffusion beschreibenden Dispersionskoeffizienten sind abhängig von Temperatur, Porosität, Korndurchmesser, Kornverteilung etc. und von der Abstandsgeschwindigkeit.

Durch die Analyse des Stofftransportes unter Berücksichtigung der hydrodynamischen Dispersion und der Konvektion liegt man weitgehend auf der sicheren Seite hinsichtlich der Erfassung der räumlichen Ausbreitung eines perseveranten Stoffes im Grundwasserleiter. Zur Beschreibung der räumlich-zeitlichen Stoffausbreitung in einem Grundwasserleiter ist es aber erforderlich die reinen Strömungsverhältnisse so genau wie möglich zu erfassen um

- den konvektiven Transport möglichst exakt beschreiben zu können und
- die quantitative Analyse der Dispersionseffekte auf Grundlage der Abstandsgeschwindigkeit vornehmen zu können. Ungenaue Berechnungen im Geschwindigkeitsbereich wirken sich multiplikativ aus.

Dies ist in der Praxis besonders wichtig, da Adsorptions- und Reaktionsprozesse im Grundwasserleiter sehr häufig nicht bekannt sind und demzufolge kein ausreichendes Datenmaterial zur Verfügung steht.

Zur Erfassung anthropogen verursachter Kontaminationen im Grundwasserbereich muß demzufolge immer die Grundwasserströmung im zu sanierenden Bereich berücksichtigt und genau erfaßt werden. Zur Erkundung des Untergrundes und der Charakteristik der Grundwasserströmung sind Aufschlußbohrungen erforderlich, die teilweise zu Grundwassermeßstellen auszubauen sind. Als unterstützende Erkundungsmethoden können z.B. Tracerversuche eingesetzt werden.

2.4.3 Physiko-chemische Vorgänge im Grundwasserleiter

Die Untergrundpassage ist für die Reinigung kontaminierten Wassers sehr wichtig. Nach TOUSSAINT 1988 lassen sich u.a. folgende Prozesse differenzieren:

Verdünnungsprozesse

Verunreinigtes Grundwasser kann durch Beimischung von sauberem (Grund)Wasser verdünnt werden, bis die Konzentration unterhalb der kritischen Grenzwerte liegt. Die Wirksamkeit der Verdünnung ist abhängig von der Beschaffenheit des zugemischten Wassers. Verdünnungswasser kann Sickerwasser oder von unten bzw. seitlich zutretendes Grundwasser sein. Eine Verdünnung kann aber auch infolge Dispersion und Diffusion erfolgen.

Eliminationsprozesse

mechanische Filterung

Unter Filtration wird das Zurückhalten disperser organischer und anorganischer Stoffe in einem porösen Filtermedium verstanden. Dabei nehmen die Filtereffekt mit Reduzierung der Fließwege und mit Dauer des Filtervorgangs zu, jedoch können bei Änderungen der Fließvorgänge wiederum Teilchen in Suspension gebracht werden. Filtervorgänge laufen in der ungesättigten schneller als in der gesättigten Zone ab. Durch die im Filter zurückgehaltenen Feststoffe tritt zunächst eine Verbesserung der Filterwirkung ein, die sich dann allerdings wieder

verschlechtert. Durch auftretende Porenverstopfungen verringert sich die Durchlässigkeit bis hin zu Selbstdichtung. Diese Verstopfung wird durch parallel ablaufende chemische und biologische Prozesse, z.B. durch Ausfällungen unlöslicher Eisen- bzw. Manganverbindungen oder Mikroorganismen mit stabilen Zellwänden verstärkt und die hydraulischen Bedingungen verändert. Auch durch biologische Abbauprozesse entstehende Gasbläschen können die Poren des Filtermediums verlegen.

Adsorption

Adsorptionsvorgänge von gelösten und ungelösten Stoffen basieren auf verschiedenen Reaktionen, die hier nicht näher erläutert werden sollen. Durch Adsorption können im biologisch aktiven Bereich viele persistente Stoffe gebunden werden, da hier immer neue Oberflächen zur Verfügung stehen. Weiterhin können Huminsäuren und die im Untergrund ausgefällten Eisen und Manganoxide bzw. -hydroxide in großem Umfang Schadstoffe resp. Schwermetalle binden.

Ionenaustausch

Tonminerale, amorphe Kieselsäure sowie organische Substanzen können der wässrigen Phase Ionen entziehen und adäquate Mengen an Ionen in Lösung geben. Dabei wird die Summe der austauschfähigen Kationen (incl. H^+) als Austauschkapazität (mmol/100g Material) bei pH-Wert 7 bezeichnet. Austauschvorgänge sind reversibel. Wegen unterschiedlicher Haftfähigkeit können die Ionenaustauscher selektiv wirken.

chemische Ausfällung und Mitfällung

Chlorid-, Sulfat-, Bicarbonat- und unter reduzierten Bedingungen Hydrogensulfid-Anionen können je nach Redoxpotential und pH-Wert mit zutretenden Schwermetallen entsprechende Hydroxide, Karbonate oder Sulfide bilden, die ausfallen. Darüber hinaus können pH-Wert und Redoxpotential-Änderungen durch mikrobielle Aktivität zur Oxidation von Eisen führen, welches als unlösliches Oxid bzw. Hydroxid ausfällt. Gleichzeitig werden weitere Adsorptionsflächen geschaffen, an die z.B. Schwermetalle gebunden werden können. Ausgefallene Salze können wiederum bei pH-Wert /Redoxpotential-Änderungen remobilisiert werden und weitertransportiert werden.

Mitfällung beschreibt einen Vorgang, bei dem ein Stoff an Präzipitate gebunden wird, der ansonsten in Lösung geblieben wäre.

Hydrolyse

Die elektrolytische Dissoziation des Wassergehaltes in H^+ und OH^- organischer und anorganischer Stoffe wird als Hydrolyse bezeichnet. Bei organischen Substanzen sind hydrolytische Dissoziationen weitgehend irreversibel, so daß z.B. Pestizide aus dem Grundwasser entfernt werden können.

Biotische Akkumulation

In besonders biologisch stark populierte Bereich des Untergrundes, z.B. in der Reduktionszone unterhalb von Kontaminationsquellen kann es zur Inkorporation von Schadstoffen in

Organismen kommen, wobei dieser Vorgang ein wichtiger Faktor der Schadstoffelimination ist. Werden Grenzkonzentrationen bestimmter Stoffe überschritten hat dies toxische Auswirkungen auf die Organismen bis hin zum Absterben und zur möglichen Freisetzung des vorher akkumulierten Stoffes. In der Praxis ist es aber nur selten möglich zwischen echter Inkorporation, und Adsorption zu differenzieren.

mikrobieller Abbau

Die im Untergrund vorhandenen Mikroorganismen können zum Abbau organischer und anorganischer Verunreinigungen beitragen. Kontaminiertes Wasser selektiert die Populationen für die im verunreinigten Wasser aufgrund des höheren Nährstoffangebotes günstigere Lebensbedingungen bestehen als im reinen Wasser. Nach vorliegenden Beobachtungen überziehen die Mikroorganismen die Bodenpartikel mit einem schleimig ausgebildeten mikrobiologischen Rasen. Unterschiede in der chemisch-physikalischen Beschaffenheit des Grundwassers führen zur Ausbildung unterschiedlicher Biozöosen.

Die Abbauprozesse können unter aeroben und anaeroben Bedingungen ablaufen, wobei Zwischenprodukte entstehen können die u.U. giftiger sind als die Ausgangssubstanzen.

In der Reduktionszone einer Kontamination findet der stärkste mikrobielle Abbauprozess statt, obwohl anaerobe Verhältnisse vorherrschen, da genügend chemisch gebundener Sauerstoff zur Verfügung steht. Hohe mikrobielle Stoffwechsellätigkeit macht sich u.a. durch Erhöhung der Grundwassertemperatur um einige °C infolge exothermer Reaktionen gegenüber der mittleren jährlichen Grundwassertemperatur bemerkbar.

Die mikrobielle Stoffwechsellätigkeit wirkt sich auch auf Ausfällungsprozesse von z.B. Eisen- und Manganverbindungen (s. Kap. 4) sowie auf die Umsetzungen in den Stickstoff- und Schwefelkreisläufen aus und kann zu Veränderungen des mineralischen Stoffbestandes sowie der physikalischen Eigenschaften des Grundwasserleiters führen.

Gasaustausch

Für den Abbau organischer Stoffe muß Sauerstoff zur Verfügung stehen, der über die Atmosphäre und die Bodenluft ins Grundwasser eingebracht werden kann. **Schlecht durchlässige Deckschichten** behindern die Sauerstoffzufuhr und **verlangsamen** somit den **biochemischen Abbauprozess**. **Kiesig-sandige Deckschichten** hingegen **fördern den Abbau**. Durch den Gasaustausch können aber auch flüchtige Substanzen in die Atmosphäre entweichen. Höhere Gehalte von **CO₂**, untergeordnet aber auch von **Schwefelwasserstoff**, **Stickstoff**, **Ammoniak** oder sonstigen flüchtigen organischen Stoffen in der Bodenluft weisen auf mögliche **Grundwasserverunreinigungen** hin. Dabei gelangen die Gase durch die Diffusion zur Grundwasseroberfläche, den Übertritt in die Bodenluft sowie den anschließenden Gasaustausch in die Atmosphäre.

Abschließend soll angemerkt werden, daß immer noch Unklarheiten bezüglich der Kinetik der Prozesse bestehen, die durch

- chemische Faktoren (u.a. pH-Wert, Redoxpotential, Temperatur, Komplexbildner)
- physikalische Faktoren (Fällung/Lösung, Sorption/Desorption, Porosität, Kornverteilung, Austauschreaktionen etc.) und

- biologische Faktoren (mikrobielle Oxidation/Reduktion, Abbau, Mineralisierung etc.)

ausgelöst und gesteuert werden.

Die Vielfalt und **Komplexität** der im Grundwasserleiter real ablaufenden Vorgänge sind aber bisher noch weitgehend unbekannt bzw. nur z.T. erforscht. Für die praktische Anwendung können daher immer nur **mehr oder minder stark vereinfachte** Modelle wiedergegeben werden. Von reinen Hydraulikern erarbeitete mathematische **Strömungs- und Transportmodelle** schematisieren die eigentlichen Verhältnisse zu stark. Ergebnisse von Modellierungsversuchen zeigen, daß z.B. durch Einschaltungen von Tonlagen oder Kiesbänken Tracer umgelenkt werden, die Dispersionskoeffizienten kaum abschätzbar sind, Grundwasserstockwerke kommunizieren und keine geschlossenen Systeme darstellen. Daher sei vor einer **Anwendung solcher Modelle ohne genaueste Kenntnis der wahren geologischen/hydrogeologischen Situation nur gewarnt**. Sie können lediglich eine sehr grobe Abschätzung möglicher Gegebenheiten darstellen.

Weiterhin ist die optimale Anpassung eines Stofftransportmodells an einen bestimmten Schadensfall je nach den örtlichen Gegebenheiten sehr zeit- und kostenaufwendig. Aus zeitlichen und ökonomischen Gründen ist demzufolge die Abschätzung von lokalen Grundwasserkontaminationen in kleinräumigen Systemen i.d.R. uneffektiv. Der Einsatz der Modelle bleibt insgesamt **auf großräumige Modellierungen beschränkt**.

2.5 Räumliche Lage und Ausdehnung des Schadensherdes im Untergrund

Für die Planung und Bemessung hydraulischer Maßnahmen für eine in-situ Sanierung des Untergrundes ist die Kenntnis der stofflichen Situation insbesondere Vorkommen und Konzentration der abgelagerten Stoffe (Stoffliste) sowie Ausdehnung, Volumen und Alter der Kontamination, soweit bekannt, gezielt zu erfassen.

Lage des Kontaminationsherdes im Untergrund

Hierbei muß untersucht werden, ob sowohl die ungesättigte Zone als auch die gesättigte Zone kontaminiert sind oder ob mit einer Verunreinigung nur in der gesättigten Zone zu rechnen ist.

Räumliche Ausdehnung des Kontaminationsherdes

Die räumliche Verteilung des Kontaminationsherdes ist für den Sanierungsverlauf wichtig. Es muß festgestellt werden, ob

- ein einheitlicher Kontaminationsherd (homogene Verteilung) oder
- punktuelle Schadstoffnester (inhomogene Verteilung)

vorliegen.

Dabei sollte die vertikale sowie die horizontale Ausdehnung in Voruntersuchungen bestimmt werden. Gleichzeitig ermöglichen die Voruntersuchungen auch Aussagen über die anzutreffenden geologischen/hydrogeologischen Verhältnisse und eine erste Einschätzung der Durchlässigkeiten des Untergrundes.

Liegen punktuelle Kontaminationen vor, wird das anzuwendende Sanierungsverfahren anders zu gestalten sein, als z.B. bei langgestreckten Kontaminationsfahnen im Untergrund

Volumen des Kontaminationsherdes im Untergrund

Neben der Lage sollte das ungefähre Volumen des Kontaminationsherdes ermittelt werden, um verfahrenstechnische Maßnahmen bemessen und gezielt einsetzen zu können.

Alter der Kontamination

Das Alter der Kontamination ist im Hinblick auf Abbau- und Umwandlungsprodukte der Stoffe wichtig. Junge Kontaminationen weisen weniger Abbauprodukte auf, als alte Verunreinigungen. Bei letzteren kann möglicherweise nur aufgrund der vorfindbaren Umwandlungsprodukte auf das ursprüngliche Stoffinventar geschlossen werden.

Stoffinventar und Konzentrationsverhältnisse

Um das zu erwartende Schadstoffspektrum eingrenzen, die Abbaubarkeit bestimmen und die verfahrenstechnischen Maßnahmen für eine mikrobiologische Sanierung gezielt planen zu können, sollten im Vorfeld mikrobiologischer in-situ Sanierungsverfahren bei der Erkundung des Untergrundes repräsentative Grundwasser- und Bodenproben während des Abteufens der Bohrungen gezogen werden und anhand bestimmter Leitparameter analysiert werden. Neben Einfachparametern (Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoff, Trübung etc.) die z.T. direkt vor Ort gemessen werden können interessieren bei Wasserproben v.a. Ammonium, Eisen, Mangan sowie Chlorid, Sulfat und Nitrat. Ebenso sollte aufgrund ihrer Toxizität auf Schwermetalle (Arsen, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei, Quecksilber etc.) untersucht werden obwohl diese Elemente mikrobiell nicht abgebaut werden können. Die Bestimmung der Leitparameter in Bodenproben erfolgt entweder in einem wäßrigen Eluat (Anionen) oder nach Aufschluß (Schwermetalle).

Bei der Untersuchung auf organische Leitparameter beschränkt man sich zunächst auf die Bestimmung summarischer Parameter z.B. DOC (TOC), Kohlenwasserstoffe und Gesamtphe-nole. Bei positiven Befunden oder bei besonders auffälligen Proben werden Einzelsubstan-zuntersuchungen oder sogar Spezialuntersuchungen durchgeführt. Weitere Ausführungen zur Probennahme und Analytik einzelner Schadstoffgruppen finden sich in Kap. 5.

2.6 Bewertung der geologischen und hydrogeologischen Parameter des Untergrundes für den Einsatz biotechnologischer in-situ Sanierungsverfahren in der gesättigten Zone

Für den Einsatz biotechnologischer in-situ Sanierungsverfahren ist die Art des Grundwasserleiters entscheidend. Kluft- und Karstgrundwasserleiter sind aufgrund der beschriebenen anisotropen Durchlässigkeitsverhältnisse für biotechnologische in-situ Sanierungsverfahren ungeeignet da hydraulische Situationen schwer beherrschbar sind. Es besteht die Gefahr des Austrages der Kontaminanten der Nährstoffe sowie der Mikroorganismen in andere Grundwasserhorizonte bzw. -stockwerke.

Porengrundwasserleiter bieten sich dagegen für die mikrobiologische in-situ Sanierung an. Hydraulische Maßnahmen sind beherrschbar und für in-situ Maßnahmen gut zugänglich. Voraussetzung für biotechnologische in-situ Sanierungsverfahren sind demzufolge anstehende Lockergesteine mit **Durchlässigkeitsbeiwerten $k_f > 5 \times 10^{-4}$ m/s**.

In der **Bundesrepublik Deutschland** haben Lockergestein-Grundwasserleiter (Porengrundwasserleiter) für die Sicherstellung der **Trinkwasserversorgung** weitaus größere Bedeutung als die Trinkwassergewinnung aus Festgestein-Grundwasserleitern (Kluft- bzw. Karstgrundwasserleiter). In der Bundesrepublik sind aber auch oft **schluffige und tonige Böden** anzutreffen. Diese sind für **in-situ Sanierungen nicht geeignet**, da sie zum einen zu stark verdichtet sind und auf der anderen Seite zu niedrige k_f -Werte aufweisen. Damit verbunden ist z.B. ein unzureichendes Eindringen der Mikroorganismen in die verdichtete Bodenmatrix. Daher ist für **jeden konkreten Einzelfall zu prüfen** ob eine in-situ Sanierungsmaßnahme in Bezug auf die hydrogeologischen Randbedingungen möglich ist. Die Beherrschung der Grundwasserhydraulik ist für in-situ Sanierungen in der ungesättigten und gesättigten Zone eine zwingende Voraussetzung. **Generalisierungen auf andere Standorte dürfen nicht vorgenommen** werden und standardmäßige Anwendungen sind nicht geeignet. Dies erklärt zum Teil auch, warum in-situ Verfahren bisher selten angewendet werden.

Liegen **Störungszonen** (vgl. Nr. 2.1.2.3) vor, ist u.U. eine kontrollierte Wasserhaltung, wie sie für biotechnologische in-situ Sanierungsverfahren für die gesättigte Zone angewendet werden, nur bedingt möglich. Demzufolge ist vor dem Einsatz eines solchen Verfahrens in jedem Fall ein qualifiziertes geologisches Untergrundgutachten zu Rate zu ziehen, in dem die Untergrundsituation genau dargestellt ist.

Weiterhin ist für in-situ Sanierungsmaßnahmen eine **gleichmäßige Verteilung der Schadstoffe** mit möglichst großer Oberfläche wichtig, da so die Angriffsmöglichkeiten der Mikroorganismen und die Abbaueffektivität optimal genutzt werden können. Das setzt zum einen ein möglichst **hohes effektives Porenvolumen** voraus, damit die in den Spülkreislauf eingebrachten Wasser-Nährstoff-Gemische möglichst auf dem direkten Wege die Kontamination erreichen können. Kompakte Nester von Schadstoffen sind einer in-situ Sanierungsmaßnahme nicht zugänglich.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß folgende hydrogeologische Voraussetzungen generell gegeben sein müssen

- Durchlässigkeitsbeiwerte $k_f > 5 \times 10^{-4}$
- Möglichkeit zur Errichtung eines Spülkreislaufes
- möglichst gleichmäßige Durchströmung des Untergrundes
- möglichst homogene Verteilung der Kontamination
- Verhinderung der Ausbreitung der Schadstoffe in die Umgebung
- gleichmäßige Verteilung des Spülwassers im kontaminierten Bereich

3. Chemische und mikrobiologische Gesichtspunkte für den Bereich Boden und Grundwasser

3.1 Chemisch-physikalische Einflußfaktoren

Im Rahmen dieses Kapitels ist es prinzipiell nicht möglich, eine umfassende und grundlegende Darstellung der Chemie und Mikrobiologie des Bodens und des Grundwassers in seiner ganzen Komplexität zu vermitteln. Daher wird am Ende dieses Handbuches im Anhang für den interessierten Leser die vertiefende und weiterführende Literatur angegeben.

Ziel soll es lediglich sein, die für den Lebensraum der Mikroorganismen in Boden und Grundwasser wichtigen Gesichtspunkte und Faktoren im Überblick darzustellen. Die für den Abbau notwendigen Milieubedingungen werden unter Berücksichtigung der chemischen Randbedingungen in den entsprechenden Abschnitten zur Mikrobiologie, Geologie und zum Schadstoffabbau spezifisch abgehandelt.

Chemische und physikalische Prozesse haben einen entscheidenden Einfluß auf die biologischen Vorgänge bei Sanierungsmaßnahmen und sind bei der Wahl der Verfahren unbedingt zu berücksichtigen. Folgende Einflußgrößen sind zu nennen:

- Element- bzw. Ionenkonzentrationen im Boden und Grundwasser
- pH-Wert
- Feuchte (Wassergehalt)
- Pufferkapazität
- organischer Kohlenstoffgehalt
- Redoxpotential

Die chemischen bzw. physikalischen Vorgänge im Untergrund werden maßgeblich durch die **Element- bzw. Ionenkonzentrationen** in wässriger Lösung beeinflusst. Hier kann generell zwischen den Prozessen innerhalb der ungesättigten bzw. der gesättigten Zone (Grundwasserleiter) unterschieden werden. Abhängig von den jeweiligen geologischen bzw. hydrogeologischen Randbedingungen gehen die Elemente bzw. Ionen durch Zuführung z.B. von Niederschlags- oder Sickerwasser in Lösung und werden in gelöstem Zustand weitertransportiert. Die wichtigsten Elemente bzw. Ionen sind:

Natrium	(Na ⁺)
Kalium	(K ⁺)
Calcium	(Ca ²⁺)
Magnesium	(Mg ²⁺)
Chlorid	(Cl ⁻)
Sulfat	(SO ₄ ²⁻)
Nitrat	(NO ₃ ⁻)
Hydrogenkarbonat	(HCO ₃ ⁻)

Ferner spielen insbesondere in der ungesättigten Zone die Elemente Aluminium (Al), Silicium (Si), Eisen (Fe) und Mangan(Mn) eine bedeutende Rolle im allgemeinen liegen diese Ele-

mente als Oxide vor und sind im Grundwasser nur in geringen Konzentrationen gelöst. Lediglich in stark kontaminierten Sicker- und Grundwässern treten z.T. höhere bzw. sehr hohe Eisen- und Mangengehalte auf. Die Oxide des Siliciums und des Aluminiums sind kaum wasserlöslich, so daß die Konzentrationen in der gesättigten Zone (Grundwasser) generell recht niedrig sind. Aufgrund der weiten Verbreitung der Si- und Al-Oxide in Fest- und Lockergesteinen werden die Transport- und Sorptionsprozesse von Schadstoffen im Untergrund z.T. erheblich beeinflußt. Dies führt in der Regel zu einer langsameren Ausbreitung von Schadstoffherden, insbesondere in der ungesättigten Zone. Auf mikrobiologische Abbauvorgänge haben diese Oxide jedoch keinen unmittelbaren Einfluß.

Mikrobiologische Abbauprozesse werden jedoch durch die Konzentrationen gelöster Ionen bzw. Stoffe maßgeblich beeinflußt. Die gelösten Ionen bestimmen den pH-Wert des Grundwassers bzw. des Sickerwassers.

Der **pH-Wert** stellt ein Maß für den sauren bzw. basischen Charakter einer Lösung dar und wird als negativ dekadischer Logarithmus der H_3O^+ -Ionenaktivität $a(\text{H}_3\text{O}^+)$ in mol/l definiert.

$$\text{pH} = -\log a(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Lösungen mit pH-Werten < 7 gelten als sauer, solche mit pH-Werten > 7 als basisch. Der pH-Wert in natürlichen Gewässern wird insbesondere durch die Konzentrationen an gelöstem Kohlenstoffdioxid (CO_2), Hydrogenkarbonat- und Carbonationen sowie an Calciumionen bestimmt (**Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht**). In kalkarmen Regionen sind die Grund- und Sickerwässer vergleichsweise sauer ($\text{pH} < 5$), während bei höheren CaCO_3 -Gehalten die Wässer erheblich besser gepuffert sind und i.d.R. im für den Abbau der meisten Schadstoffe günstigen Neutralbereich liegen.

Bei Sanierungsmaßnahmen durch Spülung mit integrierter offener Belüftung der Wasseraufbereitung ist die Ausgasung von Kohlenstoffdioxid und die damit verbundene Ausfällung von Calciumcarbonat zu berücksichtigen. Dadurch kann es zu einer Verringerung der Durchlässigkeit des zu behandelnden Bodens kommen. Im Extremfall führt es zu einer Einkapselung der Schadstoffe, die dann dem Abbau nicht mehr zugänglich sind. Diesem Effekt kann durch Ansäuerung des Spülwassers bzw. durch eine Minimierung des Kohlenstoffdioxidaustrags beim Belüftungsverfahren entgegen gewirkt werden.

Eine wichtige Einflußgröße auf mikrobielle Prozesse ist die **Feuchte** bzw. der **Wassergehalt** des Bodens. Allgemein gilt, je feuchter das Material bzw. der Boden ist, um so besser kann der biologische Abbau stimuliert werden. Unterhalb einer bestimmten Restfeuchte werden mikrobielle Abbauvorgänge jedoch stark behindert oder kommen ganz zum Erliegen. Der optimale Feuchtegehalt kann in weiten Bereichen, abhängig von den abzubauenen Schadstoffen, variieren. Die Einstellung eines bestimmten Wassergehaltes im Boden etc. ist nicht besonders kritisch, wenn die übrigen Einflußfaktoren für den biologischen Abbau optimiert wurden.

Die **Pufferkapazität** des Bodens wirkt sich nicht unmittelbar auf den mikrobiellen Abbau aus. Unter Pufferkapazität versteht man im allgemeinen die Fähigkeit des Bodens bzw. des Grundwassers, pH-Wert-Schwankungen bzw. drastische Änderungen des pH-Wertes abzupuffern. Böden mit hoher Pufferkapazität sind gegenüber solchen mit niedriger Pufferkapazität generell für mikrobiologische Sanierungsmaßnahmen zu bevorzugen. Durch die Abbautätig-

keit der Mikroorganismen nimmt der pH-Wert infolge der Bildung von Kohlenstoffdioxid = CO₂ in der Lösung ab, was bei schwach gepufferten Böden bzw. Grundwässern zu einer weiteren Erniedrigung der pH-Werte führen kann. Letztendlich wird hier der mikrobielle Abbau durch die niedrigen pH-Werte z.T. erheblich behindert oder stark eingeschränkt. In Böden mit hoher Pufferkapazität bleiben trotz intensiver mikrobiologischer Abbautätigkeit die pH-Werte annähernd konstant und damit die Milieubedingungen optimal.

Der Gehalt an organischer Substanz im Boden kann zwischen 0,1 und 30 Gewichtsprozenten betragen. In der Regel handelt es sich um Huminstoffe, deren Zusammensetzung und Konzentrationen die mikrobiellen Prozesse u.a. durch Ad- bzw. Desorptionsvorgänge entscheidend beeinflussen.

Folgende Definitionen für den Humusgehalt von Böden werden im allgemeinen verwendet:

<1 %	humusarm
1-2 %	schwach humos
2-4 %	mäßig humos
4-8 %	stark humos
8-15 %	humusreich
15-30 %	anmoorig
> 30 %	torfig

Für Adsorptionsvorgänge im Boden ist der **organische Kohlenstoffgehalt** f_{OC} ein entscheidender Parameter. Er liegt bei sandigen Böden zwischen 0,1 und 0,5% und kann in humusreichen Gebieten auch Werte von 2 bis 3% erreichen. Je höher der f_{OC}-Gehalt ist, um so deutlicher beeinflussen die Adsorptionsvorgänge im Untergrund auch die mikrobiellen Abbauprozesse. Durch Anlagerung an die natürlichen organischen Bestandteile (Huminstoffe) kann in der Regel die Verweilzeit von Schadstoffen erhöht und damit der biologische Abbau begünstigt werden. Dies ist insbesondere für die lipophilen und hochtoxischen Verbindungen wie PCBs, Dioxine und Furane von Bedeutung.

Eine weitere Einflußgröße ist das **Redoxpotential**, das generell von den Konzentrationen der an der Redoxreaktion teilnehmenden Komponenten abhängt. Dieser Zusammenhang wird durch die Nernst-Gleichung beschrieben:

$$E = E_0 + RT / zF \ln [Ox] / [Red]$$

Ohne auf weitere Einzelheiten einzugehen, gilt, daß die Oxidations- bzw. Reduktionsstärke des entsprechenden Redoxpaares u.U. vom pH-Wert der Lösung abhängt.

Abhängig vom Redoxpotential ist beispielsweise der Gehalt an Eisen- und Manganionen in Boden und Grundwasser, der für das Gelingen einer Sanierung von ausschlaggebender Bedeutung sein kann. Die im reduzierten Milieu löslichen Ionen werden bei der Anhebung des Redoxpotentials durch Belüftungsverfahren in die schwer lösliche oxidierte Form überführt und können zu einer "Verockerung" des Bodens und damit zu einer Verringerung der Durchlässigkeit führen.

Der Einfluß des Redoxpotentials und des pH-Wertes läßt sich anschaulich bei cyanidverunreinigten Bereichen darstellen (vgl. hierzu insbesondere Kapitel 5.8). In welcher Form die Eisen-Cyano-Komplexe vorkommen, wird im wesentlichen von diesen beiden Einflußgrößen

bestimmt und hat entscheidende Auswirkungen sowohl auf die Löslichkeit als auch auf die Toxizität.

Es konnte an dieser Stelle nur kurz auf einige wichtige allgemeine Gesichtspunkte zur Boden- und Grundwasserchemie eingegangen werde. Spezielle Hinweise sind in den entsprechenden Abschnitten des Kapitels 5 enthalten.

3.2 Verteilung der Schadstoffe in Boden und Grundwasser

3.2.1 Prinzipielle Überlegungen zum Sanierungsziel und zur Gefährdungsabschätzung

Die industrielle Nutzung eines Geländes über Jahrzehnte hat in jeder Branche Spuren im Boden hinterlassen, zumal in früheren Jahrzehnten das Umweltbewußtsein noch nicht so ausgeprägt war. Dies gilt zwangsläufig für fast jeden Industriezweig mit seinen zahlreichen Neben- und Abfallprodukten. Mit den Methoden der heutigen Spurenanalytik werden sich wohl auf jedem ehemaligen Industriegelände Spuren der Vergangenheit finden lassen.

Zunächst muß die Frage gestellt werden, welches realistische **Sanierungsziel** angestrebt werden soll. Es ist mit Sicherheit auszuschließen, daß ein ehemaliges Industriegelände durch mikrobielle Sanierungstechniken wieder in den Urzustand, d.h. einen Zustand ohne jegliche Belastung, zurückgeführt werden kann. Sollten dahingehende Forderungen der Behörden bestehen, müssen von vornherein andere Methoden (z.B. thermische Verfahren) in Erwägung gezogen werden.

Von besonderer Bedeutung im Zusammenhang mit der Vorgehensweise bei der Altlastensanierung ist die **Gefährdungsabschätzung** von ehemaligen Industriegeländen. Abb. 3.2-1 zeigt als schematische Darstellung die Beeinträchtigung von Boden und Grundwasser durch ein Industriegelände.

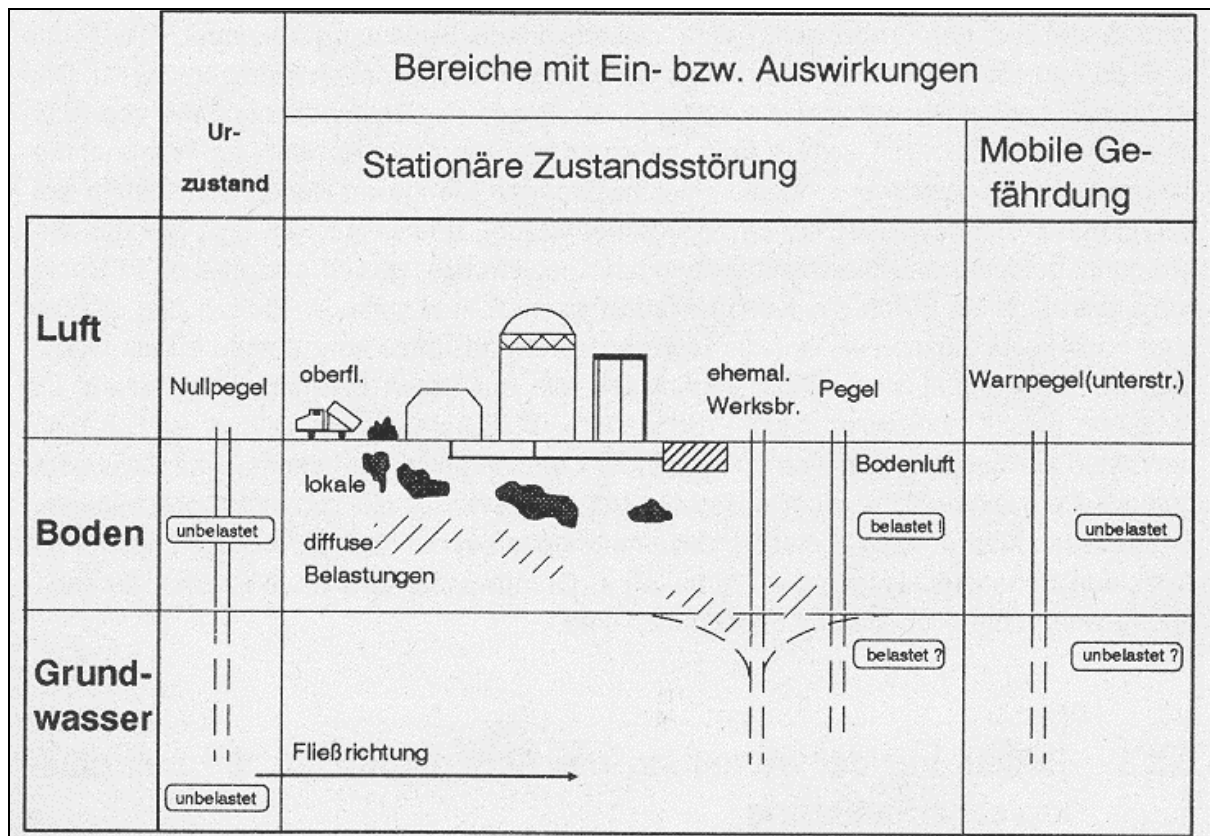


Abb. 3.2-1 Schematische Darstellung der Beeinträchtigung von Boden und Grundwasser durch ein Industriegelände

Bei Vorliegen einer Geländekontamination muß zwischen einem passiven und einem aktiven Gefährdungspotential unterschieden werden. Oft handelt es sich lediglich um eine lokale stationäre Zustandsstörung, die objektiv gesehen keine Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt. In diesen Fällen sollte mit gesundem Menschenverstand und unter Berücksichtigung der Verhältnismäßigkeit der Mittel, dazu gehören z.B. Schonung wertvollen Deponieraumes und letztlich auch Finanzmittel, vorgegangen werden. Leider gibt es aber auch ehemalige Industriegelände, in denen hochkontaminierte Schadstoffbereiche zu lokalisieren, oder in denen beispielsweise im Abstrombereich des Grundwassers erhebliche Verschmutzungen festzustellen sind.

Die oft bei Baggararbeiten festgestellten erheblichen Kontaminationen mit Schadstoffen müssen ohne "wenn und aber" entsorgt werden (z.B. gefüllte Teergruben auf ehemaligen Gaswerksanlagen). Dies trifft auch zu, wenn diese Stoffe sich bisher immobil verhalten haben, aber letztlich einer weiteren Nutzung des Geländes im Wege stehen. Mikrobiologische Methoden sind in solchen Bereichen nicht anwendbar. Die mobile Gefährdung bezieht sich dagegen i.d.R. auf die Grundwasserverschmutzung (vgl. Abb. 3.2-1). Eine solche Gewässerverunreinigung kann auch ausschließlich über das Grundwasser saniert werden. Je nach Schadstoffkomponenten und nach Konzentrationsbereichen ist hier der Einsatz mikrobieller Sanierungstechniken nach Prüfung der Randbedingungen u.U. angebracht.

3.2.2 Konzentration und Menge an Schadstoffen

Analysen von Boden- und Wasserproben weisen oft hohe **Schadstoffkonzentrationen** auf. Die Kontaminanten sind dabei sowohl vertikal als auch horizontal unterschiedlich verteilt, so daß der Probenahme eine entscheidende Bedeutung zukommt. Die Probe muß so entnommen werden, daß sie für einen bestimmten Bereich repräsentativ ist. Das ist leichter gesagt als getan und bereitet in der Praxis der Bestandsaufnahme von Altlasten erhebliche Schwierigkeiten. Aber nur durch eine sinnvolle Auswahl an Probenahmestellen kann das Analyseergebnis einer bestimmten Menge an Boden bzw. einem entsprechenden Grundwasserbereich zugeordnet werden und damit Hinweise auf das Gefährdungspotential und die damit verbundene notwendige, gezielt einzusetzende Sanierung liefern. Allein durch die **Konzentration** eines Schadstoffes in Boden und Wasser sind noch keine Aussagen über die **Menge** des Schadstoffes im zu sanierenden Gebiet möglich. Ungeeignet sind solche Ergebnisse, die auf Daten beruhen, die sich auf die Messung gezielt herausgesuchter Proben stützen. Beispielsweise handelt es sich beim bewußten Aufsammeln von Teerklumpen oder Cyanidpartikeln auf ehemaligen Gaswerksgeländen um eine solche nicht geeignete Vorgehensweise, die zu nicht repräsentativen Ergebnissen führen muß. In diesem Zusammenhang sei auf Kap. 5 verwiesen, wo für die einzelnen Schadstoffklassen das Verhalten in Grundwasser und Boden sowie die sach- und fachgerechte Probenahme beschrieben sind.

3.2.3 Bedeutung der Verteilung der Schadstoffe für die mikrobiologische Sanierung

Wie in dem grundlegenden Kapitel zur Mikrobiologie (Kap. 4) dargestellt ist, laufen mikrobielle Abbauprozesse nur unter bestimmten Voraussetzungen ab. Eine Grundbedingung ist der physiologisch günstige Konzentrationsbereich. Auf zu sanierenden Industriegeländen ist aber nicht zu erwarten, daß die Schadstoffe gleichmäßig in verwertbaren Konzentrationen im Boden und Grundwasser verteilt vorliegen. Nur in den seltensten Fällen wird man optimale Voraussetzungen für den Abbau vorfinden. In der Regel wird es aber so sein, daß die optimalen Milieubedingungen erst zu schaffen sind und während der gesamten Sanierung aufrecht erhalten werden müssen. Daher sind und bleiben erfolgreiche In-situ-Sanierungen durch mikrobiellen Abbau wohl die Ausnahme.

Erst eine Konditionierung der belasteten Bereiche unter der Einbindung der Kenntnisse über die notwendigen Randbedingungen schafft die Voraussetzung für den gezielten Einsatz von mikrobiellen Sanierungsmethoden, wobei der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe eine besondere Bedeutung zukommt (vgl. Kap. 3.3). Über die Möglichkeiten der Vergleichmäßigung der Schadstoffe in on-site bzw. off-site-Verfahren wird an entsprechender Stelle eingehend berichtet (Kap. 6.1 und 6.2).

Ungünstig für die mikrobielle Sanierung ist das Vorliegen der **Kontaminanten in Phase**. Ein weiteres Hindernis stellt die feste **Einbindung der Schadstoffe in die Bodenmatrix** (z.B. in Tonmineralen) dar. Hier muß sehr eingehend geprüft werden, ob mikrobielle Verfahren überhaupt anzuwenden sind oder andere Sanierungsmaßnahmen bevorzugt werden müssen.

3.3 Bioverfügbarkeit der Schadstoffe

Neben den physiologischen Faktoren, die den Abbau bestimmen (vgl. Kap. 4), ist als grundsätzliches Kriterium die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe von großer Bedeutung. Die Verwertung organischer Substanzen findet ausschließlich in der wässrigen Phase statt. Optimale Abbaubedingungen liegen prinzipiell dann vor, wenn der Schadstoff in physiologisch günstiger Konzentration im Wasser gelöst ist.

Die Erfahrungen sowohl aus Feldexperimenten als auch aus Laboruntersuchungen mit kontaminierten Böden lehren uns aber, daß die Entfernung der Schadstoffe sowohl durch Adsorption als auch durch Einbindung in die Bodenmatrix limitiert wird. In Abb. 3.3-1 ist dieses Problem schematisch dargestellt.

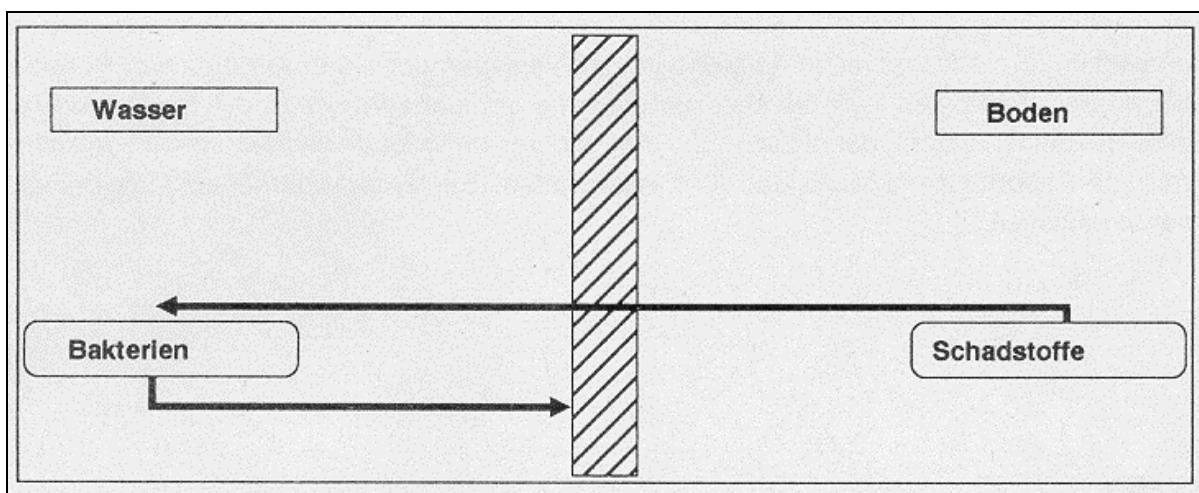


Abb. 3.3-1: Schematische Darstellung der Verteilung von Schadstoffen und Bakterien im kontaminierten Bereich

Die Schadstoffe hatten oft Jahrzehnte Zeit, in den Boden und hier in die kleinsten Poren einzudringen. Daher ist nicht zu erwarten, daß die häufig nur schwer wasserlöslichen Substanzen (wie beispielsweise Kohlenwasserstoffe) bei Spülverfahren, wie sie für die Sanierung üblich sind, mit Wasser quantitativ mobilisiert und damit dem Abbau zugänglich gemacht werden können.

Als ein Beispiel für das unterschiedliche Verhalten der Schadstoffe beim Spülen mit Wasser seien nachfolgend die Ergebnisse eines vergleichenden Laborexperiments mit einem stark PAK-belasteten Mergel und einem ähnlich hoch kontaminierten Sandboden aufgeführt (Tab. 3.3-1).

Man erkennt, daß beim Ton-Mergelboden trotz intensivstem Kontakt mit Wasser keine nennenswerten Schadstoffmengen in Lösung gebracht werden können. Neben der Tatsache, daß es in einem Ton-Mergelboden ohnehin schwierig, wenn nicht unmöglich sein wird, einen Spülkreislauf einzurichten (vgl. Kap. 2), ist es auch hier kaum möglich, die Schadstoffe für die Bakterien verfügbar zu machen, was aber prinzipiell die Voraussetzung für einen Abbau darstellt. Mikrobiologische Sanierungsverfahren sind daher in einem Ton-Mergelboden nur

bedingt einsetzbar (vgl. Kap. 2) und sollten derzeit ausschließlich bei sandigkiesigem Boden ihre Anwendung finden.

Hier ist dann auch die Voraussetzung gegeben, optimale Milieubedingungen (vgl. Kap. 4) einzustellen und im Rahmen eines Spülkreislaufs auch aufrecht zu erhalten, wenn die notwendigen Nährstoffe zu und Stoffwechselendprodukte abgeführt werden können.

Tab. 3.3-1: Verhalten eines belasteten tonig-mergeligen Bodens und eines Sandbodens bei der Elution mit Wasser im Becherglas (100 g Boden, 1 l Wasser, Einwirkungszeit 3 h)

	tonig - merge- liger Boden	tonig - merge- liger Boden	sandiger Bo- den	sandiger Bo- den
Konzentration	im Boden (mg/kg)	im Eluat (mg/l)	im Boden (mg/kg)	im Eluat (mg/l)
Inden	3,0	< 0,01	2,5	0,10
Indan	6,2	< 0,01	4,0	0,20
Naphthalin	70	0,04	105	6,00
1-Methylnaphthalin	82	0,04	65	0,80
2-Methylnaphthalin	110	0,07	210	1,00
Acenaphthen	210	< 0,01	140	0,90
Acenaphthylen	20	< 0,01	60	0,10
1,1-Biphenyl	25	0,02	60	0,20
Fluoren	265	0,02	400	0,15
Anthracen	130	< 0,01	250	0,08
Phenanthren	240	< 0,01	310	0,15
Pyren	285	< 0,01	220	0,09
Fluoranthren	400	< 0,01	160	0,05
Crysen	110	< 0,01	90	0,01
Benz(a)anthracen	165	< 0,01	110	0,02
Summe	2100	0,20	2200	10,00

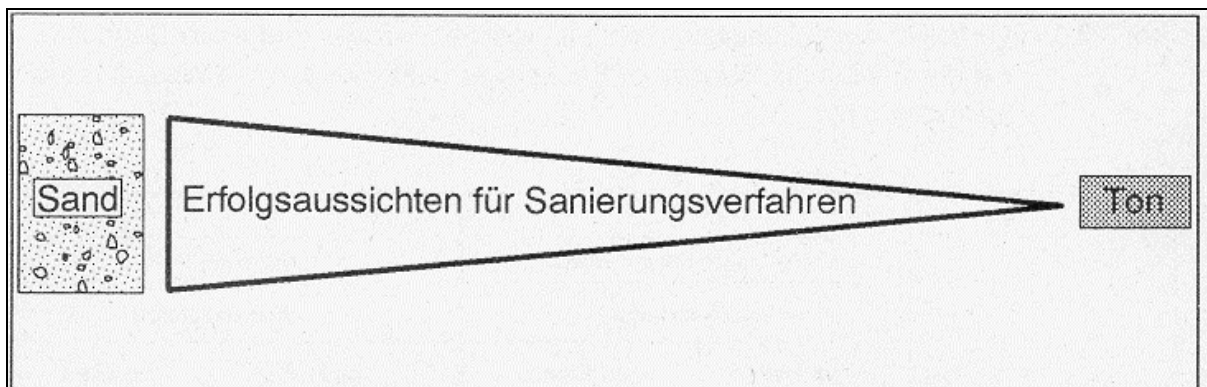


Abb. 3.3-2: Einfluß der Bodenbeschaffenheit auf den Sanierungserfolg

Um den Sanierungserfolg zu erhöhen, wird derzeit versucht, mit den verschiedensten Methoden Schadstoffe und Bakterien in Kontakt zu bringen. Es gibt Firmen, die auf bestimmte Schadstoffe **adaptierte Bakterien** für den Einsatz bei Sanierungsmaßnahmen anbieten. Diese werden in großen Mengen auf den kontaminierten Boden aufgebracht bzw. dem Spülkreislauf mit dem Ziel zugegeben, die Abbauleistung zu erhöhen. Eine Biotensidbildung während der Vorkultur zur Erhöhung der Schadstoffkonzentration in der wäßrigen Phase ist anzustreben. Aus Abb. 3.3-2 geht aber bereits klar hervor, daß mit dieser Methode kein Erfolg zu erwarten ist, da die Mikroorganismen allein durch ihre Größe oft nicht an die Orte, wo sich die Kontaminanten befinden, vordringen können. Es ist bislang kein Fall bekannt, wo mit wissenschaftlichen Methoden eindeutig eine Steigerung des Abbaus von Schadstoffen durch ausgebrachte Bakterien belegt werden konnte. Allerdings besteht mit der Zugabe von Mikroorganismen durchaus die Möglichkeit, den Abbau schneller in Gang zu bringen, d.h. die Adaptionsphase zu verkürzen. (vgl. Kap. 7.5)

Ein anderer Ansatz besteht in der Verwendung von Pilzkulturen, die insbesondere PAK abbauen können und gezielt bei entsprechend kontaminierten Materialien eingesetzt werden. Diese Vorgehensweise ist zumindest von der grundlegenden Überlegung hier sinnvoll, da Pilzhyphen das kontaminierte Bodenmaterial durchwachsen und somit eventuell besser an die Schadstoffe gelangen können. Erste Versuche zu diesem Verfahren werden derzeit durchgeführt, aber es ist noch zu früh, um darüber zu urteilen, ob dieser Weg erfolgversprechend ist.

Durch den Einsatz von verschiedenen Substanzen sollen die Schadstoffe in die wäßrige Phase überführt werden und somit deren biologische Verwertung erleichtern. Hierbei kommen folgende oberflächenaktive Substanzen in Frage:

- abbaubare Tenside
- schwer abbaubare Tenside (nicht abbaubare Tenside sind verboten)
- "Biotenside"
- anorganische Substanzen (z.B. Pyrophosphat)

Die Problematik der einzelnen Substanzgruppen wird nachfolgend erläutert. Insbesondere bei Schadensfällen mit Kohlenwasserstoffen ist es möglich, die Konzentration in der wäßrigen Phase durch den Einsatz von Tensiden zu erhöhen und damit den Abbau der Schadstoffe überhaupt zu ermöglichen. **Bei abbaubaren** Tensiden entsteht dabei das Problem, daß es zu einer unerwünschten Sauerstoffzehrung durch den Abbau der Tenside kommt. Inwieweit co-metabolische Effekte (vgl. Kap. 4) hier eine Nebenwirkung haben, kann mit dem derzeitigen Kenntnisstand noch nicht gesagt werden. Darüber hinaus ist darauf zu achten, daß es durch die Zufuhr verwertbarer organischer Substanz zu Biomasse und bei methanogenen Bedingungen zur Gasbildung (Kohlenstoffdioxid und Methan) kommt und dadurch eine Reduzierung der Durchlässigkeit des Bodens für das Spülwasser bewirkt wird. Das System bricht damit zusammen.

Ein weiteres Problem besteht im analytischen Nachweis der Schadstoffe im Beisein von oberflächenaktiven Substanzen. i.d.R. entziehen sich die Kontaminanten z.T. dem Nachweis, da sie bei der Probenvorbereitung nicht mehr quantitativ in die organische Phase überführt werden können oder eine Phasentrennung überhaupt nicht mehr stattfindet. Darüber hinaus können die Tenside als Schadstoffe bei Vorliegen von kohlenwasserstoffähnlichen Substanzen erfaßt werden und damit das Ergebnis verfälschen.

Gleiches gilt auch für den Einsatz von **schwer abbaubaren Tensiden**. Für die Anwendung bei biologischen Verfahren ist hier im Vorfeld zu prüfen, inwieweit diese Hilfsstoffe toxischen oder gar mutagenen Charakter haben und inwieweit sie den Abbau negativ beeinflussen. Selbst wenn der Abbau dadurch optimiert wird, gilt es, nach beendeter Sanierung das verwendete Tensid quantitativ aus dem behandelten Boden wieder zu entfernen.

Die dritte Möglichkeit ist der Einsatz von sogenannten **Biotensiden**, welchen die größten Erfolgsaussichten eingeräumt werden können. Es ist bekannt, daß bestimmte Bakterien beim Wachstum auf hydrophoben Substraten wie bspw. Kohlenwasserstoffen Substanzen ausscheiden, welche entweder zu einer Löslichkeitssteigerung oder einer Emulgierung der Schadstoffe führen. Damit werden die Kontaminanten für die Bakterien verfügbar. Bei mikrobiellen Sanierungsprojekten mit Kohlenwasserstoffen kann die Bildung dieser Substanzen oft deutlich beobachtet werden (vgl. hierzu Abb. 3.3-3). Es gibt hier die Möglichkeit der Zugabe von biosidbildenden Bakterien oder aber des abgetrennten Biotensids allein. Der Kenntnisstand über diese Prozesse ist aber noch zu gering, um bereits einen großtechnischen Einsatz zu erwägen.

Über den Bildungsmechanismus von Biotensiden sowie die erforderlichen Milieubedingungen ist noch sehr wenig bekannt. Es gibt derzeit eine Reihe von F+E-Vorhaben, die sich mit dem Thema auseinandersetzen.

Es ist bekannt, daß **anorganische Zusätze** eine Freisetzung gebundener organischer Substanzen bewirken. Dieser Vorgang beruht zum einen auf einer Verringerung der Adsorbierbarkeit an die Oberfläche und zum anderen auf einer Zerstörung der Bodenmatrix, insbesondere bei Tonen oder aber auf einem Ionenaustauscheffekt. So ist es beispielsweise möglich, sowohl polare als auch unpolare Schadstoffe aus kontaminiertem Boden durch den Zusatz von Natriumpyrophosphat (<0,1 Gewichtsprozent) zum Spülwasser in die wäßrige Phase zu überführen. Diese Verfahren sind allerdings noch auf den Laborbereich beschränkt und großtechnisch noch nicht einsatzfähig.

Eine optimale Bioverfügbarkeit ist nur gewährleistet, wenn

- die Schadstoffe möglichst gleichmäßig im kontaminierten Bereich vorkommen (evtl. ist eine Vergleichmäßigung notwendig).
- die Schadstoffe eine möglichst große Angriffsfläche bieten. Am besten sollten sie gelöst oder zumindest emulgiert vorliegen.
- die Schadstoffe in einem physiologisch günstigen Konzentrationsbereich vorliegen, und eine Zufuhr von Nährstoffen sowie ein Abführen von Stoffwechselprodukten gewährleistet ist.

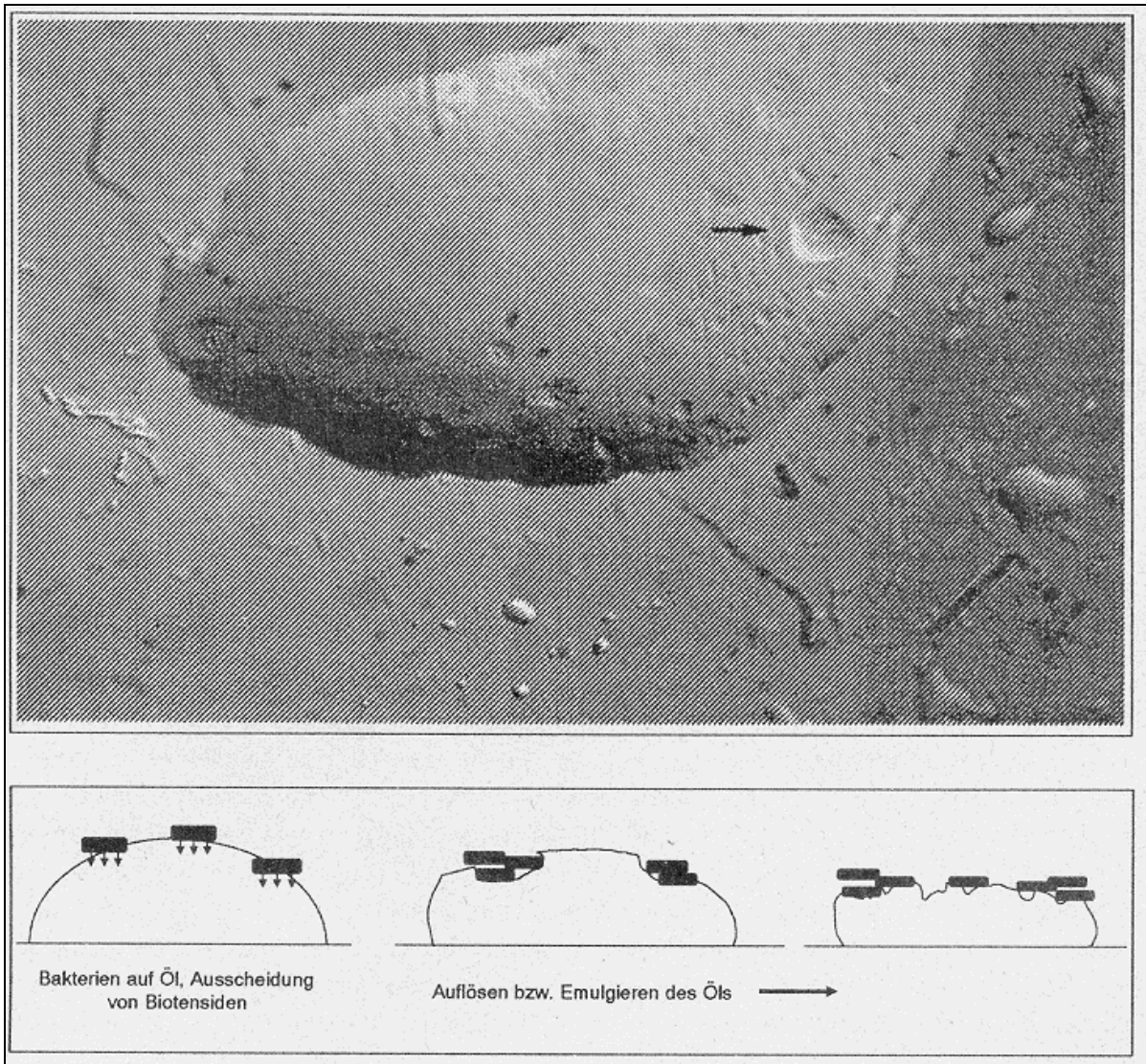


Abb. 3.3-3: Bakterien auf einem Mineralöltropfen in Wasser. Die Vertiefungen () sind auf die Ausscheidung von Biotensiden zurückzuführen.

4. Mikrobiologie

Die **Mikrobiologie** beschäftigt sich mit meist kleinen (**Mikro-**) **Organismen**. Abb. 4.-1 gibt einen Überblick über die Gruppen, die in Boden und Grundwasser von Bedeutung sein können. Am Abbau von Kontaminanten wie z.B. Kohlenwasserstoffen können Bakterien, Pilze und Hefen (= Sproßpilze) beteiligt sein.

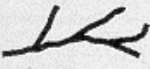




Mikroorganismen	durchschnittliche Länge	durchschnittliches Gewicht / Zelle
Pilze Pilzhyphen 	$\mu\text{m} - \text{cm}$ $\text{cm} - \text{m}$	
Bakterien Stäbchen  Kokken  Hungerformen 	$2 - 3 \mu\text{m}$ $0,8 - 1,5 \mu\text{m}$ $> 0,2 \mu\text{m}$	$\mu\text{g C}$ $\mu\text{g Trockengewicht}$ $1,5 \cdot 10^{-7}$ $3 \cdot 10^{-7}$ $2 \cdot 10^{-8}$ $4 \cdot 10^{-8}$
Bakterienviren 	$0,02 - 0,03 (- 0,1) \mu\text{m}$	

Abb. 4.-1: Mikroorganismen, Größe und Gewicht Das Trockengewicht von Bakterien beträgt durchschnittlich 30-60% des Zellgewichts (Naßgewicht) 1 mm = 1000 μm ; 1 μg = 10^6 Pico-gramm

Die Häufigkeit des Vorkommens von Bakterien und Pilzen in Boden- und Grundwasserleitern wird vom pH-Wert gesteuert: Pilze bevorzugen ein saureres Milieu als Bakterien (Abb. 4.-2). Meist überwiegen die Bakterien zahlenmäßig und die mikrobiologischen Methoden orientieren sich vorrangig an ihren Bedürfnissen. Daher bezieht sich der Begriff Mikroorganismen hauptsächlich auf Bakterien, wenn nicht besonders vermerkt.

Mikroorganismen benötigen zum Wachstum, d.h. zur Bildung von Biomasse, Energie und Bioelemente. Die Energie gewinnen sie durch Reduktion oxidierter Substanzen in gekoppelten Redox-Reaktionen. Die Hauptelemente C, O, H, N, S, P, K, Mg, Ca, Fe, Na und Cl werden von organischen Substanzen und Mineralsalzen geliefert. Zusätzlich benötigen die Mikroorganismen die Spurenelemente Zn, Mn, Mo, Se, Co, Cu, Ni und W als wichtige Bestandteile in Enzymen. Das Fehlen einzelner Elemente begrenzt die Möglichkeiten des Wachstums. In der Natur wesentliche mögliche Mangelfaktoren sind organische Nährstoffe und Mineralsalze, die die Elemente C, O, H, N und P (S, Ca und Mg) liefern.

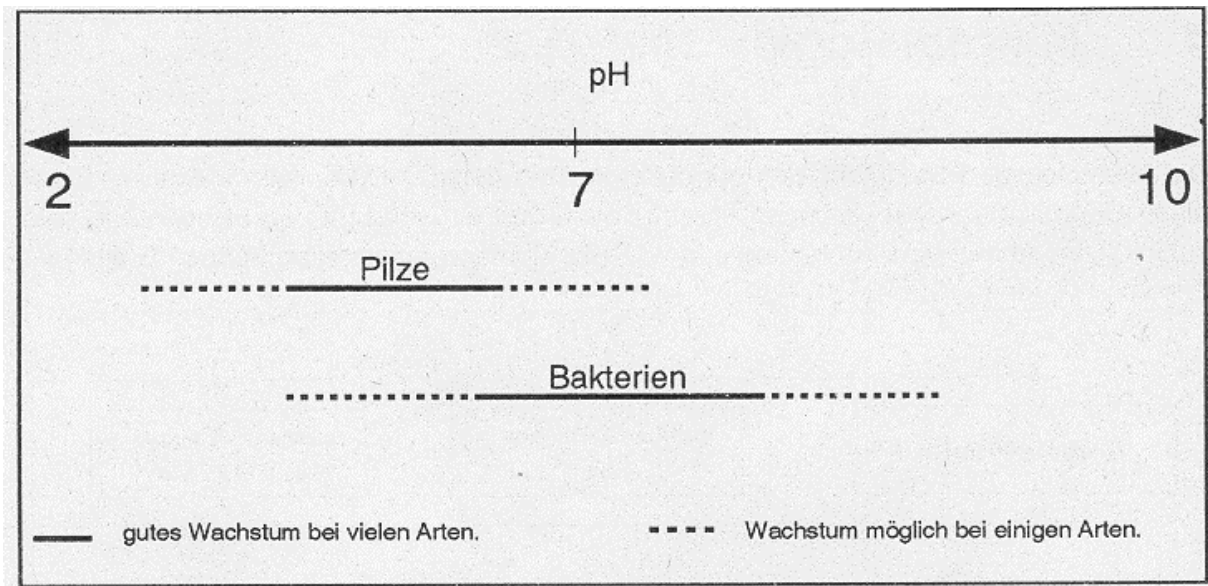


Abb. 4.-2: Bakterien und Pilze: Beziehung zwischen Wachstum und pH-Wert

Nach ihren **Nährstoffbedürfnissen** unterscheidet man zwei große Gruppen von Mikroorganismen:

- **Heterotrophe Mikroorganismen**, die organische Substanzen gleichzeitig als Kohlenstoff- und als Energiequelle (C + E) zum Wachstum nutzen. Sie bilden die Hauptgruppe der bei Sanierungen wichtigen Organismen.
- **Autotrophe Mikroorganismen**, die CO oder CO₂ als C-Quelle verwenden. Als E-Quelle dienen reduzierte anorganische Verbindungen, die die Organismen unter Ausnutzung der freiwerdenden Energie oxidieren. Ein Beispiel ist die Oxidation von NH₄⁺ zu NO₃⁻. Die Organismen können indirekt für die Sanierungen von Bedeutung sein, indem sie das Milieu des Standortes beeinflussen. Für Sanierungen ohne Bedeutung sind phototrophe Bakterien, die wie Pflanzen Licht als E-Quelle nutzen.

Nach ihren **Sauerstoffbedürfnissen** unterscheidet man aerobe, fakultativ anaerobe und anaerobe Mikroorganismen. Bei der Beschreibung der drei Gruppen liegt der Schwerpunkt auf ihrer Bedeutung für den Abbau von organischen Substanzen, und damit auf der Gruppe der heterotrophen Mikroorganismen.

- **Aerobe Mikroorganismen**, die Sauerstoff für den Abbau organischer Substanzen benötigen.
- **Fakultativ anaerobe Mikroorganismen**, die organische Substanzen aerob abbauen können, wenn Sauerstoff vorhanden ist. In Abwesenheit von Sauerstoff schalten sie auf einen anaeroben Stoffwechsel um. Einige Gruppen von Mikroorganismen benutzen anaerob oxidierte anorganische Salze als Sauerstoffersatz. Beispiele sind die Denitrifizierer, die NO₃⁻ zu N₂ reduzieren und Sulfatreduzierer, die SO₄²⁻ in H₂S umwandeln, was sich als unangenehmer Geruch bemerkbar macht.
- **Obligat anaerobe Mikroorganismen**, die Sauerstoff nicht zum Abbau organischer Substanzen verwenden, aber z.T. kleinere Mengen Sauerstoff tolerieren können, und **strikt anaerobe**, die schon durch kleinste Mengen Sauerstoff getötet werden. Vertreter dieser Gruppe können daher als Indikatoren für ein wirklich anaerobes Milieu dienen.

4.1 Abbau organischer Substanzen

Bei Kontaminationen von Boden und Grundwasser können die eingetragenen organischen Stoffe in gleicher Weise wie die natürlich vorhandenen organischen Substanzen als Nährstoffe dienen oder kaum bzw. nicht abbaubar sein. Die zugrundeliegenden Mechanismen sind gleich. Daher wird in diesem Kapitel auch auf einige Grundlagen eingegangen, die für das Verständnis der Prozesse, Abbaugeschwindigkeiten und Produkte von Bedeutung sind.

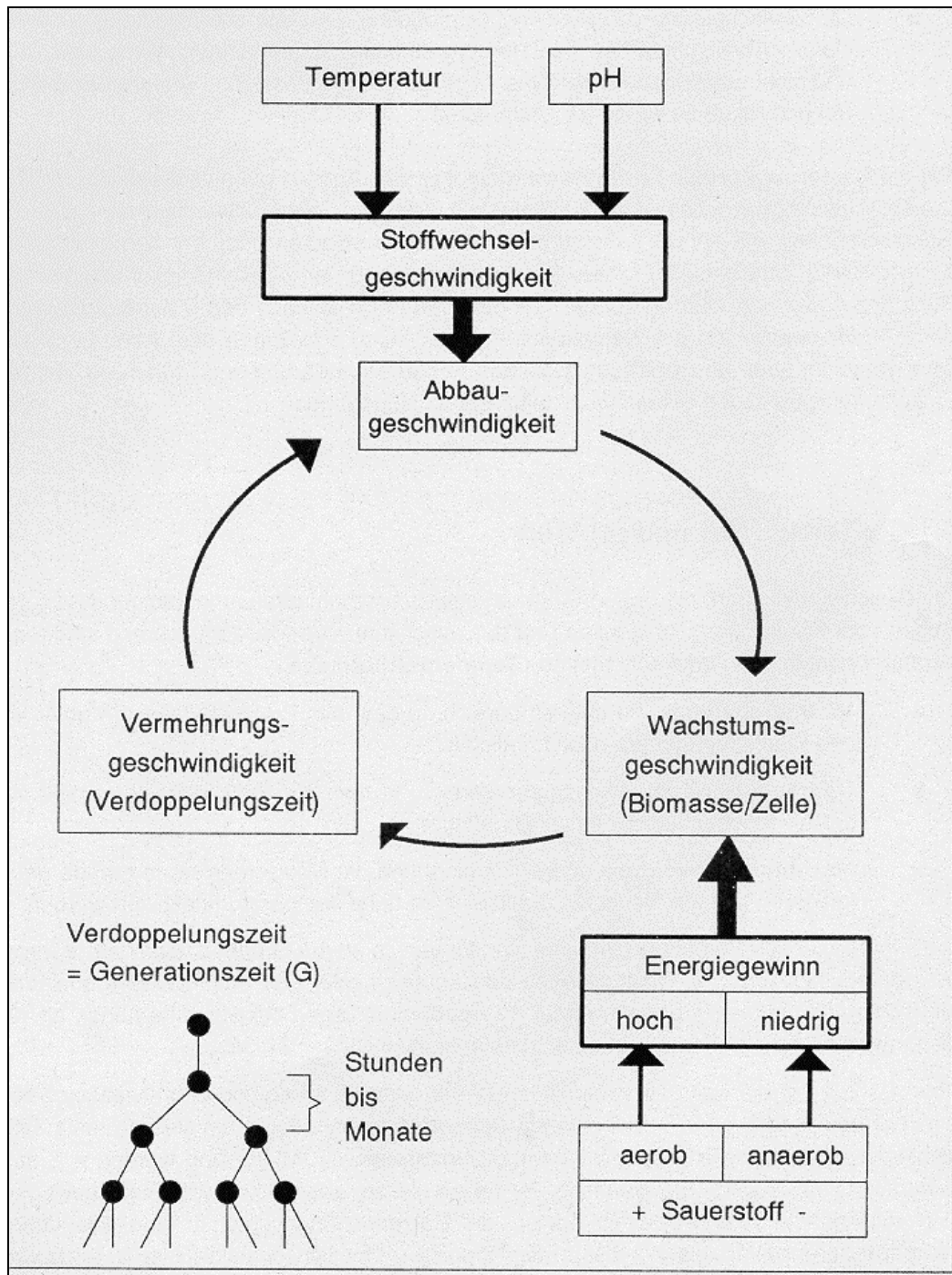


Abb. 4.1-1: Geschwindigkeit des Abbaus von Kontaminanten: Steuerung durch Temperatur, pH-Wert und Sauerstoff.

Der **mikrobielle Abbau** organischer Substanzen besteht aus drei Stufen:

- Der Umwandlung bei der Reduktion der organischen Substanzen freiwerdenden Energie in Adenosintriphosphat (ATP) als universelle "Energiegewährung".
- Der Bildung von organischen Säuren mit ATP aus Kohlenstoff. Diese Säuren werden in einem permanenten Kreislauf gebildet und gleichzeitig für die Synthese von benötigten Zellbausteinen, Enzymen oder Speicherstoffen entnommen (Citrat = Zitronensäure-Zyklus).
- Der Ausscheidung von Stoffwechselprodukten und von zur Entgiftung synthetisierten Abfallstoffen wie z.B. Huminstoffbausteine (Melanine): Aerob sind CO_2 und nicht weiter abbaubare Zwischenprodukte die Endstufen. Anaerob sind Säuren und Alkohole häufig die Endprodukte.

Für die **Sanierungspraxis** ist die Geschwindigkeit des Abbaus die entscheidende Größe. Die Geschwindigkeit wird auf zwei Wegen reguliert, über die Stoffwechselrate - d.h. die Geschwindigkeit, mit der die beschriebenen Prozesse ablaufen und über den Energiegewinn, d.h. die Zahl der ATP Moleküle, die beim Abbau von einem Molekül organischer Substanz gewonnen werden können. Beide wirken sich je nach den Milieubedingungen positiv oder negativ auf die Wachstumsraten der Mikroorganismen aus. Abb. 4.1-1 gibt eine Übersicht über die Beziehung zwischen Abbau, Vermehrung und Steuerung. Auf die Einzelheiten wird in den beiden nächsten Kapiteln eingegangen.

4.1.1 Temperatur und pH-Wert

Die Geschwindigkeiten, mit denen Stoffwechselprozesse ablaufen, und infolgedessen der Abbau von organischen Substanzen und das Wachstum von Mikroorganismen sind temperaturabhängig. Man unterscheidet drei **Temperaturbereiche**.

- **Minimumbereich:** ein unterer Bereich, in dem alle Prozesse langsam ablaufen und Wachstum gerade noch möglich ist.
- **Optimum-Bereich:** ein mittlerer Bereich, in dem die Stoffwechselprozesse mit größtmöglicher Geschwindigkeit ablaufen.
- **Maximum-Bereich:** ein oberer Bereich, den die Mikroorganismen gerade noch tolerieren können, bevor sie durch eine zu hohe Temperatur inaktiviert werden.

Die Temperaturwerte für diese Bereiche sind für verschiedene Gruppen von Mikroorganismen unterschiedlich. Für Fäkalbakterien und andere hygienisch wichtige Bewohner des Menschen, die an die Körpertemperatur angepaßt sind, liegen die Bereiche höher, als für die Grundwasserbakterien, die in einer konstant kalten Umgebung leben.

Abb. 4.1-2. zeigt die Zeit, die verschiedene Arten einer Gattung von Grundwasserbakterien, *Hyphomicrobium*, bei verschiedenen Temperaturen benötigen, um die maximale Zelldichte zu erreichen. Die Stämme bauen Dichlormethan (DCM) ab und wurden z.T. aus Schadensfällen isoliert. Die Bereiche, in denen sie am schnellsten wachsen, bewegen sich zwischen $+20^\circ$ und $+30^\circ\text{C}$, obwohl die Bakterien eng verwandt sind. Die obere Temperaturgrenze für das Wachstum liegt dagegen ziemlich einheitlich im Bereich von $+37^\circ\text{C}$. Bei einer Temperatur von $+17^\circ\text{C}$ wachsen diese Grundwasserbakterien ebenso schnell wie im Bereich von etwa $28^\circ\text{-}35^\circ\text{C}$.

Wie die Temperatur steuert auch der **pH-Wert** die Geschwindigkeit des Stoffwechsels, und es gibt ebenfalls **drei Bereiche**. Als Beispiel ist in Abb. 4.1-3 die Beziehung zwischen pH-Wert und DCM-Abbau durch die vier oben genannten Hyphomicrobium-Stämme gezeigt. Am schnellsten wird DCM im neutralen bis schwach alkalischen Bereich bei pH 7-7,5 abgebaut, und ein alkalischer pH-Wert wirkt sich nicht so schnell nachteilig auf die Abbaugeschwindigkeit aus wie ein Absinken des pH-Wertes. Der Abbau kommt mit einer Ausnahme zwischen pH 5,5 und 5 zum Erliegen.

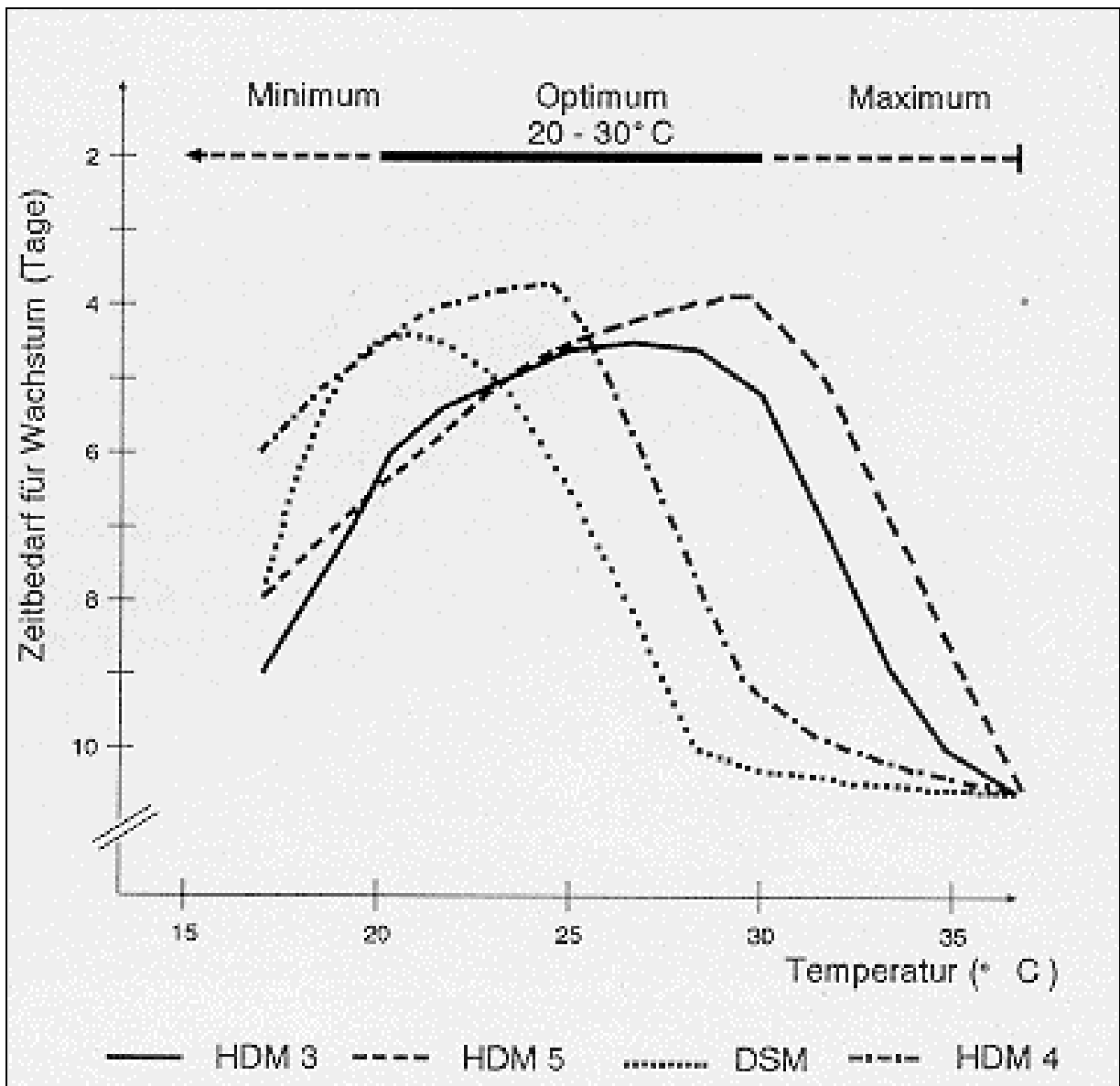


Abb. 4.1-2: Beziehung zwischen Temperatur und Wachstumsgeschwindigkeit bei 4 Bakterienstämmen der Gattung Hyphomicrobium. Die Bakterien bauen Dichlormethan ab und wurden z.T. aus kontaminiertem Grundwasser isoliert. Die Punkte geben die Zeit (Tage) an, die die Stämme bei der jeweiligen Temperatur zum Erreichen der höchsten Zelldichte benötigen. Das Wachstum wurde bei 17, 20, 25, 30 und 37°C gemessen; Meßwerte aus KÄSTNER (1989). Stämme: HDM 3 o, HDM 4 o, HDM 5 x, DSM; kein Wachstum

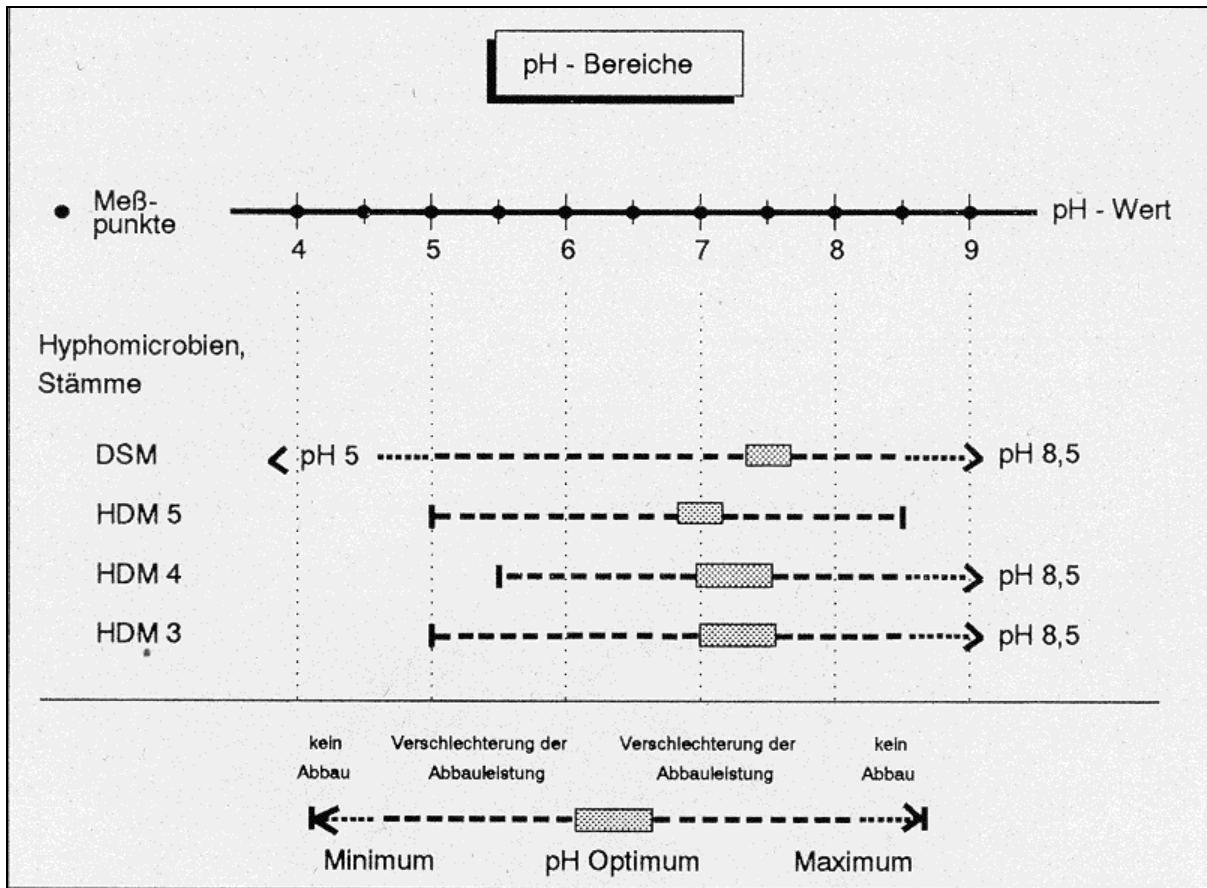


Abb. 4.1 -3: Beziehung zwischen pH-Wert und Dichlormethan-Abbau. Stämme wie in Abb. 4.1-2, pH-Optimum, Verschlechterung der Abbauleistung.

4.1.2 Sauerstoff: aerober und anaerober Abbau

Der **aerobe und der anaerobe Abbau** unterscheiden sich stark im Nutzen für die Mikroorganismen, wie die Energieerträge zeigen, die bei vollständigem Abbau erhalten werden (Tab. 4.1-1). Zur Veranschaulichung sind hier die Werte auf den aeroben Abbau bezogen, dessen kJ-Wert für Glucose gleich 100% gesetzt wurde.

Aerob werden organische Substanzen bei vollständigem Abbau zu CO_2 oxidiert (Mineralisierung). Der freiwerdende Wasserstoff (H^+ , Elektronen) wird auf den Sauerstoff übertragen, der zu Wasser reduziert wird (Tab. 4.1-1).

Anaerob mit Nitrat können die organischen Substanzen ebenfalls zu CO_2 oxidiert werden. Dabei wird der Wasserstoff auf Nitrat übertragen, das zu Wasser und Stickstoff reduziert wird. Der Energiegewinn ist mit 94% etwas niedriger.

Anaerob mit Sulfat verläuft der Abbau analog zu CO_2 als Endprodukt, aber der Energiegewinn ist bedeutend niedriger.

Anaerob werden organische Substanzen durch **obligate Anaerobier fermentativ** abgebaut. D.h. sie werden zu Alkoholen und Säuren als Endprodukte oxidiert. Der freiwerdende Wasserstoff wird meist auf andere organische Substanzen übertragen, die so reduziert werden. Der Energiegewinn ist mit 7% dementsprechend niedrig, und die Mikroorganismen wachsen nur

sehr langsam. Durch eine Kette von Mikroorganismen, in der jeweils eine Art die Endprodukte des Vorgängers zu ihrem Endprodukt abbaut, entstehen aus organischen Substanzen schließlich Ameisensäure (Formiat), Essigsäure (Acetat) oder Methanol. Bei Redoxpotentialen unter 300 mV können heterotrophe **strikte Anaerobier** diese drei kurzkettigen Produkte **methanogen** - unter Bildung von Methan - weiter verwerten.

Abbau	organische Substanz reduziert	H ⁺ (Elektronen) Akzeptor oxidiert	Endprodukte des Abbaus oxidiert reduziert	Energiegewinn durch red-ox Reaktionen %
aerob:	Glucose	$\xrightarrow{+ O_2}$ $\xrightarrow{- H^+}$	CO ₂ + H ₂ O	100
anaerob:				
Denitrifikation	Glucose	$\xrightarrow{+ NO_3^-}$ $\xrightarrow{- H^+}$	CO ₂ + N ₂ + H ₂ O	94
Desulfurikanten	Glucose	$\xrightarrow{+ SO_4^{2-}}$ $\xrightarrow{- H^+}$	CO ₂ + H ₂ S + H ₂ O	15
obligate Anaerobier fermentativ	Glucose	$\xrightarrow{+ C_{org}}$ $\xrightarrow{- H^+}$	Säuren; Alkohole; CO ₂ + reduzierte C _{org.} ; H ₂	+ H ₂ O 7
strikte Anaerobier methanogen	Acetat u.a. C ₁ , C ₂	$\xrightarrow{+ CO_2}$ $\xrightarrow{- H^+}$	CO ₂ + CH ₄	+ H ₂ O < 5
<u>CKW. Dechlorierung</u>				
Anaerobier	C _{org.}	$\xrightarrow{+ CCl_4}$ $\xrightarrow{- 2H^+}$	= s.o. + CCl ₃ -CH	+ HCl 7-< 5

Tab. 4.1-1: Aerober und anaerober Abbau organischer Substanzen; Endprodukte und Energieausbeuten (Werte bezogen auf ΔG° , Glucose aerob = 100%). C_{org.} = organische Substanzen

Anaerobe Mikroorganismen sind in der Praxis wichtig bei der Dechlorierung von hochchlorierten CKW. Freiwerdender Wasserstoff wird auf die CKW übertragen und Chlor unter Bildung von Salzsäure abgespalten. Dabei werden die Substrate zu CO_2 oxidiert. Gleichzeitig dient CO_2 meist als Elektronen (H^+) Akzeptor und wird zu Wasser und Methan reduziert. Strikte Anaerobier sind häufig autotroph und gewinnen ihre Energie durch Oxidation von Wasserstoff; C-Quellen sind CO und CO_2 .

4.1.3 Boden und Grundwasser als Lebensräume

Die biologischen Verfahren zur Sanierung von Boden und Grundwasser stützen sich auf das Abbaupotential von Mikroorganismen. Zur Beschleunigung der Dekontamination werden verschiedene Maßnahmen getroffen, die die mikrobielle Abbauleistung steigern sollen. Für ein Verständnis der **biologischen** Verfahren sind gewisse Grundkenntnisse der Ökologie der Mikroorganismen erforderlich, die sich aus den physiologischen Fähigkeiten und Bedürfnissen ergeben. Obwohl die Grundkenntnisse nicht immer in einem sofort erkennbaren Zusammenhang mit den Sanierungsmaßnahmen stehen, werden sie benötigt, um Maßnahmen und ihre Erfolgsaussichten besser einschätzen zu können.

In Boden und Grundwasser leben standorteigene (**autochthone**) Mikroorganismengemeinschaften, die an das Milieu angepaßt sind. Daneben können die Standorte auch von Mikroorganismen besiedelt sein, die durch Transport (Wind, Regen, Auswaschung und Bodenpassage) verfrachtet wurden (**standortfremde = allochthone Mikroorganismen**). Diese Mikroorganismen müssen in ihren Bedürfnissen anpassungsfähig sein, um erfolgreich mit den standorteigenen Gemeinschaften konkurrieren zu können. Die Mikroorganismen in Boden und Grundwasser sind überwiegend an niedrige organische Nährstoffkonzentrationen angepaßt (**oligotrophe = sich von wenig ernährende Mikroorganismen**) und können bei relativ niedrigen Temperaturen leben.

Die Merkmale der Standorte Boden und Grundwasser sind in Tab. 4.1-2 gegenübergestellt. Die Tabelle zeigt, daß die tieferen Bodenschichten und das Grundwasser in vielem ähnliche Merkmale aufweisen. Der wesentliche Unterschied liegt im Wassergehalt. Die Stoffwechsellätigkeit von Mikroorganismen ist an das Vorhandensein von Wasser gebunden, d.h. die Mikroorganismen benötigen einen mit ausreichend Wasser gefüllten Raum, um darin leben zu können; bei Bakterien reicht aufgrund ihrer Größe (Abb. 4.-1) ein kleines Volumen. Bodenfeuchten zwischen 50-80% der Wasserhaltekapazität (Wassersättigung) werden als optimal angesehen.

Der Lebensraum im Boden ist das Haftwasser um und zwischen den Partikeln. Das Haftwasser muß ausreichend organische Nährstoffe und Mineralsalze enthalten, um eine Stoffwechsellätigkeit zu ermöglichen. Der damit verbundene Gasaustausch, Abgabe von CO_2 und Aufnahme von O_2 , erfolgt über die Grenzflächen zwischen wässriger und Gasphase in den Porenräumen. Wenn der Sauerstoffeintrag durch einen Mineralölschaden unterbunden wird, kommt der Abbau der Kohlenwasserstoffe zum Erliegen.

Tab. 4.1-2: Merkmale der Lebensräume Boden und Grundwasser. Eine Kontamination wirkt sich als erstes auf den Nährstoffgehalt* aus. Bei Abbau wird Sauerstoff gezehrt, und das Milieu wird in der Folge anaerob und reduzierend.**

	Boden oberflächen-nah	Boden tiefere Schichten	Grundwasser und GW-Leiter
Milieu			
Temperatur	Tag/Nacht und jahreszeitlich wechselnd	konstant kühl, ca. 10°C	konstant um 10°C
organische Nährstoffe *	variabel, abhängig von Nutzung, mehr als tiefer	nährstoffarm mit nährstoffreichen Kleinräumen (abgestorbene Organismen und Wurzeln) Mikrostandorte bzw. Zonen	nährstoffarm mit nährstoffreichen Kleinräumen (abgestorbene Organismen = Mikrostandorte)
Sauerstoff **	variabel, bei Überflutung anaerob	aerob mit anaeroben Mikrostandorten bei Zehrung	aerob mit anaeroben Mikrostandorten b. Zehrung
Wassergehalt	Witterungsabhängig: Austrocknung bis Überflutung	abhängig von Witterung und Bodentyp (Transport)	konstant, wenn Grundwasserspiegel konstant
Folgen			
Lebensbedingungen	stark wechselnd	relativ konstant, relativ schlecht bis auf Mikrostandorte	relativ konstant, relativ schlecht bis auf Mikrostandorte
Abbauprozesse	Geschwindigkeit wechselnd	relativ langsam	relativ langsam
Besiedlung			
	Bakterien: häufig gram pos. und Sporenbildner Pilze: häufiger		Bakterien: mehr gram neg., weniger Sporenbildner Pilze: seltener

4.2 Milieufaktoren

In den Lebensräumen Boden und Grundwasser bestimmen im wesentlichen die gleiche **Milieufaktoren** die Aktivität und das Artenspektrum der **Mikroorganismen**

Tab. 4.2-1: Beziehung zwischen abiotischen Milieufaktoren, heterotrophen Mikroorganismen, Wachstum, d.h. Zunahme der Biomasse und Abbaugeschwindigkeit + besser,+/- schlechter; - fehlend; C_{org.} = allgemein organische Substanz einschl. Kontaminanten.

Milieufaktor	Mikroorganismen	Wachstum	Abbau C _{org.}
Sauerstoff vorhanden	Aerobier, fakultativ Anaerobe	+	+
fehlend	Anaerobier, fakultativ Anaerobe mit Denitrifikanten	+/- +	+/- +
Temperatur < +15°C > +15°C		+/- +	+/- +
pH Wert > pH 7 < pH 7 < pH 5	Bakterien dominieren Pilze nehmen zu Pilze dominieren	Bakterien + Bakt. meist -	Bakterien + Bakt. meist -
Mineralsalze ausreichend Mangel		+ -	+ -
Wassergehalt des Bodens ausreichend Mangel zu hoch		+ - -	+ - -
organische Nährstoffe ausreichend Mangel		+ -	+ -
Kontaminanten abbaubar nicht abbaubar schlecht bis wasserunlöslich Porenräume verstopfend in höheren Konzentrationen toxisch		+ - - - -	+ - - - -

Tab 4.2-1 gibt eine Übersicht über den Einfluß von **abiotischen Milieufaktoren** auf das Wachstum der Mikroorganismen - und damit die Geschwindigkeit des Abbaus organischer Substanzen (vergl. Abb. 4.1-1). Für einen guten, d.h. schnellen und weitgehend zu einer Mineralisierung führenden Abbau müssen möglichst viele Faktoren im Optimum sein. In der **Sanierungspraxis** können nicht immer alle Faktoren ausreichend gesteuert werden. Die wichtigsten steuerbaren Größen sind Sauerstoff-, Mineralsalzgehalt, pH-Wert und on-site zusätzlich Temperatur und Wassergehalt. Die pH- und Temperaturansprüche und -toleranzen einzelner

Bakterienarten einer Gattung schwanken in bestimmten Grenzen (Abb. 4.1-2 und 4.1-3). Die Unterschiede der pH-Präferenzen bei Bakterien und Pilzen, die bestimmen, welche der beiden Gruppen dominieren kann, sind größer (Abb. 4.-2, Tab. 4.1-2). Auch die Temperatur beeinflusst die Zusammensetzung von Mikroorganismengemeinschaften (Abb. 4.2-1).

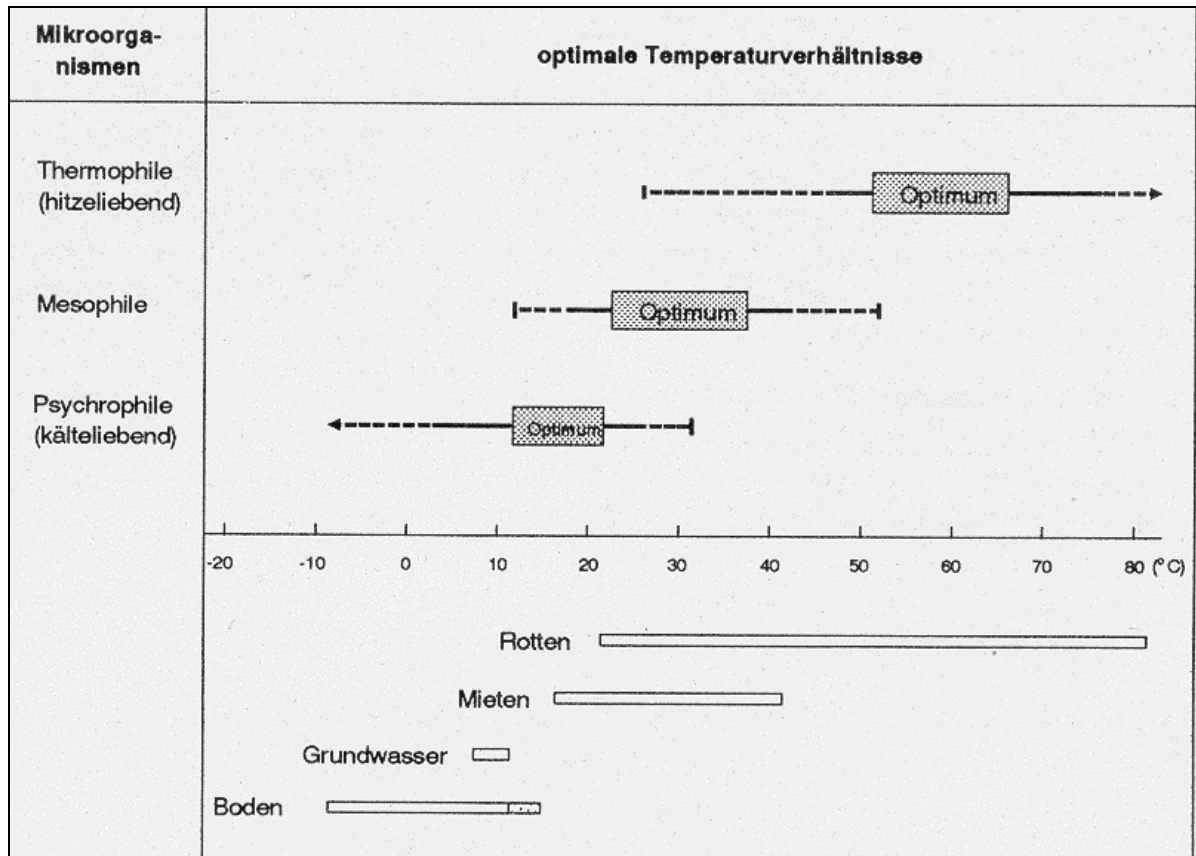


Abb. 4.2-1: Temperaturabhängigkeit des Wachstums: Unterteilung der Mikroorganismen in drei Großgruppen mit unterschiedlichen Temperaturansprüchen (zum Vorkommen und Bedeutung für die Sanierungspraxis s. Text). Optimum Bereich, ----gutes Wachstum bei vielen Arten; - - -Übergangsbereich; Bereiche der höchsten und niedrigsten Temperaturen, bei denen einige Arten noch wachsen können

Nach den Temperaturbereichen, in denen sie wachsen können, werden **psychrophile (kälte liebende)**, **mesophile (mittlere Temperaturen liebende)** und **thermophile (hitze liebende)** Mikroorganismen unterschieden. Abb. 4.2-1 soll die Bedeutung der unterschiedlichen Temperaturpräferenzen für die **Sanierungspraxis** verdeutlichen. Die Temperaturen, bei denen die Vertreter der drei Gruppen wachsen, umfassen einen weiten Bereich. Echte kälte liebende Mikroorganismen kommen in unserer Klimazone nicht vor; thermophile Mikroorganismen werden in heißen Quellen u.ä. gefunden. Im Grundwasser und in tieferen Bodenschichten leben psychro- bis mesophile Mikroorganismen und die mesophilen Mikroorganismen mit ihren von der Art abhängigen höheren und niedrigeren Temperaturoptima dominieren in natürlichen Populationen. Die Zahlen der koloniebildenden Bakterien ist im Grundwasser bei einer Bebrütungstemperatur von 20°C höher als bei 37°C.

In den von Witterung und Jahreszeiten beeinflussten oberen Schichten des Bodens und in **Mieten** kann Kälte einen Zusammenbruch der Population zur Folge haben. Das gleiche gilt für

einen Temperaturanstieg über eine kritische Grenze, die bei Mietenverfahren für den Teil der mesophilen Bakterien erreicht werden kann, deren Optimum im niedrigeren Temperaturbereich liegt. Daher sollte bei einer Überschreitung einer Mientemperatur von 28-30°C geprüft werden, ob sich die Abbaugeschwindigkeit verringert (vgl. Abb. 4.1-1 und 4.1-2), wobei beachtet werden muß, daß eine erhöhte Temperatur ein verstärktes Ausgasen von flüchtigen Kontaminanten zur Folge hat, das einen höheren als den tatsächlichen biologischen Abbau vortäuschen kann. Dieser Effekt ist in **Rotten** noch drastischer, denn in der Heizphase, die auch Sterilisationsphase genannt wird, können 70-80°C erreicht werden.

In-situ, in tieferen Bodenschichten und im Grundwasser liegt das Problem umgekehrt in der Frage des Minimumbereichs. Daß Kontaminanten im Untergrund abgebaut werden können, zeigen Erkundungen von Schadensfällen, schwer bestimmbar ist dagegen der genaue Zeitraum. Für eine Abschätzung des Mindestzeitbedarfs einer Sanierung sollte nicht nur der Abbau der Kontaminanten, sondern auch die Wachstumsraten der Mikroorganismen bei der in-situ Temperatur geprüft werden, da Wachstumsraten und Abbauleistung gekoppelt sind (Abb. 4.1-1).

Neben den abiotischen gibt es auch **biotische Milieufaktoren**, die die Mikroorganismendichten regulieren können. Einige Faktoren sind Konkurrenz - speziell Nahrungswettbewerb -, Räuber (= Protozoen) - Beute (= Bakterien) - Beziehung und Befall durch Bakterienviren (Phagen), die eine Auflösung von Bakterienzellen bewirken.

4.2.1 Wirkungen von Kontaminanten

Auch Kontaminanten sind Milieufaktoren. Abhängig von der Art der Stoffe können sie unterschiedliche Wirkungen haben (Tab. 4.2-1). Grundsätzlich nimmt die Diversität, d.h. die Artenzahl der Mikroorganismen ab. Die Gesamtzellzahlen nehmen dagegen zu, ebenso wie die Zahl der an den Umsetzungen der Kontaminanten beteiligten Mikroorganismen.

Wenn die Kontaminanten als C+ E-Quelle genutzt werden können, verbessern sie vorübergehend die Nährstoffsituation. Im Untergrund können leichte Temperaturanstiege durch freiwerdende Stoffwechselwärme und eine Abnahme der Sauerstoffgehalte beobachtet werden. Das Milieu wird anaerob und reduzierend. Dabei kommt der Abbau der meisten Kontaminanten zum Erliegen und nur wenige Stoffe (Kap.5) werden teilabgebaut.

Abbaubare Kontaminanten können die Lebensbedingungen für Mikroorganismen aber auch verschlechtern, wenn sie die Porenräume verstopfen und so den Gasaustausch unterbinden oder in toxischen Konzentrationen vorliegen. In solchen Fällen sind nur die Mikroorganismen an der Peripherie des Schadensherdes aktiv.

4.2.2 Anpassungen, die Mikroorganismen das Überleben ermöglichen

Im Freiland können in kleinräumigen Bereichen (Mikrostandorte, Tab. 4.1-2) unterschiedliche Nährstoff- und Sauerstoffverhältnisse herrschen. Das gleiche gilt für biologische **in-situ Sanierungen und Mieten**, da Kontaminanten und zugegebene Stoffe nie völlig homogen verteilt sind. Bakterien und Pilze haben verschiedene Anpassungen entwickelt, die ihnen das

Überleben unter ungünstigen Milieubedingungen ermöglichen. Bei den Pilzen sind die für die **Sanierungspraxis** wesentlichsten die Bildung von Sporen als Dauerformen und die Ausbildung von Ausläufern (Hyphen, Abb. 4.-1), die es ihnen ermöglicht, weiträumig Nährstoffe aufzunehmen.

Die Bildung von **Sporen und Dauerformen** ist eine Reaktion auf verschiedenste ungünstige Lebensbedingungen wie Trockenheit, Kälte, Hitze, Nahrungs- und Mineralsalz-mangel. Bei Verbesserung der Bedingungen werden sie wieder zu aktiven Mikroorganismen. Sporenbildner sind typische Bodenbewohner, im Wasser kommen sie seltener vor.

Neben der Fähigkeit zur Bildung von Sporen und Dauerformen gibt es spezielle Anpassungen an das Milieu.

- **Temperaturanpassung**
Die unterschiedliche Zusammensetzung von Körperbausteinen und Enzymmustern ermöglicht Bakterien das Leben in einem breiten Temperaturbereich (Abb. 4.2-1).
- **Anpassungen an vorübergehenden Sauerstoffmangel**
Die fakultativen Anaerobier können sich schnell an ein wechselndes Sauerstoffregime anpassen. Dabei sind die Denitrifizierer im Vorteil, wenn ausreichend Nährstoffe und Nitrat vorhanden sind, da ihnen die hohe Energieausbeute beim Abbau organischer Substanzen auch anaerob ein gutes Wachstum ermöglicht (Tab 4.1-1).
- **Anpassungen an organischen Nährstoffmangel**
Bakterien haben mehrere Anpassungen an Nährstoffmangel entwickelt. Verschiedene Bakterien können nährstoffreichere Bereiche "riechen" und auf sie zuschwimmen (**Chemotaxis**) - eine umgekehrte Reaktion auf schädliche Stoffe gibt es auch (**Phototaxis**).

Bakterien können sich auch vorübergehend oder auf Dauer an Partikel anheften, die Nährstoffe adsorbieren. Bei ausreichender Nährstoffversorgung bildet sich ein **Biofilm**. Mit zunehmender Dicke eines Biofilms verschlechtern sich die Lebensbedingungen für die weiter innen sitzenden Bakterien wieder durch unzureichende Sauerstoff- und Nährstoffzufuhr und Anreicherung von Abfallprodukten des Stoffwechsels, Metaboliten. In der **Praxis** ist das immer dann wichtig, wenn sich ein Sanierungsverfahren auf den Abbau in Biofilmen stützt.

Bakterienzellen reagieren auf Nährstoffmangel-Situationen abgestuft. Als erstes verwerten sie die Nährstoffe effizienter und vollständiger und scheiden weniger Stoffwechselprodukte aus. Als nächstes reduzieren sie ihre Zellgröße, dabei **werden Stäbchen zu Kokken** (Abb. 4.-1) und teilen sich nicht mehr. Das **Endstadium** sind **Hungerformen = Zwergformen**, die zwar noch stoffwechselaktiv sind, aber 100 x weniger Nährstoffe benötigen als normale Zellen. Bei Verbesserung der Nährstoffsituation können sie meist in relativ kurzer Zeit wieder zu normalen Zellen auswachsen. D.h. für die **Praxis**, daß ein Blick ins Mikroskop dem Mikrobiologen zeigt, wie wirkungsvoll getroffene Maßnahmen zur Stimulierung der mikrobiellen Aktivität sind.

4.3 Abbau von Kontaminanten: Übersicht (Einführung in Kap 5.)

In den folgenden Kapiteln werden die Möglichkeiten und Grenzen des Abbaus von Kontaminanten - und damit ihre Eignung für eine biologische Sanierung behandelt.

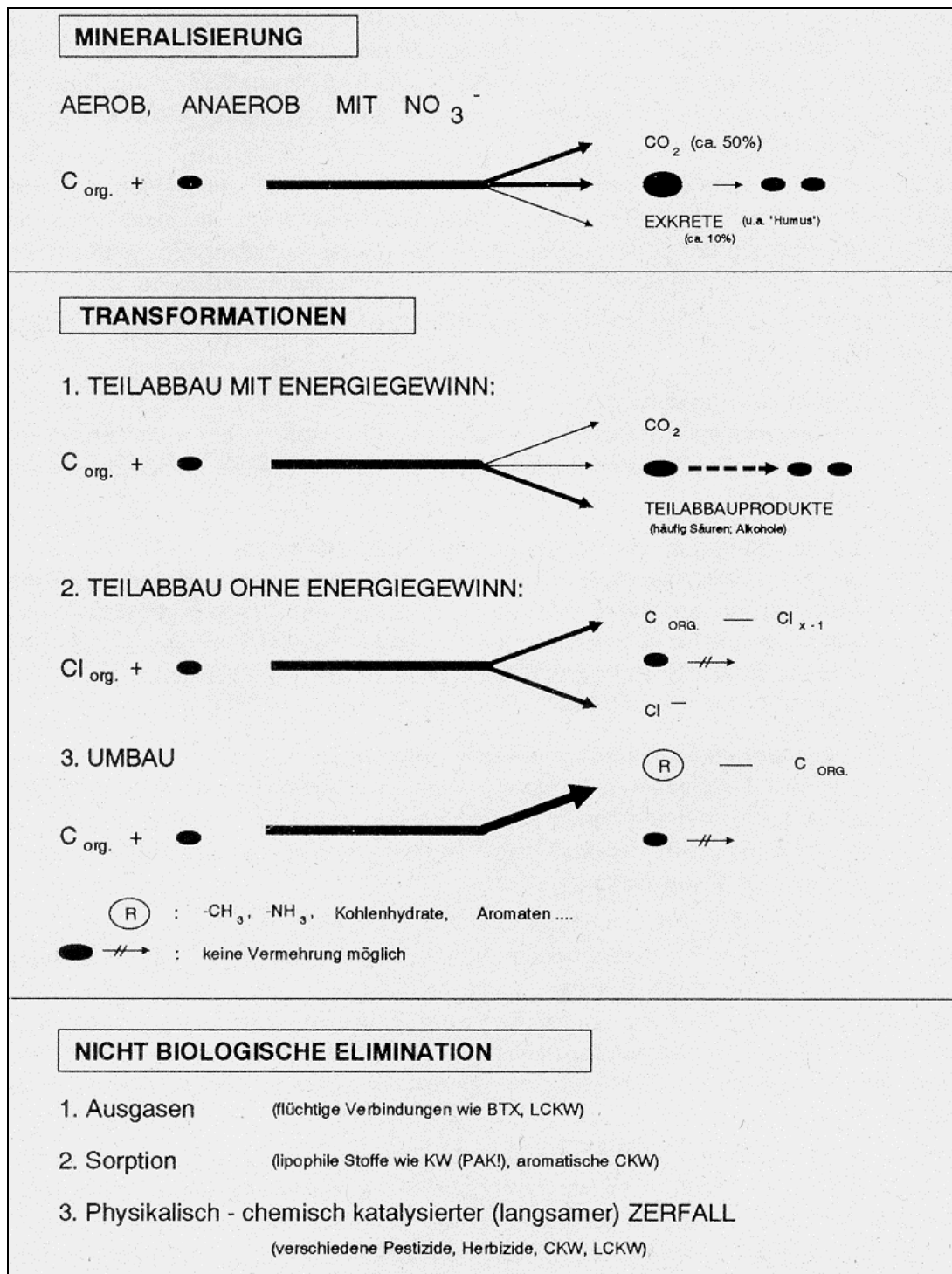


Abb.4.3-1: Biologische Sanierungsverfahren: Prozesse, die zu einer Abreicherung von Kontaminanten führen können ($\text{C}_{\text{org.}}$ = organische Substanzen = Kontaminanten)

In der **Praxis** wird bei der Kontrolle des Sanierungserfolges in der Regel die Abnahme der Ausgangskonzentrationen gemessen. Nur Stoffe und Teilabbauprodukte, die von umwelthygienischer Bedeutung sind, werden einzeln erfaßt. Bei biologischen Sanierungen wird eine Abnahme von Kontaminanten meist implizit mit Mineralisierung gleichgesetzt. In Wirklichkeit kann jede der in Abb. 4.3-1 gezeigten Ursachen dafür verantwortlich sein. Häufig laufen in Mikroorganismengemeinschaften mit ihrer komplexen Artenzusammensetzung mehrere der Prozesse gleichzeitig ab. Auf den Stellenwert dieser Prozesse beim "Abbau" der einzelnen Stoffgruppen wird in den entsprechenden Kapiteln eingegangen.

Die beim Teilabbau oder Umbau gebildeten und ausgeschiedenen Produkte, **Metabolite**, sind häufig umwelthygienisch unbedenklicher, besser wasserlöslich und damit besser abbaubar als die Ausgangssubstanzen ("gute" Metabolite). In einigen Stoffgruppen können die Kontaminanten aber auch in Verbindungen umgewandelt werden, die toxischer sind als die Ausgangssubstanzen (Tab. 4.3-1). Das betrifft vorrangig die Gruppen der aliphatischen und der aromatischen CKW und ist bei PAK möglich.

Tab. 4.3-1: Metabolite als Produkte des unvollständigen Abbaus und Umbaus

Produkte	Klassifizierung
abbaubar	"gute" Metabolite
nicht abbaubar	"Sackgassen" (dead end) – Metabolite
abbaubar oder nicht (schlecht) abbaubar, umwelthygienisch bedenklich (z.B. in TVO)	toxische Metabolite

4.3.1 Möglichkeiten und Grenzen

Der Abbau von Kontaminanten kann sofort oder zeitlich verzögert einsetzen. Die verschiedenen Ursachen und ihre Bedeutung beim Abbau verschiedener Gruppen möglicher Kontaminanten sind in Tab. 4.3-2 zusammengestellt.

Ein für die Praxis wichtiger Mechanismus ist der **Synergismus** (Abb. 4.3-2). Häufig kann ein Stoff von einer Art nicht vollständig abgebaut werden. Das Produkt kann aber von einer anderen Art weiter verwertet werden. So können sich in Mikroorganismengemeinschaften Ketten von Arten bilden, die Kontaminanten durch schrittweisen Teilabbau letztendlich mineralisieren.

Tab. 4.3.-2: Mechanismus des Abbaus von Kontaminanten und ihre Wirkung

Mechanismus	Beginn des Abbaus	Vorkommen in der Praxis wichtig für Abbau von
In Einzelorganismen Enzyme vorhanden	sofort	verschiedene Kontaminanten u.a. gasförmige Aliphaten und LCKW
Enzyme werden erst gebildet wenn die Substanzen oder strukturverwandten Stoffe (Induktoren) vorhanden sind	setzt zeitlich verzögert ein	aromatische CKW (Herbizide und Pestizide), einige LCKW, substituierte Aromaten
zwischen mehreren Organismen Plasmidtransfer Weitergabe der Gene, Fähigkeit zum Abbau steuern)	Wirksamkeit hängt ab von Zellzahlen und Wachstumsgeschwindigkeiten	verschiedene Kontaminanten, Bedeutung erstmals erkannt bei Antibiotikaresistenz
Synergismus (Zusammenwirken mehrerer Arten beim Abbau eines Stoffes, s. Abb. 4.3-2)	Zeitraum bis effizient hängt von den Bedingungen für die Vermehrung der Arten ab	verschiedenste Kontaminanten (Aromaten, Aliphaten, CKW); anaerob meist nur Synergismus

Eine weitere Möglichkeit zur Beschleunigung des Abbaus bildet der **Plasmidtransfer** (Tab. 4.3-2). Die Frage nach der Bedeutung für die **Praxis** in Boden und Grundwasser kann noch nicht eindeutig beantwortet werden. Klar ist jedoch, daß hohe Zelldichten und Vermehrungsgeschwindigkeiten für einen merklichen Effekt nötig sind.

Die Geschwindigkeit des Abbaus von Kontaminanten kann durch das Angebot an zusätzlichen organischen Nährstoffen beeinflusst werden. Eine Metabolisierung von Kontaminanten, die den Mikroorganismen keine Energie liefert (Abb. 4.3-2), kann durch zusätzliche Nährstoffe ermöglicht werden (**Cometabolismus**). Der Abbau von Kontaminanten kann aber durch zusätzliche organische Substanzen auch verzögert oder verhindert werden. Auf die für die **Sanierungspraxis** wichtigen Aspekte wird in Kap. 5 eingegangen.

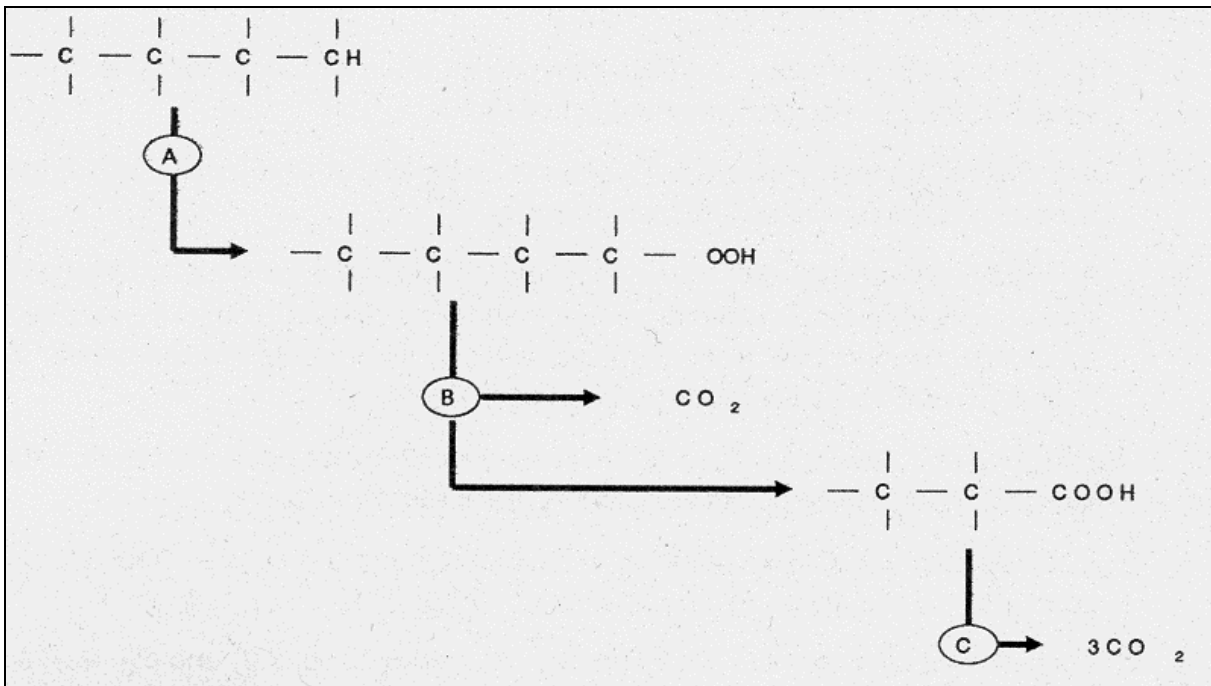


Abb. 4.3-2 Synergismus: Mineralisierung von Kontaminanten bei Teilabbau durch eine Kette von Mikroorganismen, Arten A, B, C

Ein Faktor von grundsätzlicher Bedeutung ist der **Schwellenwert für den Abbau** bei Kontaminanten, die in niedriger oder niedrig verfügbarer Konzentration vorliegen. Für verschiedene Stoffe, die in höheren Konzentrationen metabolisiert werden können, wurde unterhalb von stoffspezifischen Bereichen von etwa $0,1 \mu\text{g} - 2 \text{mg/l}$ kein Abbau festgestellt. Dafür gibt es zwei mögliche Ursachen:

- Der Energiegewinn ist zu niedrig für ein Wachstum der Mikroorganismen (vgl. Abb. 4.1-1) oder
- die für den Abbau nötigen Enzyme (Tab. 4.3-2) werden erst bei höheren Konzentrationen synthetisiert.

4.3.2 Nebenwirkungen : Humusbildung und Möglichkeiten der Metallfreisetzung

Der Abbau von Kontaminanten und Cosubstraten (organische Zuschlagstoffe Kap. 7.4) ist mit der Ausscheidung von Stoffwechselprodukten verbunden, die Huminstoffcharakter haben (Abb. 4.3-1). Die Menge des neu gebildeten "Humus" hängt von der Menge der verfügbaren abbaubaren Stoffe ab. Neu gebildete Huminstoffe sind labil, d.h. sie enthalten organische Substanzen, die bei Mangel an leichter angreifbaren Nährstoffen abgebaut werden können und bilden so ein Nährstoffreservoir für natürliche Mikroorganismengemeinschaften.

Neu gebildete und alte Huminstoffe können organische Substanzen, z.B. aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe einschließlich PAK, halogenierte Kohlenwasserstoffe, Teilabbauprodukte der Kontaminanten und Metalle binden. Die Festlegung von Nährsalzionen, Spurenelementen und Fe^{2+} in Huminstoffkomplexen ist von allgemeiner Bedeutung. Bei Sanierungen kann die Fähigkeit der Huminstoffe, Schwermetalle wie Zn, Pb, Cr, Cu, Cd, Ni zu

binden, wichtig werden. Damit sind Huminstoffe in mehrfacher Hinsicht für die Sanierungspraxis von Bedeutung:

- Huminstoffe können durch sorptive Bindung inhibitorische oder toxische organische Substanzen und Schwermetalle festlegen.
- Huminstoffe können verwertbare Kontaminanten binden und so z.B. den Angriff abbaubarer Kohlenwasserstoffe erschweren.
- Aus Huminstoffen, speziell "frischem Humus" können die gebundenen Stoffe bei Abbau verwertbarer Bausteine wieder freigesetzt werden. (Hierauf sind wahrscheinlich beobachtete Konzentrationsanstiege von Kohlenwasserstoffen bei abgeschlossenen Sanierungen zurückzuführen.)

Für die Festlegung und Freisetzung von (Schwer-)Metallen können neben der Komplexierung in Huminstoffen zusätzlich noch folgende Prozesse wichtig sein:

- Mobilisierung und Co-Präzipitation in Verbindung mit der sauerstoffabhängigen Lösung und Fällung von Eisen und Mangan (Kap. 7.1).
- Anstieg der Löslichkeit bei Absinken des pH-Wertes (Kap. 7.2) und pH-Wert-bedingte Freisetzung aus Huminstoffen bei Änderung der Konformation der hochmolekularen Polymere, die als Knäuel oder fadenförmig vorliegen können.
- Ionenaustausch bei Eintrag von anorganischen Salzen.

5. Mikrobiologische Bodenreinigung bei aus gewählten Kontaminationen

5.1 Mineralölkohlenwasserstoffe in Boden und Grundwasser

5.1.1 Bedeutung

Unter dem Begriff "Mineralölkohlenwasserstoffe" werden im allgemeinen die unter Normalbedingungen flüssigen Verarbeitungsprodukte der Rohöle wie Ottokraftstoffe, Mitteldestillate (leichtes Heizöl, Dieselkraftstoff) und schweres Heizöl sowie die Produkte weiterer Verarbeitung wie z.B. Motorenöle, Scheideöle, emulgierte Produkte etc. zusammengefaßt. Auch die sogenannten Altöle zählen dazu. Bezüglich der Mengen, die gelagert, transportiert und umgeschlagen werden, sind die Mineralölkohlenwasserstoffe bei weitem die bedeutendste Stoffgruppe. Die Statistik über Unfälle mit wassergefährdenden Stoffen besagt, daß etwa 90 bis 95% der erfaßten Unfälle auf solche mit Mineralöl bzw. Mineralölprodukten zurückzuführen sind. Mineralölkohlenwasserstoffe weisen demnach ein erhebliches Gefährdungspotential für Grundwasser und Boden auf. Die Behandlung und Sanierung von kontaminierten Flächen z.B. mit mikrobiologischen Sanierungsverfahren stellen daher eine große Herausforderung für Wissenschaft und Technik dar.

5.1.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Mineralölkohlenwasserstoffe sind mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeiten, die z.T. wesentlich leichter als Wasser sind (geringe Dichte). Die Ölausbreitung erfolgt im **Untergrund** vor allem im Bereich der Grenze zwischen wasserungesättigter und wassergesättigter Zone. Nur wenn der Druck der Ölphase groß genug ist, können Mineralölkohlenwasserstoffe in die Sättigungszone eindringen.

Leicht siedende Mineralölprodukte, wie z.B. die Ottokraftstoffe, verdampfen auch im Untergrund relativ rasch und breiten sich als Gasphase vorwiegend in den tieferen Bereichen der ungesättigten Zone aus. Gleichzeitig wird jedoch auch als Folge der Diffusion eine allmähliche Vermischung mit der Bodenluft und ein Übertritt in die Atmosphäre erfolgen.

Mineralölkohlenwasserstoffe stellen Gemische verschiedener Komponenten dar, die in geringem, jedoch sehr unterschiedlichem Maße wasserlöslich sind. Die einzelnen Bestandteile diffundieren in das Sicker- bzw. in das Grundwasser hinein und sind dort gelöst. Ein solchermaßen mit gelösten Ölbestandteilen kontaminiertes Grundwasser vermischt sich mit nicht kontaminiertem Grundwasser als Folge der hydrodynamischen Dispersion. Dadurch erfolgt eine allmähliche Verdünnung der gelösten Ölbestandteile in Fließrichtung und quer dazu.

Eine Adsorption und Desorption gelöster Ölbestandteile findet in rein mineralischen Grundwasserleitern nur in geringem Umfang statt. Diese Vorgänge sind daher für die Ermittlung des Ausmaßes einer Kontamination nicht von entscheidender Bedeutung, sondern bewirken höchstens eine mäßige Verzögerung der Ausbreitungsvorgänge bzw. eine Verlängerung der Verdrängungsvorgänge. Gelöste Ölbestandteile werden jedoch in Böden und Grundwasserleitern mit hohem organischen Kohlenstoffgehalt nicht unerheblich adsorbiert.

5.1.3 Probenahme / Analytik

Bei der Entnahme von Grundwasser bzw. Sickerwasser, die in der Regel mit Pumpen durchgeführt wird, sollten die Wasserproben grundsätzlich in Glasflaschen abgefüllt werden. Je nach den vorliegenden Konzentrationen sind 500 ml, 1 000 ml bzw. 2 000 ml Probenvolumen ausreichend. Liegen die Mineralölkohlenwasserstoffe in Phase vor, so sollte zusätzlich eine zweite Probe entnommen werden. Bei mehrphasigen Wasserproben (Ölphase, Wasserphase) sollte die Repräsentanz der Wasserprobe kritisch überprüft werden (s. Probennahmeprotokoll). Dies gilt auch für Wasserproben mit hohen Anteilen an unlöslichen bzw. festen Bestandteilen.

Die Probennahmegeräte (Pumpen, Schläuche etc.) werden bei Mineralölschadensfällen häufig verunreinigt, so daß nachfolgende Probenahmen erheblich beeinträchtigt werden können. Eine entsprechende Probenahmestrategie dürfte auch zu besseren und aussagekräftigeren Analyseergebnissen führen. Auf die üblichen Vorsichtsmaßnahmen und auf die ausführliche Erstellung der Probennahmeprotokolle sei ebenfalls hingewiesen.

Bei der Entnahme von Bodenproben sollten möglichst repräsentative Proben entnommen werden. Um hinreichend genaue und zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, muß eine Mindestgröße der Bodenprobe eingehalten werden. Diese steigt unter Beachtung statistischer Erkenntnisse sowohl mit der Teilchengröße als auch mit der Inhomogenität des Bodenmaterials stark an. Während bei homogenem Material mit einer Teilchengröße von 10 mm noch 1 kg ausreicht, sind bei 60 mm großen Teilstücken bereits ca. 20 kg erforderlich.

Für Transport und Lagerung sind geeignete, dichtverschließende Gefäße nötig. Hierfür dienen Gefäße aus Glas oder ggf. Metall. Kunststoffgebinde sind vollkommen ungeeignet. Sowohl Verluste der niedrig siedenden Komponenten durch Verdampfung als auch Oxidation durch Luftsauerstoff und mikrobieller Abbau sind zu berücksichtigen. Die Aufarbeitung und Analyse sollte daher baldmöglichst nach der Probenahme erfolgen.

Für die Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen in Wässern gibt es prinzipiell zwei Methoden:

- die summarische Bestimmung mittels Infrarotspektroskopie (IR) und
- die Einzelstoffbestimmung mittels gaschromatographischer Verfahren (GC/FID).

Die summarische Bestimmungsmethode (DIN 38409-H18) hat sich wegen der einfacheren Handhabung und der besseren Interpretierbarkeit der Ergebnisse in der Routineanalytik weitgehend durchgesetzt. Sie erlaubt sowohl die Bestimmung hoher Konzentrationen - verursacht durch Unfälle und unerlaubte Ableitungen - als auch geringer für Grund- und Trinkwasser wichtiger Spuren von Kohlenwasserstoffen. Konzentrationen $\geq 0,1$ mg/l können quantitativ,

Gehalte zwischen 0,01 und 0,1 mg/l halbquantitativ bestimmt werden. Die Wasserproben werden mit 1,1,2-Trichlortrifluoethan (R113) extrahiert; für die quantitative Bestimmung der Kohlenwasserstoffe wird die charakteristische Absorption der CH₃-Gruppe, der CH₂-Gruppe und der CH-Gruppe der Aromaten verwendet. Mit Hilfe eines kleinen Rechenprogramms werden die Anteile an Kohlenwasserstoffen ermittelt. Die Resultate sind folgendermaßen anzugeben:

- Ottokraftstoffe (mit Anteilen an Aromaten) [mg/l]
- Mineralöle (ohne Aromaten) [mg/l]

Die Eichung ist mit entsprechenden Standardmischungen durchzuführen. Vorteilhaft für die Messung und Auswertung sind FT-IR-Systeme, die über einen Rechner verfügen und die KW-Konzentrationen automatisch berechnen. Die folgende Abbildung zeigt beispielhaft das IR-Chromatogramm einer erheblich kontaminierten (A) und einer gering belasteten "älteren" Wasserprobe (B).

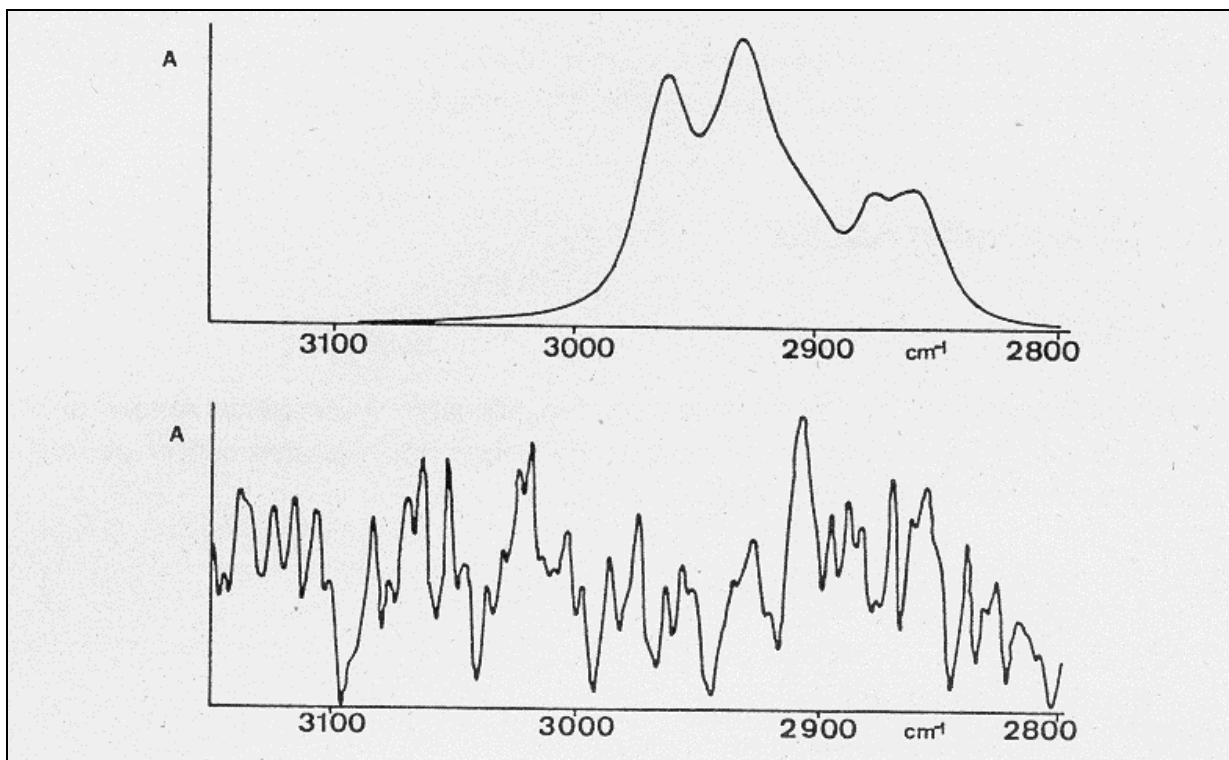


Abb. 5.1.1: IR-Chromatogramm einer erheblich kontaminierten (A) und einer gering belasteten "älteren" Wasserprobe (B)

Insbesondere bei Wasserproben, bei denen die Verunreinigung schon längere Zeit zurückliegt, ist mit Problemen bei der Auswertung (Quantifizierung) zu rechnen.

Die Einzelstoffbestimmung von Kohlenwasserstoffen (KW) mit GC-Methoden ist generell aufwendig, da **sehr viele** Einzelkomponenten zu bestimmen sind und ein summarischer Wert **nicht** ermittelt werden kann. Lediglich bei aktuellen Ereignissen lohnt sich eine Einzelsubstanzbestimmung, da u.U. durch die entsprechende "Fingerprint"-Analytik auf den Verursacher geschlossen werden kann. Bei "älteren" Grundwasserverunreinigungen werden mit der GC-Methode häufig keine Peaks mehr im Chromatogramm erhalten, obwohl die Wasserproben noch erheblich nach Kohlenwasserstoffen riechen. Dies ist in der Regel auf biologische

Abbauvorgänge zurückzuführen, bei denen die Einzelstoffe so verändert wurden, daß sie mit GC-Methoden kaum noch nachgewiesen werden können.

Bei der Untersuchung von kontaminierten Bodenproben treten diese Probleme noch gravierender auf. Insbesondere bei "älteren" Schadensfällen ist eine Untersuchung mittels GC/FID **nicht** sinnvoll, da in der Regel keine Einzelsubstanzen im Chromatogramm erkennbar bzw. identifizierbar sind. Als Analysenmethode der Wahl steht die Bestimmung mittels IR zur Verfügung, die summarische Konzentrationsangaben für Erkundungs- bzw. Sanierungsmaßnahmen liefert. Die IR-Werte korrelieren im allgemeinen gut mit der optischen bzw. sensorischen Ansprache bei Bodenproben.

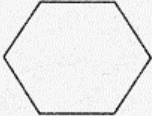
5.1.4 Toxikologie

Die Geruchsschwelle für Kohlenwasserstoffe ist sehr niedrig. Sie liegt bei 18°C im Bereich von 1-5 µg/l und verhindert beim Trinkwasser die Aufnahme in Konzentrationsbereichen, die eine Schädwirkung auf den Menschen haben können. Die inhibitorische Wirkung von Aliphaten auf Mikroorganismen hängt von der Konzentration und der Kettenlänge ab. Kurzkettige Aliphate sind Fettlöser und können daher die Lipidmembranen der Mikroorganismen schädigen. Wichtig sind auch toxisch wirkende Additive, die in verschiedenen Mineralölprodukten enthalten sein können. Daneben können einige der beim Teilabbau gebildeten Fettsäuren auf Mikroorganismen inhibitorisch wirken.

5.1.5 Mikrobieller Abbau

5.1.5.1 Stoffe

Mineralölkohlenwasserstoffe enthalten neben den Aliphaten wechselnde Anteile an Aromaten. In diesem Kapitel wird nur der biologische Abbau der Aliphaten behandelt. Auf die Aromaten wird in Kap. 5.2 eingegangen.

n-Alkane	unverzweigte, gesättigte Kohlenwasserstoffe	— C — C — C — (n)
n-Alkene	unverzweigte, oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe	— C — C = C — (n)
n-Alkine (Acetylene)	unverzweigte oder mehrfach ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit Dreifachbindung	$\text{— C } \equiv \text{ C — (n)}$
Isoalkane	verzweigte Kohlenwasserstoffe mit ≥ 4 C-Atomen	$\begin{array}{c} \text{— C — C — C —} \\ \\ \text{C} \end{array}$
Cycloparaffine	Ringverbindungen, die ab 5 Kohlenstoffatomen stabil sind	 Cyclohexan (Naphthen)

Tab. 5.1-1: Unterteilung der Aliphaten

5.1.5.2 Grundmuster des Abbaus

Die **Aliphaten werden nur aerob abgebaut** (Ausnahmen: Methan, sehr langsam anaerob; Alkene: anaerob Angriffe möglich, Relevanz **sehr** fraglich). Zunächst werden die Kohlenwasserstoffe mit Sauerstoff durch Hydroxylasen zu Alkoholen oxidiert. Die Alkohole werden über Aldehyde weiter zu Säuren umgesetzt. Die Fettsäuren werden dann unter Energiegewinn stückweise weiter abgebaut.

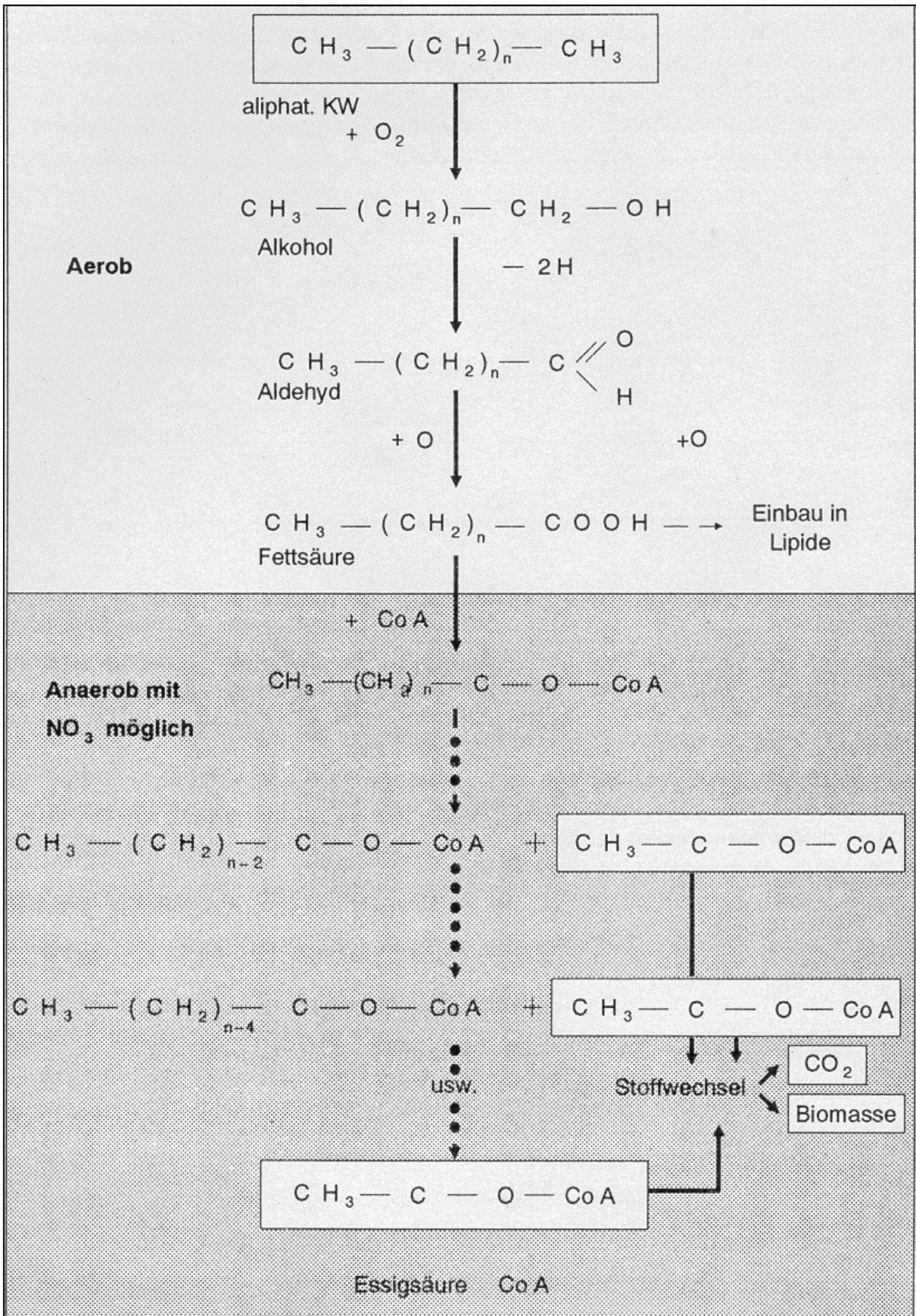


Abb. 5.1-1: Mikrobieller Abbau der Aliphaten; CoA : Coenzym A

Abb. 5.1-1 zeigt das Prinzip des Abbaus, wobei der Kohlenwasserstoff nur an einem Ende (terminal) oxidiert wird. Nach demselben Muster werden Alkane und Isoalkane auch an beiden Enden gleichzeitig oder in der Mitte oxidiert, so daß beim Teilabbau die verschiedensten Alkohole und Säuren auftreten können.

Alkene entstehen i.d.R. durch Cracking-Prozesse. Sie können von verschiedenen Mikroorganismen in Anwesenheit von Sauerstoff an der Doppelbindung angegriffen werden. Das entstandene Epoxid ist instabil und zerfällt über mehrere Zwischenstufen in Alkohole, Ketone und schließlich Säuren, die weiter abgebaut und mineralisiert werden können.

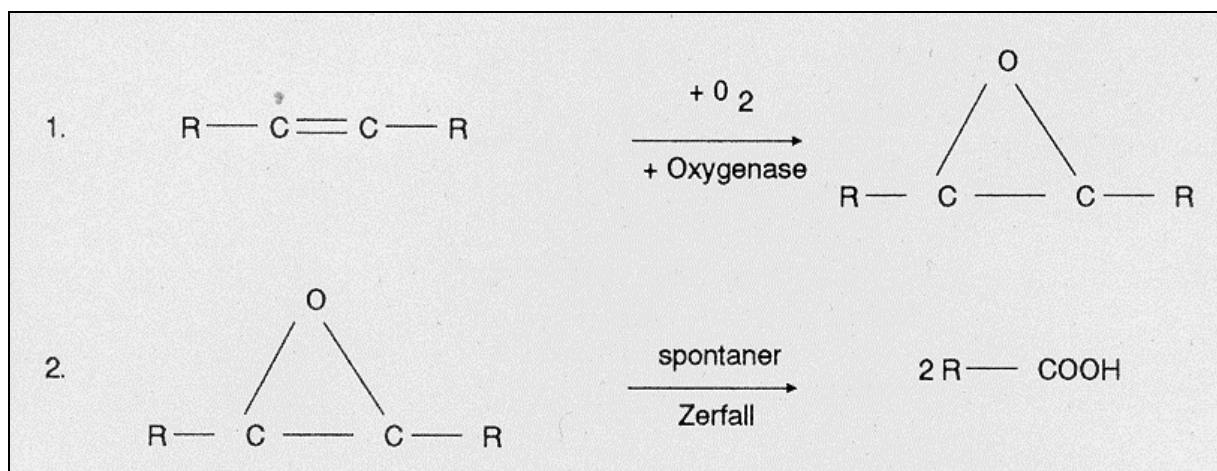


Abb. 5.1-2: Abbaumechanismus der Alkene

Mikroorganismen, die Ethen oxidieren, können in gleicher Weise auch halogenierte Ethene, wie z.B. Vinylchlorid angreifen. Voraussetzung ist ein aerobes Milieu (vgl. 5.4).

5.1.5.3 Praktische Aspekte

Die biologische Abbaubarkeit der Aliphaten wird durch drei Faktoren bestimmt:

- physikalische Eigenschaften, die von der Zahl der Kohlenstoffatome bzw. der Kettenlänge abhängig sind,
- Struktur und
- Toxizität

Grundsätzlich nimmt die Abbaubarkeit der **Aliphaten** in der gezeigten Reihenfolge ab.

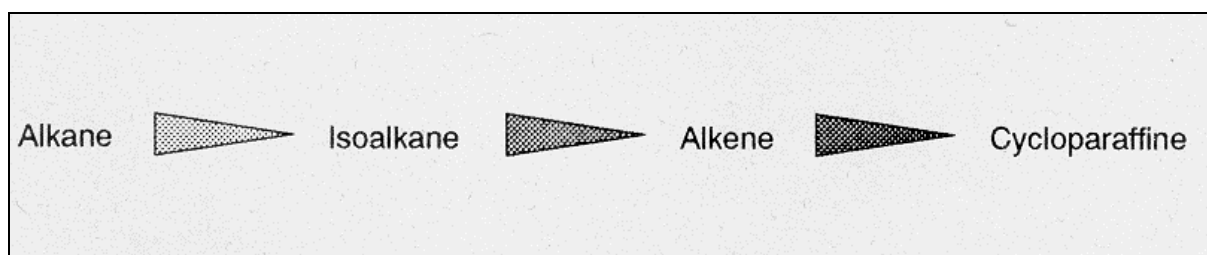
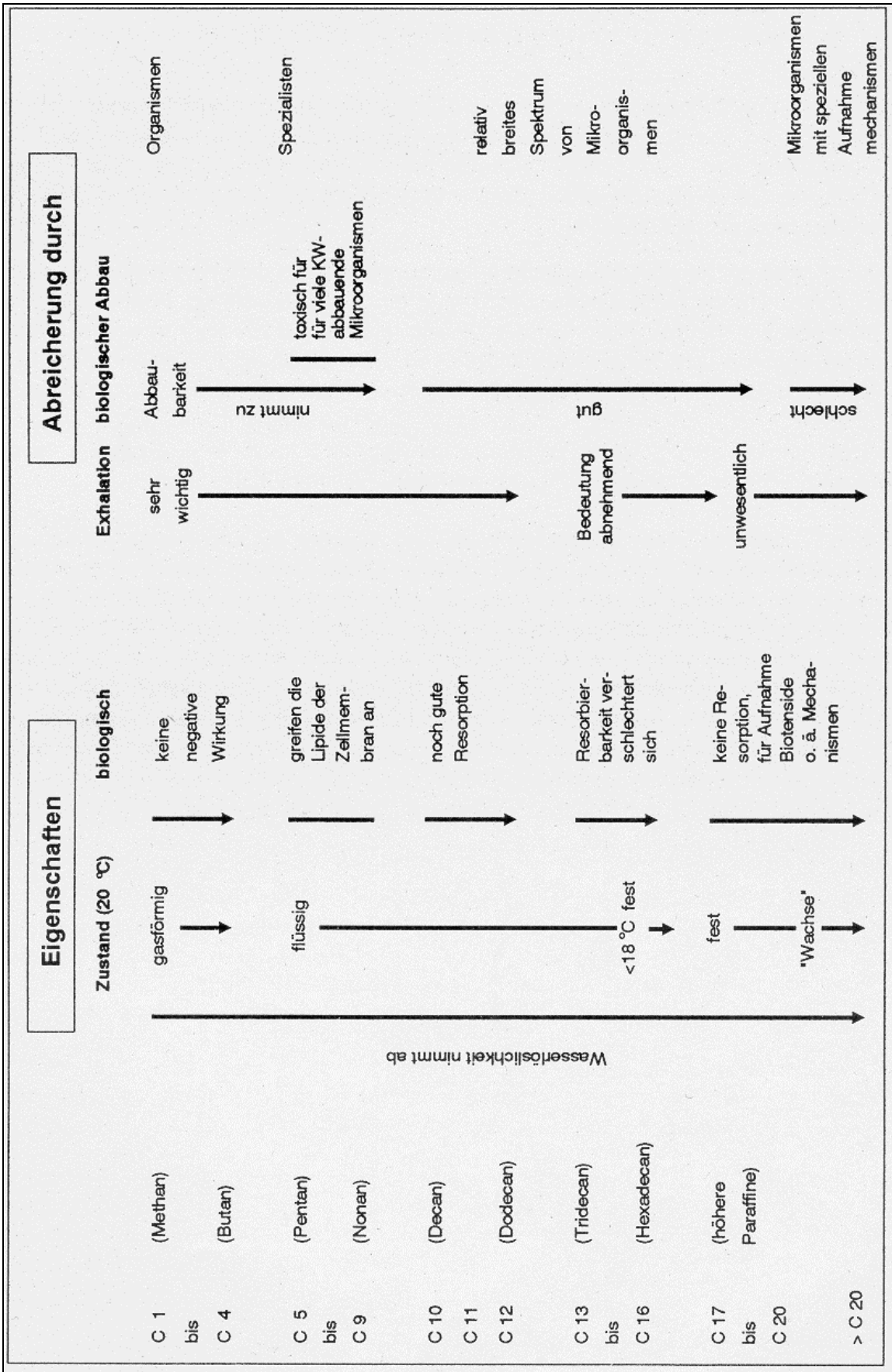


Abb. 5.1-3: Abnahme der Abbaubarkeit der Aliphaten



Tab. 5.1-2: Gesättigte Kohlenwasserstoffe, Beziehung zwischen Molekülgröße, Eigenschaften und Abreicherung. Resorption (Aufnahme in die Zelle) ist Voraussetzung für den mikrobiellen Abbau.

Bei den **Isoalkanen** verschlechtert sich die Abbaubarkeit mit zunehmender Zahl der Verzweigungen, da sie die stückweise Verkürzung der Fettsäuren behindern (Abb. 5.1-1). Aufgrund ihrer drei bzw. vier Methyl-Verzweigungen sind **Farnesan**, **Norpristan**, **Pristan** und **Phytan** schwer abbaubar. Für **Alkene** gilt dasselbe wie für Isoalkene. Die Abbaubarkeit der ungesättigten Kohlenwasserstoffe nimmt mit steigender Zahl der Doppelbindungen ab.

Der Abbau von **Cycloparaffinen** erfordert im allgemeinen die Zusammenarbeit von Mikroorganismen, die sich ergänzende, für die Ringspaltung benötigte Enzyme besitzen (Synergismus, Abb. 4.3-2). Dabei liefern die beiden ersten Abbauschritte keine Energie, so daß das Mikroorganismenteam zusätzliche Substrate für Wachstum und Vermehrung benötigt (cometabolischer Abbau).

Für die Möglichkeiten der **biologischen Sanierung** sind die durch die Zahl der Kohlenstoffatome, d.h. die Molekülgröße, bestimmten Eigenschaften wichtig. Niedermolekulare Kohlenwasserstoffe sind gasförmig oder flüssig und flüchtig. Sie können toxisch wirken und werden nur von einer begrenzten Zahl von Arten abgebaut. In einem mittleren Bereich sind die Kohlenwasserstoffe weniger flüchtig und gut abbaubar, da sie die Zellmembranen nicht mehr schädigen, aber von den Zellen noch aufgenommen werden können. Die hochmolekularen Kohlenwasserstoffe sind nicht bzw. kaum mehr flüchtig, aber sie können nicht mehr ohne weiteres resorbiert werden (vgl. Kap. 3.3).

Tab. 5.1-2 gibt eine Übersicht über die Beziehung zwischen der Kettenlänge von Alkanen und ihre Konsequenzen für die Sanierungspraxis. Für die übrigen Aliphate gilt grundsätzlich das gleiche, wobei sich die durch die Zahl der Kohlenstoffatome gegebenen Grenzen in Abhängigkeit von der Struktur etwas verschieben. Das in Tab. 5.1-2 Dargestellte soll an einem praktischen Beispiel veranschaulicht werden (Abb. 5.1-4). Die Ergebnisse einer vergleichenden, nicht kommerziellen Laboruntersuchung des biologischen Abbaus und der Flüchtigkeitsverluste von Benzin, Heizöl und Dieselöl in Bodensäulen zeigen, daß bei der biologischen Sanierung unkontrolliertes Ausgasen einen höheren als den realen biologischen Abbau vortäuschen kann. Die Abbildung zeigt aber auch, daß eine Verbesserung der Milieubedingungen den Abbau von weniger flüchtigen KW signifikant beschleunigt.

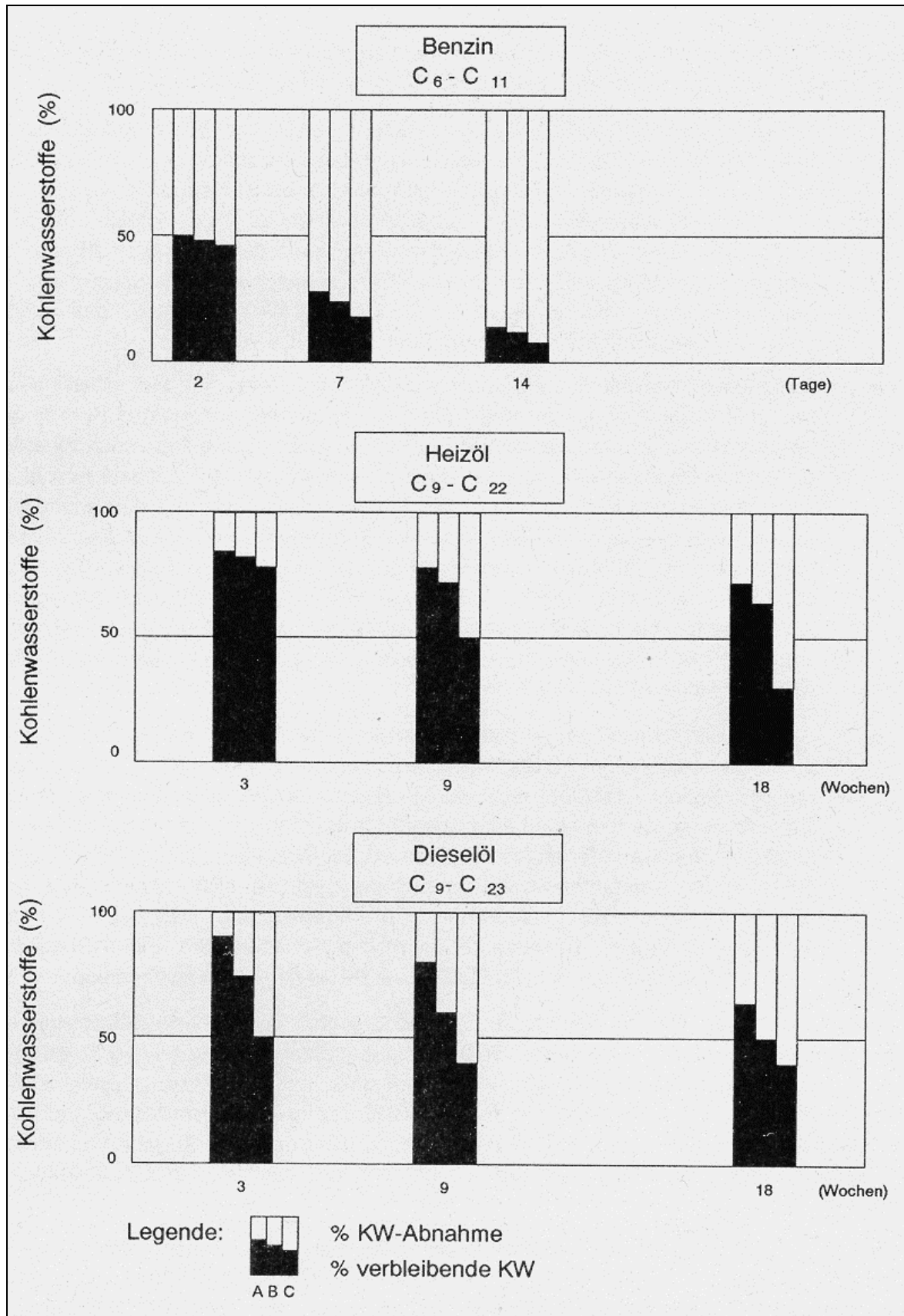


Abb. 5.1-4: Biologischer Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen und Exhalationsverluste in Bodensäulen bei 27°C. (Versuch wie Abb. 8.4-2; Daten aus SONG et al. 1990); A: Verluste in vergifteten Kontrollen; B: Abbau unbehandelt; C: Abbau nach Nährsalzzugabe und Regulation des pH-Wertes

5.1.5.4 Sanierungspraxis

Bei Schadensfällen mit Mineralölkohlenwasserstoffen sind als Folge der im vorigen Kapitel dargestellten Zusammenhänge drei Punkte für die Sanierungspraxis wichtig.

1. Der Aggregatzustand der Kohlenwasserstoffe wird von der Temperatur beeinflusst. D.h. mit steigender Temperatur nimmt die Flüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe zu. Halb feste Kohlenwasserstoffe werden bei Erwärmen flüssiger (Tab. 5.1 -1) und die Wasserlöslichkeit verbessert sich etwas. Diese Effekte können in on/off-site Verfahren gezielt genutzt werden, um den biologischen Abbau von länger-kettigen Mineralölkohlenwasserstoffen zu beschleunigen. Gleichzeitig fordert die Nutzung des Temperatureffekts eine verstärkte Kontrolle des Ausgasens, das durch Belüftung von unten noch unterstützt wird.
2. Mineralölkontaminationen sind Mischkontaminationen aus biologisch besser und schlechter abbaubaren Komponenten. Die besser abbaubaren Komponenten werden im allgemeinen bevorzugt metabolisiert. Dementsprechend werden die Konzentrationen der mittleren n-Alkane am schnellsten reduziert und Isoalkane persistieren. Es wurde z.B. bei Pristan beobachtet, daß der Abbau erst einsetzte, als keine gut verwertbaren n-Alkane mehr nachweisbar waren. Das gleichzeitige Vorhandensein von relativ gut und schwer abbaubaren Kohlenwasserstoffen kann aber auch möglicherweise den cometabolischen Abbau von Komponenten ermöglichen, bei denen die eingeleiteten Schritte keine Energie liefern. Diese Frage sollte vor einer Zugabe von gut verwertbaren organischen Nährstoffen geprüft werden (vergl. Kap. 7).
3. Nach Schadensfällen werden Mineralölkohlenwasserstoffe abgebaut solange die Milieubedingungen günstig sind (Selbstreinigung). Durch mikrobiellen Abbau und Exhalation verschiebt sich die Molekülgrößenverteilung. Huminstoffe und Asphaltene sowie nicht bis kaum abbaubare teerähnliche hochmolekulare Kohlenwasserstoffe, entstehen als Produkte der Stoffwechselfähigkeit. Teilabbauprodukte, polare Komponenten wie z.B. Säuren, können sich akkumulieren. Aufgrund der veränderten stofflichen Zusammensetzung sind alte Schäden schlechter biologisch zu sanieren als frische Schadensfälle. Einen Sonderfall bildet Altöl, in dem sich Schwermetalle und PCBs negativ auswirken können.

Die nach Schadensfällen mit Mineralölkohlenwasserstoffen beobachtete Selbstreinigung zeigt, daß ein natürlich vorhandenes Selbstreinigungspotential existiert - d.h. daß der Standort kohlenwasserstoffabbauende Mikroorganismen enthält. Schon in unbelasteten Bereichen wurden Anteile zwischen < 1% und 10% der kultivierbaren Mikroorganismen gefunden (Abb. 8.5-1 und Kap. 8.5.2). Daraus ergibt sich, daß eine Zugabe von kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen ohne sicheren Nachweis der Notwendigkeit nicht sinnvoll ist.

Schadensfälle mit Mineralölkohlenwasserstoffen beeinflussen die Zusammensetzung der Mikroorganismengemeinschaften. Meist nimmt die Artenvielfalt (Diversität) ab, und das Spektrum der Arten verschiebt sich. Neben den Zahlen der kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen können die Zahlen der nichtkohlenwasserstoffabbauenden Organismen zunehmen. Diese Mikroorganismen ernähren sich wahrscheinlich von Teilabbauprodukten wie Spatzen von Brotkrümeln. Im Boden sind Bakterien und Pilze am Abbau der Kohlenwasserstoffe beteiligt. Wahrscheinlich kommt den Bakterien die größere Bedeutung zu. Eine definitive Antwort auf diese Frage gibt es jedoch nicht und es ist möglich, daß Pilze fallspezifisch wichtig sein können.

5.2 Aromatische Kohlenwasserstoffe

5.2.1 Bedeutung

Unter dem Begriff, "Aromatische Kohlenwasserstoffe" werden im allgemeinen Benzol und seine Homologen (Toluol, Xylole, C₃-Benzole etc.) zusammengefaßt. Sie enthalten im Gegensatz zu den polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen nur ein aromatisches Ringsystem, das in der Regel mit Methyl- bzw. anderen Alkylgruppen substituiert ist. Aromatische Kohlenwasserstoffe wurden früher aus den Nebenprodukten der Verkokung von Steinkohle gewonnen; seit den 50er Jahren erfolgt die Produktion aus Erdöl als Ausgangsbasis. Aromatische Kohlenwasserstoffe werden vielfach als Zwischen- bzw. Ausgangsprodukte für unterschiedliche Syntheseverfahren sowie, insbesondere die höheren Homologen, auch als Lösungsmittel in vielfältigen Bereichen eingesetzt. Aufgrund der großen Produktions- und Verbrauchsmengen weisen aromatische Kohlenwasserstoffe ein nicht unerhebliches Gefährdungspotential für Grundwasser und Boden auf. Generell zählen diese Stoffe zwar zu den biologisch relativ gut abbaubaren Substanzen, aber auf kontaminierten Industriegeländen werden aromatische Kohlenwasserstoffe noch nach Jahren im Untergrund gefunden. Insbesondere ehemalige Kokerei- und Gaswerksgelände sowie andere Kohleverwertungsbetriebe sind mit diesen Verbindungen verunreinigt.

5.2.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Aromatische Kohlenwasserstoffe sind mit Wasser nicht mischbar und nur in geringen Konzentrationen löslich. Die Löslichkeit in Wasser ist jedoch noch erheblich besser als z.B. für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und Mineralölkohlenwasserstoffe. Bei Unfällen, Leckagen etc. diffundieren die einzelnen Stoffe in das Sickerwasser bzw. Grundwasser und werden in gelöstem Zustand mit dem Grundwasserstrom weiter transportiert. Bei Transport, Adsorption an Bodenbestandteilen und mikrobiologischem Abbau spielt die Wasserlöslichkeit eine entscheidende Rolle, wobei die Löslichkeit von Benzol bis zu den Xylole (o-, m- und p-Xylol) bzw. Trimethylbenzolen (C₃-Benzolen) deutlich abnimmt. Benzol wird prinzipiell am besten transportiert, am wenigsten durch Adsorption im Untergrund retardiert und kann mikrobiell abgebaut werden.

Aufgrund der relativ großen Flüchtigkeit können sich aromatische Kohlenwasserstoffe auch als Gasphase im Untergrund, d.h. in der ungesättigten Zone ausbreiten. Dies führt zu einer Vermischung mit der Bodenluft sowie zum Übertritt in die Atmosphäre bzw. zur Lösung im Grundwasser. Bei Untergrundverunreinigungen auf ehemaligen Gaswerks-, Kokerei- und Raffineriegeländen ist davon auszugehen, daß eine große Palette verschiedener Einzelsubstanzen nachzuweisen ist. Je nach Art und Dauer der Kontamination, Verweilzeit im Untergrund und biologischem Abbau ist mit einem unterschiedlichen Substanzspektrum zu rechnen, das bei Erkundungsmaßnahmen etc. zu berücksichtigen ist.

5.2.3 Probenahme/Analytik

Für die Entnahme von Wasserproben werden in der Regel 250 ml bzw. 500 ml Glasflaschen verwendet, die vorher entsprechend gespült und mindestens 1 h bei 150°C ausgeheizt wurden. Auf die randvolle Flasche soll der Glasschliffstopfen so aufgebracht werden, daß ein Luftpolster auf jeden Fall vermieden wird. Um Verluste durch Transport und Lagerung auszuschließen, sollten die Proben innerhalb von zwei bis drei Tagen analysiert werden.

Für die Probenaufarbeitung kommt insbesondere die Headspacetechnik zum Einsatz, die in Verbindung mit einem gaschromatographischen System gute Ergebnisse liefert. Als Detektor steht sowohl der FID (flame ionization detector) als auch ein Massenspektrometer (MS) zur Verfügung.

Wasserproben können auch mit einem geeigneten Extraktionsmittel, z.B. n-Pentan, extrahiert werden. Bei dieser Methode sind jedoch optimale Trennbedingungen für die Gaschromatographie notwendig, da das Extraktionsmittel ebenfalls durch den Detektor angezeigt wird. Im allgemeinen wird daher für Routineuntersuchungen der Headspacemethode der Vorzug gegeben.

Für die Untersuchung von Bodenproben auf aromatische Kohlenwasserstoffe werden prinzipiell dieselben Analysenverfahren wie für Wasserproben eingesetzt. Eine verbindliche Vorschrift, wie Bodenproben vorzubereiten sind, ist derzeit nicht verfügbar. Werden Extraktionsverfahren verwendet, so wird die Bodenprobe durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschließend z.B. mit n-Pentan extrahiert. Der Extrakt wird analog zur Untersuchung von Wasserproben gaschromatographisch ausgemessen. Beim Einsatz der Headspacetechnik werden die Bodenproben aufgeschlämmt und die vergleichsweise flüchtigen Verbindungen bei erhöhter Temperatur (ca. 80°C) in die Dampfphase überführt. Es kann davon ausgegangen werden, daß beide Verfahren vergleichbare Resultate liefern.

5.2.4 Toxikologie

Die BTX-Aromaten und Alkylbenzole sind relativ lipophil und flüchtig. Bei Benzol ist das Einatmen der Hauptweg der Aufnahme, und es gibt auf Grund seines Gefährdungspotentials keine maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK). Benzol hemmt die Bildung der Blutkörperchen bei wiederholter, bei längerfristiger und u.U. auch bei einmaliger starker Einwirkung. Es wirkt stark karzinogen und kann zu Leukämie führen. Toluol, die Xylole und Alkylbenzole haben keine blutschädigenden Wirkungen. Als Einzelstoffe, ohne Verunreinigung mit Lösemitteln wie Benzol, wirken sie nach bisherigen Erkenntnissen nicht karzinogen. Die MAK-Werte für Toluol und die Xylole sind auf 375 bzw. 440 mg/m³ festgelegt.

Auf Mikroorganismen haben die BTX-Aromaten und Alkylbenzole die gleiche inhibitorische Wirkung wie die C₅-C₉ Alkane. Gefundene toxische Schwellenkonzentrationen liegen für Benzol bei 100-200 mg/l, für Toluol bei 30-200 mg/l und für die Xylole bei rund 200 mg/l.

5.2.5 Mikrobieller Abbau

In Kapitel 5 "Mikrobiologische Bodenreinigung bei ausgewählten Kontaminationen" sind die Stoffe unter dem praktischen Aspekt der Schadensfälle in charakteristische Gruppen unterteilt. Diese Unterteilung ist speziell im Hinblick auf den mikrobiellen Abbau der aromatischen Kohlenwasserstoffe, Phenole und PAK wenig aussagekräftig, denn die drei Gruppen haben einen für die Mikrobiologie wesentlichen gemeinsamen Baustein, den Benzolring.

5.2.5.1 Stoffe

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der mikrobiellen Abbaubarkeit der BTX-Aromaten und der Alkylbenzole (Abb. 5.2-1). Diese monocyclischen Aromaten sind auf Grund ihrer Molekülgröße im Vergleich zu den polycyclischen Aromaten (PAK) und den schwerflüchtigen Chloraromaten recht gut wasserlöslich. Mit der Einführung von Alkylgruppen sinkt die Wasserlöslichkeit jedoch schnell.

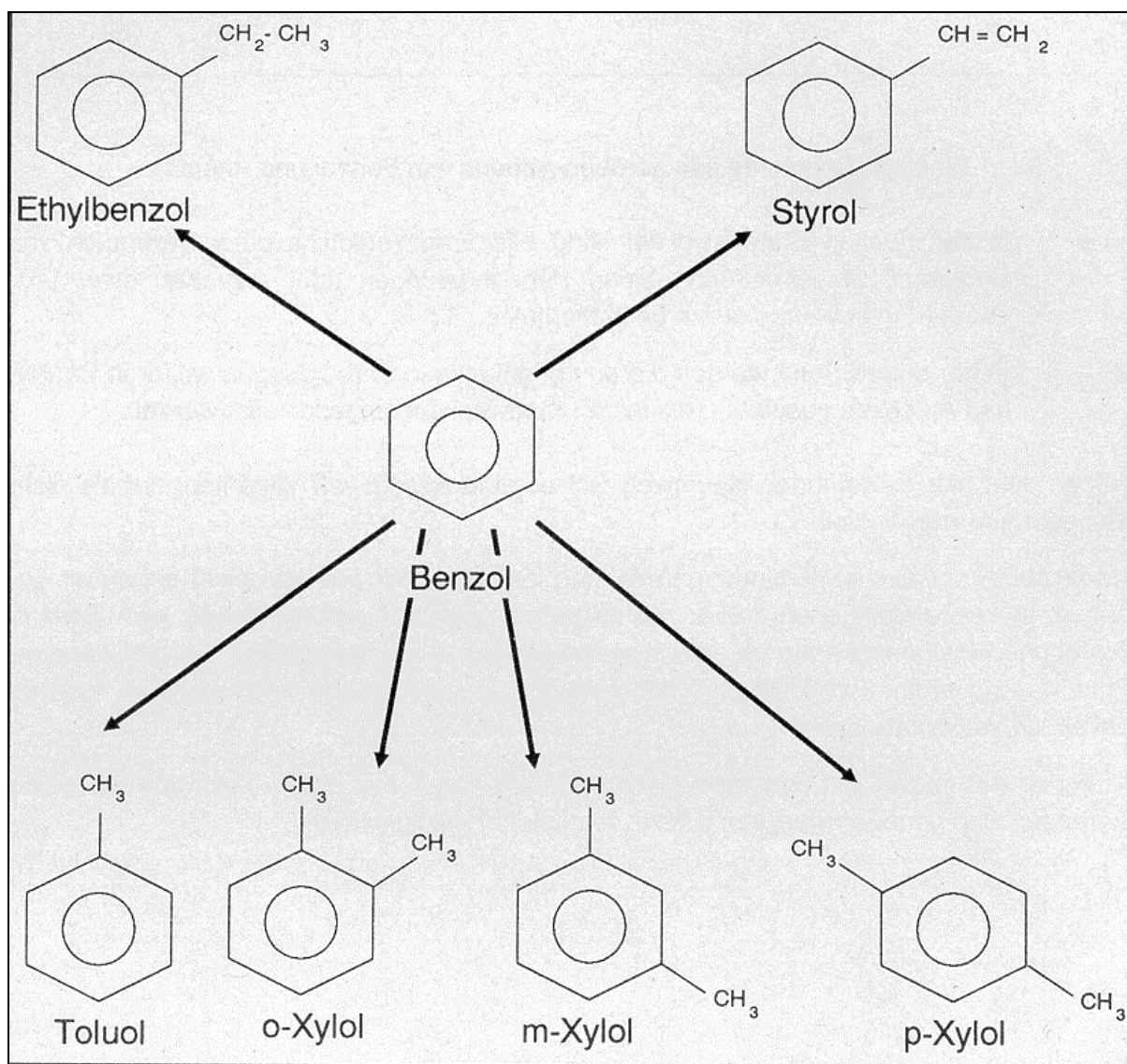


Abb. 5.2-1: Einige monocyclische aromatische Kohlenwasserstoffe

5.2.5.2 Grundmuster des Abbaus

Aerob: Die Aromaten werden in drei Stufen metabolisiert, wobei das Grundmuster des aeroben Abbaus der monocyclischen Aromaten, der Phenole und Carbonsäuren und des letzten verbleibenden Ringes beim Abbau von PAK gleich ist (Abb. 5.2-3).

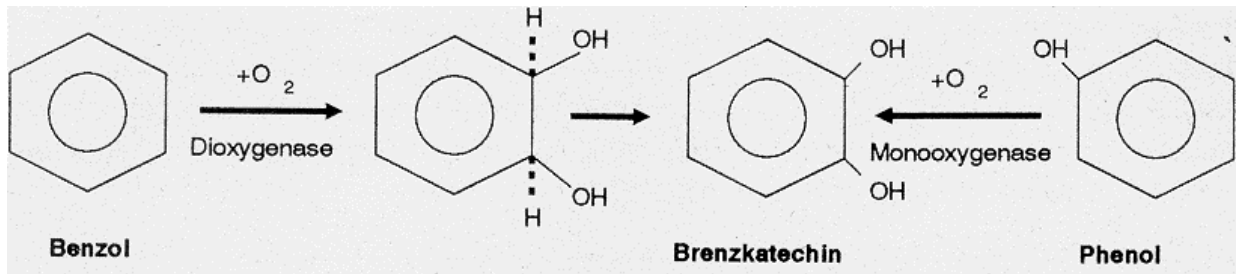


Abb. 5.2-2: Einleitende Schritte des aeroben Abbaus von Benzol und Phenol

- In der ersten Stufe wird der Benzolring unter Verbrauch von Sauerstoff in ein Phenol-derivat, Brenzkatechin, umgewandelt, das zwei benachbarte Hydroxylgruppen enthält (Abb. 5.2-2).
- In der zweiten Stufe wird der Ring des Brenzkatechins unter Verbrauch von Sauerstoff zwischen den beiden Hydroxylgruppen oder zwischen einer OH-Gruppe und einem C-Atom gespalten (Abb. 5.2-3).
- In der dritten Stufe werden die nun offenkettigen Verbindungen weiter in Säuren und Aldehyde gespalten, die in den Stoffwechsel eingeschleust werden.

Neben dem hier aufgeführten Hauptweg gibt es eine Anzahl von Varianten, auf die nicht eingegangen werden soll.

Anaerob: Aromatische Verbindungen wurden lange Zeit für anaerob nicht abbaubar gehalten. In den vergangenen Jahren wurde jedoch gesichert nachgewiesen, daß Benzol, Toluol und Ethylbenzol anaerob - wenn auch sehr langsam - mineralisiert werden können. Phenole und aromatische Säuren, d.h. teiloxidierte aromatische Verbindungen, werden etwas "schneller" abgebaut.

Anaerob mit Nitrat: Die anaerobe Mineralisierung von Toluol und m-Xylol unter denitrifizierenden Bedingungen wurde erst 1988 zweifelsfrei nachgewiesen.

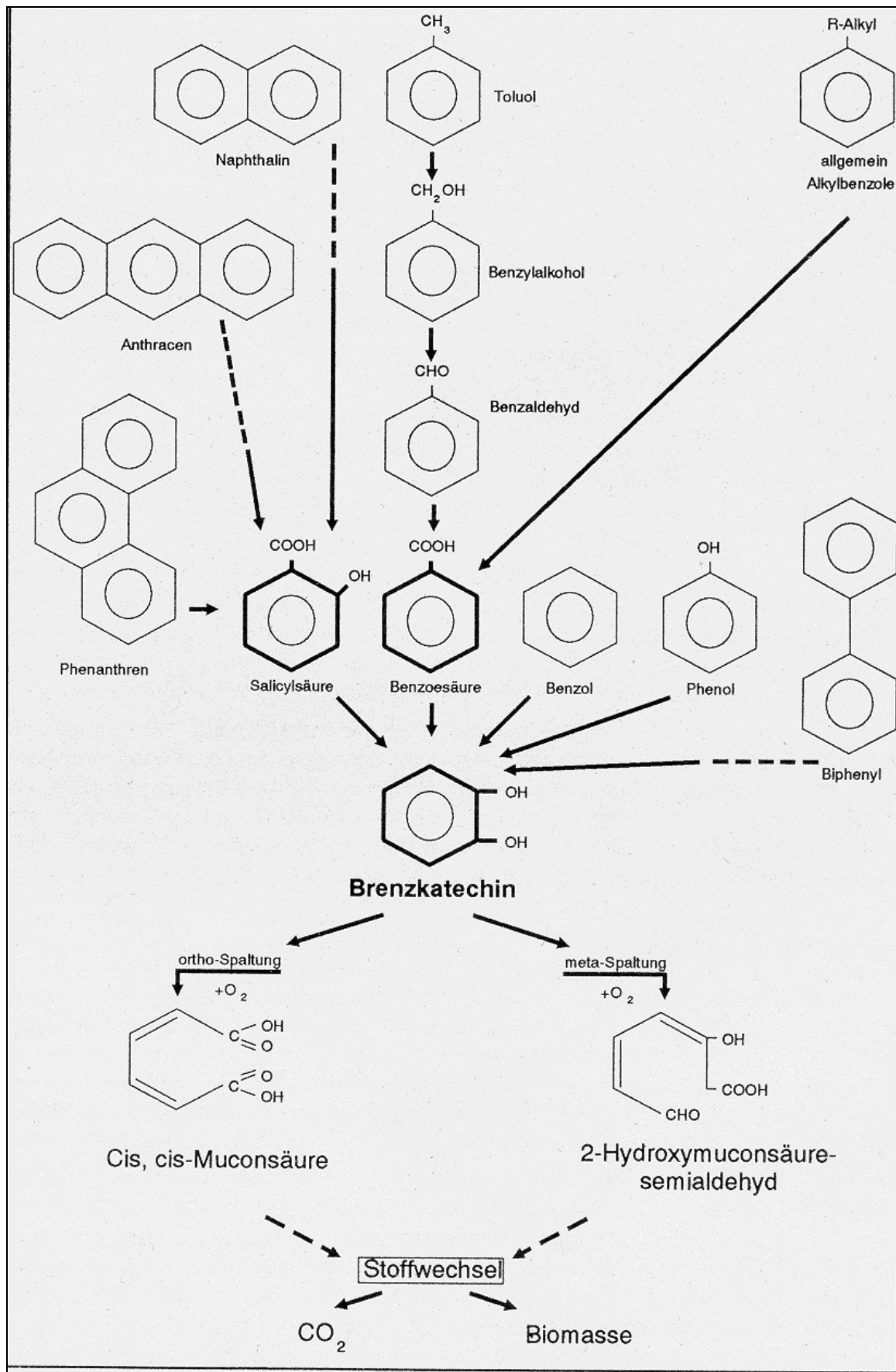


Abb. 5.2-3: Aerobes Abbau der Aromaten, schematische Übersicht (nach SCHLEGEL (1985) und Gottschalk (1986)).

5.2.5.3 Praktische Aspekte

Für die Sanierungspraxis ist allein der **aerobe Abbau** von Aromaten und aromatischen Verbindungen von Bedeutung. Die monocyclischen Aromaten werden schlechter abgebaut als die aromatischen Säuren und Phenole. Das Vorhandensein besser abbaubarer Kontaminanten wie z.B. Phenol, kann den Abbau der aromatischen KW so lange verzögern, bis solche "Cosubstrate" aufgebraucht sind (vgl. Diauxie, Kap. 7).

Innerhalb der BTX-Aromaten nimmt die Abbaubarkeit mit zunehmender Zahl von Alkylsubstituenten ab. Beim Benzol bestimmt die Bildung des gut abbaubaren Brenzkatechins die gesamte Umsatzgeschwindigkeit. Xylole sind am schlechtesten abbaubar. Grundsätzlich ist ihre Metabolisierung in Mikroorganismengemeinschaften effizienter als durch Einzelorganismen. Cosubstrate können hier die Abbauleistung verbessern (vgl. Cometabolismus Kap.7). O-Xylol kann anscheinend nur in Mischkulturen angegriffen werden (Synergismus, Tab. 4.3-2, Kap. 4.3), wenn gleichzeitig Cosubstrate als Nährstoffe vorhanden sind.

Wie bei allen anderen Verbindungen können auch bei der aeroben Metabolisierung der Aromaten Umbau- und Teilabbauprodukte gebildet und ausgeschieden werden. Bei Aromaten mit Alkylseitenketten, wie Ethylbenzol und Styrol, können Mikroorganismen, denen die Fähigkeit zum Abbau von Aromaten fehlt, die Seitenketten angreifen oder transformieren.

Der **anaerobe Abbau** ist meist unvollständig. Der Energiegewinn ist bedeutend geringer als beim aeroben Abbau und die Mikroorganismen wachsen daher nur sehr langsam. Häufig können die Aromaten nur durch mehrere Mikroorganismen abgebaut werden (Synergismus), wobei der Abbau dadurch limitiert sein kann, daß sich aus Nährstoffmangel die Mikroorganismen, die die einleitenden Schritte katalysieren, nicht vermehren können.

Die Frage nach der Bedeutung des **Abbaus unter denitrifizierenden Bedingungen** für die Praxis ist offen. ihre Beantwortung setzt Untersuchungen voraus, in denen sichergestellt ist, daß die gemessenen Abbauraten wirklich nur auf den Einsatz von Nitrat als Sauerstoffersatz zurückzuführen sind, d.h. das Eindiffundieren von Luftsauerstoff, der sofort gezehrt wird, muß zweifelsfrei auszuschließen sein. Ergebnisse von praxisorientierten Untersuchungen sollten unter diesem Aspekt kritisch geprüft werden.

5.2.5.4 Sanierungspraxis

Die BTX-Aromaten und Alkylbenzole werden in Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit als unproblematisch bzw. gut abbaubar eingestuft. Ihre relative Abbaubarkeit ist nach HUDDLESTON et al. (1986) besser als die der Cycloalkane und schlechter als die der verzweigten Alkane. Die Obergrenzen für eine biologische Sanierung sind durch die Konzentrationsschwellen der inhibitorischen Wirkung gegeben. Bei Mischkontaminationen können sich die Schwellenwerte für die Einzelsubstanzen durch Summierung erniedrigen.

Die monocyclischen Aromaten (Abb. 5.2-1) sind bedeutend besser wasserlöslich als die aliphatischen Mineralölkohlenwasserstoffe mit der gleichen Zahl von Kohlenstoffatomen und flüchtig. Mit abnehmender Wasserlöslichkeit werden die Aromaten zunehmend leichter sorbiert, wie das Verhalten in Boden und Grundwasser zeigt. Daher können Benzol sehr gut und die anderen Aromaten etwas langsamer durch Spülen und Ausgasen (Stripverfahren) abgerei-

chert werden. Maßnahmen, die diese Art der Elimination begünstigen, sind auch in Verfahren der biologischen in situ und on/off site Sanierung integriert. Daher stellt sich - besonders bei stark anfänglicher Abnahme - die Frage, welcher Prozeß hier schneller ist: der biologische Abbau oder die nicht-biologische Abreicherung der monocyclischen Aromaten.

5.3 Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

5.3.1 Bedeutung

Die Stoffgruppe der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) umfaßt eine Vielzahl von individuellen Verbindungen mit mehreren Ringsystemen und Alkylseitenketten. PAK werden großtechnisch aus Steinkohleteer durch Destillation und Kristallisation gewonnen; sie werden z.T. zur Synthese von Farbstoffen, Kunststoffen und Heilmitteln verwendet. Besonders relevant sind aufgrund ihrer weiten Verbreitung in der Umwelt (Boden) und ihres Gefährdungspotentials die einfachen mehrkernigen Aromaten, die in der sogenannten EPA-Liste zusammengefaßt sind.

Tab.5.3-1: PAK der EPA-Liste

PAK der EPA-Liste	
Naphthalin	Benzo(a)anthracen
Acenaphthylen	Crysen
Acenaphthen	Benzo(b)fluoranthen
Fluoren	Benzo(k)fluoranthen
Phenanthren	Benzo(a)pyren
Anthracen	Dibenzo(a,h)anthracen
Fluoranthen	Benzo(g,h,i)perylen
Pyren	Indeno(1,2,3-cd)pyren

Es handelt sich um insgesamt 16 Einzelverbindungen, die nach Vorkommen, Bedeutung, Umweltrelevanz und toxikologischen Gesichtspunkten als Leitsubstanzen angesehen werden können.

Untergrundverunreinigungen mit PAK sind derzeit die schwierigsten und komplexesten Problemfälle für die Altlastensanierung. Mit PAK verunreinigte Gelände sind insbesondere ehemalige Kokerei- und Gaswerksgelände sowie weitere Kohleverwertungsbetriebe. Zusätzlich ist auf sehr vielen ehemaligen und noch bestehenden Industriegeländen, Gewerbegebieten und Deponien mit entsprechenden Kontaminationen zu rechnen. Anlagen zur Herstellung von Koks sowie insbesondere zur Erzeugung von Stadtgas (ehemalige Gaswerke) wurden bereits vor Jahren stillgelegt und abmontiert. So finden sich fast in jeder größeren Stadt derartig kontaminierte Gelände. Die Behandlung und Sanierung solcher Flächen ist mit die größte und schwierigste Aufgabe, die in den nächsten Jahren zu lösen ist.

5.3.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Aufgrund ihrer äußerst geringen Wasserlöslichkeit sind PAK in der Regel nur in sehr niedrigen Konzentrationen im Grundwasser nachweisbar. Die Löslichkeit nimmt mit steigender Anzahl von Ringsystemen deutlich ab. Naphthalin ist als 2-Ringsystem noch relativ gut wasserlöslich, während Benzo(a)pyren oder Coronen selbst in Spuren praktisch nicht mehr in die Wasserphase überführt werden können. Dennoch werden in Sickerwasserproben - insbesondere bei oberflächennahem Sickerwasser z.T. erhebliche PAK-Gehalte gefunden. Die besser wasserlöslichen Komponenten (BTX-Aromaten, Naphthalin) fungieren hier als Lösungsvermittler für die höher kondensierten Verbindungen. PAK versickern im allgemeinen in Phase. Da die verschiedenen Komponenten des PAK-Gemisches in unterschiedlichem Maße schwer wasserlöslich sind, diffundieren vor allem die besser löslichen Bestandteile in das Sicker- bzw. Grundwasser hinein und sind dort gelöst. Die höher kondensierten Aromaten sind praktisch nicht mobil und bleiben in der ungesättigten Phase zurück. Die Adsorption an mineralische bzw. organische Bodenbestandteile spielt hierbei eine entscheidende Rolle. PAK können innerhalb von sehr langen Zeiträumen bis in die Kapillarzonen des Boden eindringen und dadurch auch praktisch dichte Bodenschichten wie z.B. Tone durchdringen. Es ist derzeit nicht möglich, derartige Böden mit fein verteilten PAK-Konzentrationen mikrobiologisch zu sanieren.

5.3.3 Probenahme/Analytik

Die Technik der Entnahme von Wasser- und Bodenproben ist grundsätzlich verschieden, und nur bei sach- und fachgemäßer Probenahme können richtige Ergebnisse erwartet werden. Bodenproben werden durch Rammsondierungen, Schlauchkernbohrungen etc. gewonnen, wobei hier die Problematik einer repräsentativen Probeentnahme besonders kritisch ist. Die Entnahme von Grundwasserproben erfolgt im allgemeinen durch Abpumpen. Bei oberflächennahem Sickerwasser müssen evtl. Schöpfproben genommen werden, was die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse und deren Aussagekraft beeinträchtigen kann.

Die Grundwasser- bzw. Sickerwasserproben sollten grundsätzlich in Glasflaschen abgefüllt werden. Je nach den vorliegenden Konzentrationen sind 500 ml bzw. 1 000 ml Probenvolumen ausreichend. Bei hochkontaminierten Proben, oder wenn mehrere Phasen vorliegen, sollte zur Absicherung eine zweite Probe entnommen werden. Dies gilt auch für Wasserproben mit hohen Anteilen an unlöslichen bzw. festen Bestandteilen. Hier muß die Repräsentativität kritisch überprüft werden, da PAK bevorzugt an Trübstoffen adsorbiert sind und bei hohen Trübstoffgehalten entsprechend hohe PAK-Konzentrationen resultieren.

Probenahmegeräte wie Pumpen, Schläuche etc. werden bei PAK-Schadensfällen aufgrund ihrer hohen Sorptionsfähigkeit an Oberflächen häufig verunreinigt, so daß nachfolgende Probenahmen erheblich beeinträchtigt werden. Es sollten daher zunächst nicht bzw. schwach kontaminierte Meßstellen beprobt werden, um derartige Probenahmefehler weitgehend auszuschließen. Auf die üblichen Vorsichtsmaßnahmen bzw. auf die ausführliche Erstellung der Probenahmeprotokolle sei ebenfalls hingewiesen.

Bei der Entnahme von Bodenproben sollen möglichst repräsentative Proben entnommen werden. Um hinreichend genaue und zuverlässige Ergebnisse zu erhalten, muß eine Mindestgröße

der Bodenprobe eingehalten werden. Diese steigt unter Beachtung statistischer Erkenntnisse sowohl mit der Teilchengröße als auch mit der Inhomogenität des Bodenmaterials stark an. Während bei homogenem Material mit einer Teilchengröße von 10 mm noch 1 kg ausreicht, sind bei 60 mm großen Teilstücken bereits ca. 20 kg erforderlich.

Für Transport und Lagerung sind geeignete, dicht verschließende Gefäße nötig. Hierfür dienen Gefäße aus Glas oder ggf. Metall. Kunststoffgebinde sind vollkommen ungeeignet. Sowohl Verluste durch Verdampfung als auch Oxidation durch Luftsauerstoff und mikrobieller Abbau sind zu berücksichtigen. Die Aufarbeitung und Analyse sollte daher bald nach der Probenahme erfolgen.

Die Bestimmung der PAK in Wasserproben erfolgt im allgemeinen nach flüssig/flüssig-Extraktion mit chromatographischen Methoden. Bewährt haben sich insbesondere die Gaschromatographie (GC) mit Flammen-Ionisations-Detektor (FID) sowie die Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenz- und Dioden-Array-Detektion. In Grund- und Sickerwasserproben wird vor allem das vergleichsweise gut wasserlösliche Naphthalin gefunden, das daher als Leitkomponente für PAK-Verunreinigungen anzusehen ist. Die höher kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe sind in der Regel nur in geringen Konzentrationen nachzuweisen. Häufig werden bei PAK-Schadensfällen zusätzlich noch Benzol, Toluol und die isomeren Xylole in z.T. erheblichen Mengen festgestellt. Bei solchen "Mischkontaminationen" ist die Analytik mit GC-Methoden vorteilhaft, da alle relevanten Einzelverbindungen mit **einer** Analysenmethode zu bestimmen sind.

Bodenluftmessungen sind für PAK-Kontaminationen nicht geeignet, da die Dampfdrücke der Einzelkomponenten generell zu niedrig sind. Für die Untersuchung von Bodenproben werden verschiedene Extraktionsverfahren eingesetzt. Bewährt hat sich u.a. die langwierige und aufwendige Soxhlet-Extraktion, mit der in der Regel sehr gute Wiederfindungsraten erreicht werden. Für eine große Anzahl von Bodenproben bzw. für Routineuntersuchungen sind auch einfachere Extraktionsverfahren wie z.B. die Extraktion mit Toluol bzw. Cyclohexan bei Raumtemperatur angemessen. In beiden Fällen muß die Bodenprobe zuvor getrocknet werden, was sich durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat und intensivem Durchmischen erreichen läßt.

Die Erfahrungen mit PAK-Verunreinigungen zeigen, daß Bodenproben mit meßbaren PAK-Gehalten auch einen intensiven Geruch aufweisen. Es sollten i.d.R. nur solche Proben untersucht werden, die durch ihren Geruch und evtl. Färbung als kontaminiert erkennbar sind. Häufig reicht auch eine Analyse auf wenige Leitsubstanzen wie z.B. Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthren und Benzo(a)pyren anstelle der gesamten EPA-Liste mit 16 Einzelverbindungen aus.

5.3.4 Toxikologie

Die PAK sind eine Stoffgruppe mit humantoxikologisch bedenklichen Vertretern. Einige PAK sind karzinogen, andere können die Wirkung der karzinogenen Stoffe verstärken. Bei PAK mit bis zu 3 Ringen wurde kein mutagenes Potential gefunden. Fluoranthren verstärkt die Wirkung des Benzo(a)pyrens.

Innerhalb der höher kondensierten Aromaten sind von den PAK mit 4 Ringen Benzo(a)anthracen und seine alkylsubstituierten Homologen die stärksten Karzinogene. Bei PAK aus 5 Ringen mit 15 Einzelstoffen, von denen 5 karzinogen sind, besitzt Benzo-(a)-pyren die stärkste krebserzeugende Wirkung. Bei den PAK mit 6-7 Ringen ist es Dibenzopyren. Auf Grund des Gefährdungspotentials wurde der Grenzwert für 6 PAK (Fluoranthen, Benzo(b)- und -(k)-fluoranthen, Benzo-(a)-pyren, Indeno-(1,2,3,-cd)-pyren, Benzo-(ghi)-perylene) in der Trinkwasserverordnung (TVO, 1986) auf 0,2 µg/l festgelegt.

Die karzinogenen PAK bewirken die Bildung von Tumoren auf der Haut und in den inneren Organen. Die Wirkung von Benzo-(a)-pyren beruht auf der Bildung des Diol-Epoxids I in der Säugerzelle. Das Epoxid lagert sich an die DNA an, verändert seine Struktur, und die Übertragung von genetischen Informationen ist gestört.

5.3.5 Mikrobieller Abbau

5.3.5.1 Stoffe

Für die Abschätzung der biologischen Abbaubarkeit der PAK ist die Zahl der Ringe ausschlaggebend. Die Strukturformeln der PAK sind in Abb. 5.3-1 angegeben. Für die meisten PAK werden Trivialnamen verwendet. Die aufgeführten PAK gelten als Leitsubstanzen für die ungeheure Zahl möglicher Isomere bzw. substituierter Verbindungen.

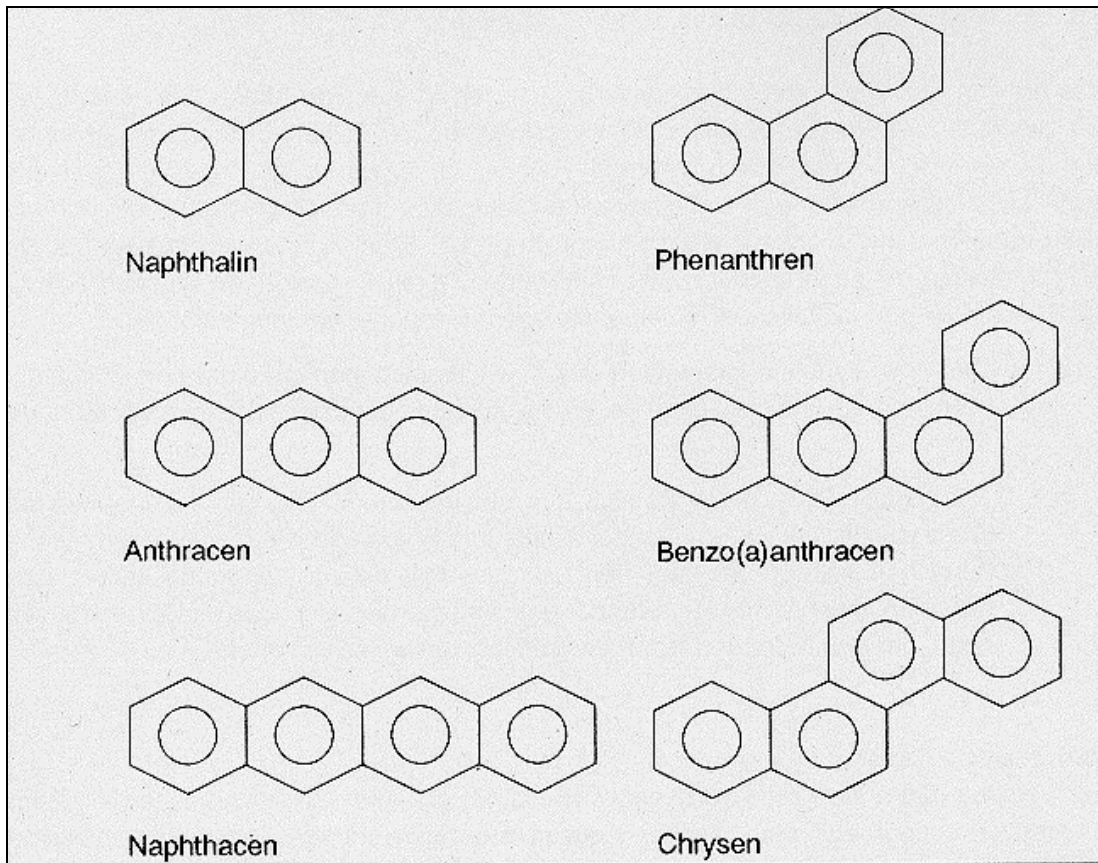
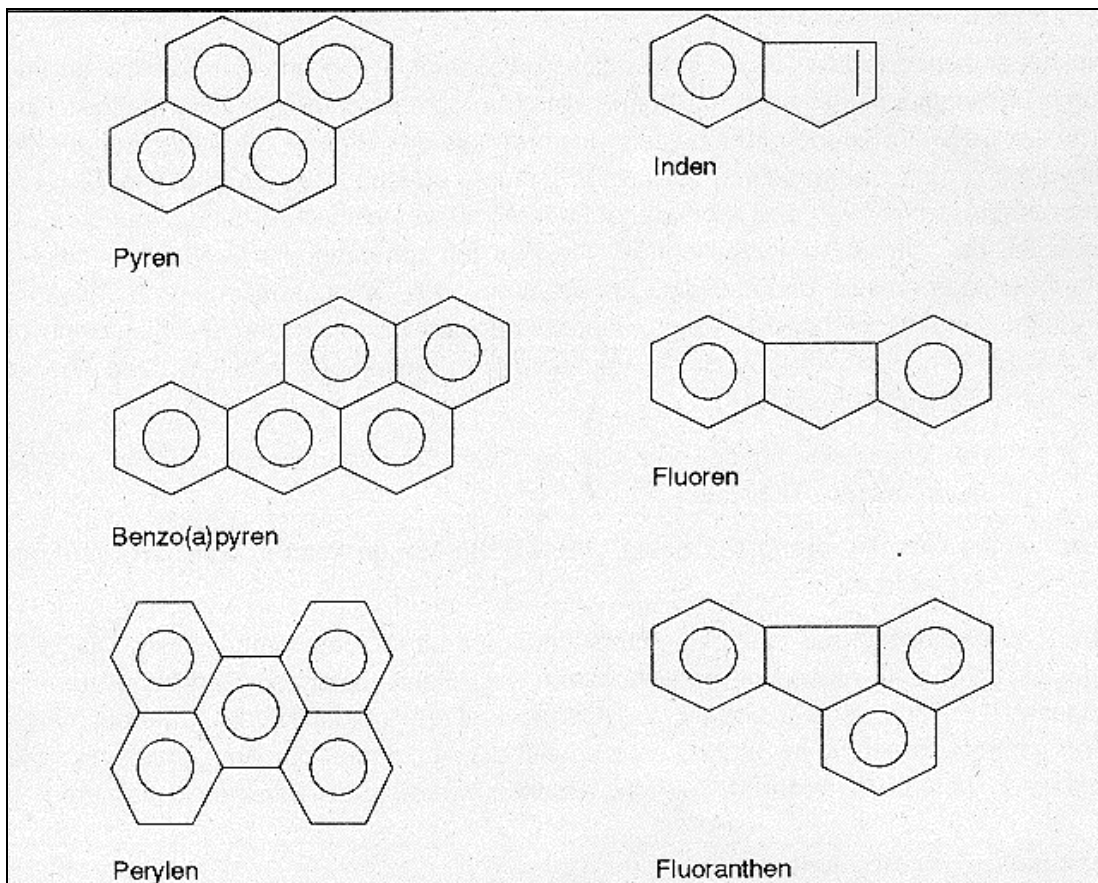
5.3.5.2 Grundmuster des Abbaus

Aerob: Die einzelnen Ringe der PAK werden nacheinander abgebaut. Dabei wird jeder Ring z.B. von *Pseudomonas* sp. als erstes unter Verbrauch von Sauerstoff wie Benzol zu einer Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen (Dihydrodiol) oxidiert. Danach kann der Ring nach dem gleichen Grundmuster wie in Abb. 5.2-2 gezeigt unter Bildung einer Säure gespalten und in kleinere, verwertbare Stücke zerlegt werden. Wenn er abgebaut ist, wird der nächste Ring angegriffen. Der letzte Ring wird über Salicylsäure und Brenzkatechin als Zwischenstufen metabolisiert (Abb. 5.2-3).

Der Abbau kann aber auch auf der Stufe von teiloxidierten (Transformations-) Produkten stehen

bleiben. Insgesamt sind die Kenntnisse der Transformations- und Teilabbauprodukte, die Wege ihrer Bildung und ihrer toxikologischen Un- oder Bedenklichkeit noch sehr gering, da die Gruppe der PAK groß und die Zahl der möglichen Verbindungen hoch ist.

Anaerob, anaerob mit Nitrat: Für den anaeroben Abbau und den Abbau unter denitrifizierenden Bedingungen gilt prinzipiell: anaerobe Transformationen der PAK sind ohne praktische Bedeutung. Der Abbau von Naphthalin unter denitrifizierenden Bedingungen wurde nachgewiesen, wobei die Abnahme der Ausgangssubstanz einziges Kriterium war. Daher ist nicht klar, ob das Molekül nur verändert oder ob es - zumindest teilweise - mineralisiert wurde.

**Abb. 5.3-1: Wichtige polycyclische Aromaten (PAK) -1****Abb. 5.3-1: Wichtige polycyclische Aromaten (PAK) -2**

5.3.5.3 Praktische Aspekte des aeroben Abbaus

Das erklärte Ziel der biologischen Sanierung ist der vollständige Abbau der Kontaminanten, die Mineralisation. Unter diesem Gesichtspunkt ist der Einsatz biologischer Verfahren nur da sinnvoll, wo die Metabolisierung zu CO₂ zu erwarten ist. Die PAK sind eine Stoffklasse mit Verbindungen, die mit wenigen Ausnahmen praktisch wasserunlöslich und allein dadurch schwer abbaubar sind (vergl. Kap. 3.3). Daraus und aus dem Aufbau der PAK -Moleküle mit zunehmender Zahl von kondensierten Benzolringen ergeben sich für die Praxis zwei grundsätzliche Probleme, die eng miteinander verknüpft sind.

- Das erste Problem bilden die Fragen: wie weit können die einzelnen PAK abgebaut werden und was sind die jeweiligen Endstufen bei zunehmender Zahl der Ringe.
- Das zweite Problem ergibt sich aus der mit der Molekülgröße zunehmenden Wasserunlöslichkeit, und es stellen sich die Fragen: in welchen Konzentrationsbereichen können die PAK den Mikroorganismen zur Verfügung stehen bzw. durch Lösungsvermittler verfügbar gemacht werden, und welche Zeiträume sind nötig, um PAK-Schäden durch den Einsatz biologischer Verfahren zu sanieren.

Methodische Aspekte

Der Versuch, die erste Frage zu beantworten, stößt schon in Modellversuchen mit Reinsubstanzen schnell auf methodische Grenzen. Bei ausreichender Wasserlöslichkeit der PAK läßt sich die Mineralisierungsrate als CO₂ messen und Transformations- und Teilabbauprodukte können in analytisch faßbarer Zahl und Konzentration gebildet werden.

Die höher kondensierten PAK sind praktisch wasserunlöslich und ihre Löslichkeit kann durch Lösungsvermittler auch nur begrenzt, d.h. proportional ihrer Wasser(un)löslichkeit, erhöht werden. Ihr Grundgerüst besteht aus mehr als drei Ringen, die nacheinander über Dihydrodiole und Carbonsäuren als Zwischenstufen abgebaut werden müssen, bis sie in den gemeinsamen Weg des Aromatenabbaus (Brenzkatechin, Abb. 5.2-2) münden. Das bedeutet, daß der vollständige Abbau eines PAK mit zunehmender Größe des Moleküls immer langsamer wird, und daß die Zahl der möglichen Transformations- und Teilabbauprodukte dementsprechend ansteigt. Gleichzeitig verringert sich der Energiegewinn pro abzubauenem Benzolring durch die Vernetzung im Molekül (Abb. 5.3-1). Das Ausmaß der Metabolisierung dieser PAK:

- die Quantifizierung des Verhältnisses von Transformationsprodukten: Teilabbauprodukten: CO₂ und
- die Quantifizierung (Effizienz), d.h. welche Menge kann in welcher Zeit umgesetzt werden

ist nur in methodisch aufwendigen Untersuchungen mit radioaktiv markierten (¹⁴C-) PAK - die erhältlich sein müssen - möglich. Wenn statt Reinsubstanzen Gemische aus PAK eingesetzt werden, ist die Grenze für aussagekräftige, durchführbare Untersuchungen sehr schnell überschritten. Daher werden meist die Abnahmen der Ausgangssubstanzen gemessen, um mit vertretbarem Zeit- und Arbeitsaufwand zu Ergebnissen zu kommen.

Praktische Abbaubarkeit

In einer Laborsimulation des Landfarming wurde der Verbleib von PAK-haltigem Ölschlamm untersucht. Der Schlamm enthielt, neben anderen Kohlenwasserstoffen, 1,2% PAK mit 3-6

Ringen. Während der 3,5-jährigen Versuchszeit wurde neun mal Ölschlamm in den Versuchsboden gegeben, so daß insgesamt 3,5 g PAK in 1 kg Boden eingebracht wurden. Bei Versuchsende enthielt der Boden 1,4% der 3-, 47% der 4-, 79% der 5- und 79% der zugegebenen 6-Ring-PAK. Die Einzelstoffanalysen der 16 Substanzen zeigen in der Gruppe der PAK mit 4 Ringen die größten Unterschiede in der Abnahme der einzelnen Komponenten. Im sterilen Kontrollversuch hatten die PAK um rund die Hälfte abgenommen, während die übrigen KW keine Verluste aufwiesen. Das bedeutet, daß die Abnahmen der PAK in dieser Untersuchung von Bossert et al. (1984) bei 20°C im Dunkeln zu 50% auf die Aktivitäten der Mikroorganismen zurückzuführen sind und zu 50% auf undefinierte abiotische Mechanismen. Die Frage, welcher der beiden Prozesse bei welcher Molekülgröße überwiegt, wurde nicht geprüft. Nichtbiologische Verluste der PAK können drei Ursachen haben:

- Verdampfen, wobei die Flüchtigkeit mit steigender Molekülgröße abnimmt,
- Adsorption, wobei die Sorbierbarkeit mit steigender Molekülgröße zunimmt,
- (Auto)- Oxidation und Inkorporation in die Huminstofffraktionen des Bodens.

Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit der PAK haben gezeigt, daß die Umsetzungen der Stoffe durch die Wasserlöslichkeiten und die Molekülgrößen limitiert werden. Davon unabhängig verschlechtert die Anwesenheit von Methylgruppen die Abbaubarkeit.

- Naphthalin kann von Mikroorganismen als einzige Kohlenstoff und Energiequelle genutzt und mineralisiert werden. Schon bei Anthracen und Phenanthren können die geringen Wasserlöslichkeiten den Abbau limitieren.
- PAK mit mehr als 4 Ringen können anscheinend - wenn überhaupt - nur noch cometabolisch, d.h. in Anwesenheit zusätzlicher organischer Nährstoffe, die das Wachstum ermöglichen, angegriffen werden.
- PAK mit mehr als 5 Ringen werden nach bisheriger Kenntnis nicht mehr angegriffen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die PAK als Stoffgruppe nicht zu den Wunschkandidaten für eine biologische Sanierung gezählt werden können, denn am unproblematischsten ist nach heutigem Wissen die Eliminierung der toxikologisch unbedenklicheren, niedermolekularen Stoffe. Die Frage nach den Grenzen für einen vollständigen Abbau lassen sich noch nicht sicher abstecken. Schon bei Anthracen und Phenanthren wurde beides, Mineralisierung und Teilabbau, beobachtet. Aufgrund der bestehenden Unsicherheiten sind verstärkte, praxisbezogene Basisuntersuchungen nötig, um ein realistisches Bild der Möglichkeiten bei der biologischen Sanierung von Schadensfällen mit PAK zu erhalten.

5.3.5.4 Sanierungspraxis

Die Fähigkeit, PAK zu metabolisieren wurde bei Bakterien und Pilzen nachgewiesen. Innerhalb der Pilze sind Weiß- und Rotfäulepilze auf den Abbau des Biopolymers Lignin spezialisiert. Vertreter dieser Gruppen können auch verschiedene PAK und andere Problemstoffe wie Chloraromaten angreifen, wie mehrere Veröffentlichungen zeigen.

Die Einsatzmöglichkeiten von Weißfäulepilzen bei der on-/off-site Sanierung werden geprüft. In England wurde ein Gaswerksgelände durch Zugabe von Tensiden und PAK-abbauenden Mikroorganismen on-site saniert. Die veröffentlichten Abnahmen der Ausgangssubstanzen in den Versuchsfeldern belegen fast zu klar die Beschleunigung des Abbaus durch die Zugabe der Agentien. Die Behandlung von PAK-kontaminierten Böden in Mieten- und Rotteverfahren

ren wird versucht. Die Möglichkeit der Verbesserung des Abbaus von PAK in-situ durch Zugabe von Methanol als Lösungsvermittler wurde geprüft. Der Ansatz erwies sich als nicht praktikabel.

5.4 Leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW)

5.4.1 Bedeutung

Aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften als Lösungsmittel für organische Stoffe haben leichtflüchtige LCKW weltweit eine vielfältige Anwendung und eine dementsprechende Verbreitung gefunden. Insbesondere bei der Reinigung von Textilien, der Metallentfettung und als Lösungs- und Extraktionsmittel in verschiedenen Bereichen werden LCKW eingesetzt. Für die Bundesrepublik Deutschland wurde für 1984 ein Verbrauch der wichtigsten LCKW (Dichlormethan, Trichlormethan, 1,1,1-Trichlorethan, Trichlorethen und Tetrachlorethen) von ca. 260 000 t angegeben.

LCKW stellen ein hohes Belastungsrisiko für die Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft dar. Der Hauptanteil der eingesetzten LCKW tritt dabei in die Atmosphäre über. Auch zahlreiche Verunreinigungen des Grundwassers und Bodens mit LCKW sind in den letzten Jahren bekannt geworden.

5.4.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Kontaminationen von LCKW im Untergrund stellen ein besonderes Gefährdungspotential dar, da diese Stoffe z.T. biologisch kaum abgebaut und aufgrund ihrer vergleichsweise guten Löslichkeit im Grundwasserleiter weiträumig transportiert werden können. Im Gegensatz zu Mineralölkohlenwasserstoffen weisen LCKW eine höhere Dichte als Wasser auf und können daher den Untergrund in vertikaler Richtung bis zur Grundwassersohle durchdringen. In Abhängigkeit von der Durchlässigkeit des Untergrundes, insbesondere des Grundwasserleiters, erfolgt die Ausbreitung der LCKW in der Regel relativ langsam, was jedoch nicht ausschließt, daß sich derartige Verunreinigungen im Untergrund über weitere Entfernungen bewegen und auch beträchtliche flächenhafte Ausdehnung erfahren können. Für die Trinkwasserversorgung der Bundesrepublik Deutschland, die sich zu 70% auf Grundwasservorkommen stützt, besteht daher ein besonderes Gefährdungspotential.

5.4.3 Probenahme und Analytik

Aufgrund der hohen Flüchtigkeit und der relativ guten Adsorbierbarkeit der LCKW an Kunststoffen sind bei der Probenahme besondere Maßnahmen zu ergreifen. Bei der Entnahme von Oberflächen- oder Abwasserproben sind die Glasflaschen am einfachsten durch Untertauchen vollständig zu füllen. Auf die randvolle Flasche wird der Glasschliffstopfen so aufgebracht, daß ein Luftpolster auf jeden Fall vermieden wird. Bei der Probenahme aus Pegeln, Brunnen oder generell beim Einsatz von Pumpen sollte die Verwendung von Kunststoffschläuchen und -behältern vermieden werden. Besondere Sorgfalt im Hinblick auf Ausgasverluste muß man beim Anfertigen von Misch- bzw. Sammelproben walten lassen.

Für die Entnahme von Wasserproben werden i.d.R. 250 ml Glasflaschen verwendet. Diese sollten vor dem Einsatz mit dem entsprechenden Extraktionsmittel (z.B. n-Pentan) gespült und dann mindestens 1 h bei 150°C ausgeheizt werden. Um Verluste durch Transport und Lagerung zu vermeiden, sollten die Proben selbst innerhalb weniger Tage aufgearbeitet werden.

Für die Probenaufarbeitung kommt neben der flüssig/flüssig-Extraktion auch die gut automatisierbare Headspacetechnik zum Einsatz, die gleichwertige Ergebnisse liefert. Die quantitative Bestimmung erfolgt in beiden Fällen mittels Gaschromatographie und ECD bzw. FID-Detektor. Für beide Analyseverfahren liegen inzwischen ausgearbeitete DIN-Normen vor. Da die Abtrennung von Feststoffen i.d.R. mit Verlusten an leichtflüchtigen Substanzen verbunden ist, sollten Proben mit Trübstoffen generell extrahiert werden, um adsorbierte Anteile mit zu erfassen.

Die Untersuchung von Bodenproben auf LCKW spielt in der Praxis eine untergeordnete Rolle, da die Gehalte i.d.R. niedrig sind und die Ausbreitung einer Kontamination besser über die Entnahme von Wasserproben zu erkunden ist. Bodenproben, die auf LCKW zu analysieren sind, werden entweder mit einem geeigneten Lösungsmittel extrahiert (nur bei relativ trockenen Bodenproben) oder aufgeschlämmt. Die analytische Bestimmung erfolgt dann analog zu den Wasserproben.

LCKW-Gehalte in der ungesättigten Bodenzone lassen sich durch Bodenluftuntersuchungen erfassen. Hierbei wird die Bodenluft in einer Glasampulle aufgefangen und dicht verschlossen. Die gefüllten Ampullen werden dann automatisch bei der Analyse geöffnet und die LCKW-Gehalte gaschromatographisch bestimmt. Die Ergebnisse solcher Bodenluft-Analysen streuen in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Untergrundes und der Entnahmetiefe u.U. erheblich, so daß eindeutige Angaben zur Verschmutzungssituation äußerst schwierig sind. Daneben ist generell eine größere Anzahl derartiger Bodenluft-Analysen schon für erste Abschätzungen notwendig.

Da die sach- und fachgerechte Entnahme von Grundwasserproben sowie die analytische Bestimmung der LCKW prinzipiell einfach durchführbar sind, wird empfohlen, die Erkundung und laufende Überwachung von LCKW-Kontaminationen über Grundwasseranalysen durchzuführen. Zahlreiche LCKW-Schadensfälle haben dieses Konzept bestätigt.

5.4.4 Toxikologie

LCKW haben in Folge ihres hohen Fettlösevermögens - wie die anderen organischen Lösungsmittel - folgende Wirkungen auf den Menschen: Sie entfetten die äußere Haut und reizen die Schleimhäute. Sie werden leicht resorbiert und wirken in hohen Konzentrationen auf das Zentralnervensystem. Langfristig können LCKW Leber- und Nierenschäden bewirken. LCKW mit gleicher Zahl von Halogenatomen können sich, abhängig von der Stellung der Atome, stark in der Intensität ihrer Wirkung unterscheiden. Die Chlor- bzw. Haloethene nehmen dadurch, daß sie von den Zellen in die reaktiven Epoxide umgewandelt werden, eine Sonderstellung ein. Bei einigen LCKW besteht begründeter Verdacht auf Karzinogenität. Vinylchlorid, 1,1-Dichlorethen und 1,3-Dichlorpropen sind eindeutig karzinogen.

LCKW wirken abhängig von der Konzentration toxisch auf Mikroorganismen. Der Herd eines LCKW-Schadens kann fast bakterienfrei sein, während aus schwächer belasteten Randbereichen LCKW-abbauende Bakterien isoliert werden können. In Laboruntersuchungen wurden LCKW-abbauende Bakterien durch höhere Konzentrationen gehemmt: für TCE und TCA wurden Werte im Bereich von $10^2 \mu\text{mol/l}$ (10^1mg/l) gefunden. 1,2-DCA und DCM wirken dagegen in einem Konzentrationsbereich von 10mmol/l noch nicht inhibitorisch. Im Einzelfall ist der Wert der Hemmkonzentration von der Art der Bakterien und der Art der LCKW abhängig. Daher müssen die Grenzen individuell bestimmt werden.

5.4.5 Mikrobieller Abbau

5.4.5.1 Stoffe

Haupt-Grundwasserkontaminanten sind Perchlorethen und Tetrachlorethen mit ihren Teilbauprodukten, 1,2-Dichlorethen und Vinylchlorid sowie 1,1,1 -Trichlorethan und Dichlormethan. Auf die biologische Abbaubarkeit der Stoffe (Tab. 5.4-1) wird in den folgenden Kapiteln eingegangen. Dabei ist zu beachten, daß gerade bei den LCKW das Wort Abbau meist nur eine Abnahme der Ausgangssubstanz bedeutet, die auf teilweise Dechlorierung zurückzuführen ist.

Tab. 5.4-1 LCKW, deren (Teil-)Abbau nachgewiesen wurde

Stoffname	Abkürzung	Molmasse [g/mol]
Chlorethene (C = C)		
Tetra(Per-)chlorethen	PCE	166
Trichlorethylen	TCE	131
cis-1,2-Dichlorethen	CIS	97
trans-1,2- Dichlorethen	TRANS	97
Vinylidenchlorid	VDC	97
Vinylchlorid	VC	63
(Ethen)	(ETH)	(28)
Chlorethane (C-C)		
1,1,1-Trichlorethan	1,1,1 - TCA	133
1,1-Dichlorethan	1,1 - DCA	99
1,2-Dichlorethan	1,2 - DCA	99
Monochlorethan	CA	65
Chlormethane (C)		
Tetrachlorkohlenstoff (Tetrachlormethan)	TC	154
Chloroform (Trichlormethan)	CF	119
Dichlormethan	DCM	85
Monochlormethan	CM	51

Lange Zeit hielt man einen großen Teil der LCKW für nicht abbaubar. Ab 1983 wurde jedoch in einer zunehmenden Zahl von Arbeiten für die in Tab. 5.4-1 aufgelisteten Stoffe ein biologischer Teilabbau oder ein vollständiger Abbau zu CO₂ und CH₄ nachgewiesen. Auf einen biologischen Teilabbau bei Schadensfällen mit LCKW ("Selbstreinigung") weisen die Ergebnisse verschiedener langjähriger Erkundungen hin. Die Untersuchungen der letzten Jahre haben gemeinsame Prinzipien des Abbaus gezeigt.

5.4.5.2 Grundmuster des Abbaus

Der mikrobielle Abbau der Chlorethene, -ethane und -methane ist an gemeinsame Rand- bzw. Milieubedingungen geknüpft. Welche Bedingungen gegeben sein müssen, hängt von der Zahl der Chloratome ab (Tab. 5.4-2). Die Art des Stoffes ist nur beim aeroben Abbau von Bedeutung. Hier werden die Chlorethene zu Epoxiden oxidiert, was bei den Chlorethanen und -methanen nicht möglich ist (Tab. 5.4-3).

Tab.5.4-2: Erforderliche Randbedingungen für den Abbau von LCKW; + positiv; - negativ

Zahl der Chlor Atome	4	3	2	1
Randbedingung 1: Sauerstoff				
Abbau anaerob	+++	++	(+)	(+)
Abbau aerob	--	+ (+)	+++	+++
Randbedingungen 2: organische Nährstoffe (Cosubstrate)				
nur mit Cosubstrat	+	+	(+)	(+)
ohne Cosubstrat, LCKW ist C+E-Quelle Energie-Quelle Kohlenstoff + Energie- Quelle	--	--	+	+

1. **Die hochchlorierten LCKW** wie PCE und TC werden nur anaerob angegriffen (Tab. 5.4-2). Der Abbau beginnt mit einer Abspaltung der Chloratome unter Bildung von Salzsäure (Tab. 5.4-3: 1 a, Abb. 5.4-1 bis 5.4-3). Dabei benötigen die Mikroorganismen organische Nährstoffe, Cosubstrate. Die Konzentration der Cosubstrate hat einen wesentlichen Einfluß auf die Geschwindigkeit des Abbaus. Für eine wirkungsvolle Dechlorierung sind hohe Cosubstratkonzentrationen erforderlich.
2. **Die höher chlorierten LCKW** wie z.B. TCE nehmen eine Zwischenstellung ein: Sie werden anaerob effizient, aber langsamer dechloriert als die Ausgangsstoffe. Aerob können sie wie die niedrig chlorierten LCKW oxidativ abgebaut werden (Tab. 5.4-3, 5.4-3a, 5.4-3b), aber auch hier verläuft ihr Abbau langsamer. Denn die Geschwindigkeit des aeroben Abbaus steigt mit abnehmender Zahl der Chloratome.
3. **Die niedrig chlorierten LCKW** werden aerob besser abgebaut als anaerob und Stoffe wie z.B. DCM, DCAs können von Bakterien als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden (Tab. 5.4-2). Das gilt für beide Wege, die hydrolytische und die oxidative Dechlorierung (Tab. 5.4-2, 5.4-3).

Sauerstoff	Cosubstrat	Abbaumechanismus	Beispiele
1. Dechlorierung mit H₂ :			
a) nur anaerob	nur mit organ. Nährst.	reduktive Dechlorierung $\begin{array}{c} \\ -C-Cl \\ \end{array} \xrightarrow{+H_2} \begin{array}{c} \\ -C-H \\ \end{array} + HCl$	PCE, TCA, TC (s. Abb.)
b) nur anaerob	nur mit organ. Nährst.	$\begin{array}{c} Cl & Cl \\ & \\ -C & -C- \\ & \end{array} \xrightarrow{+H_2} \begin{array}{c} & \\ -C & =C- \\ & \end{array} + 2 HCl$	Hexachlor-ethan → PCE
2. Dechlorierung mit H₂O:			
anaerob und aerob	mit und ohne	hydrolytische Dechlorierung $\begin{array}{c} \\ -C-Cl \\ \end{array} \xrightarrow{+H_2O} \begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array} + HCl$ (weiter: Oxidation des Alkohols zur Säure und s.o. Dechlorierung)	TC (s. Abb.) DCA, Chlor-ethanol
3. Dechlorierung mit O₂ :			
a) nur aerob	Substrate bzw. Co-substrate	oxidative Dechlorierung $\begin{array}{c} \\ -C-H \\ \\ Cl \end{array} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \\ Cl \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \\ -C=O \\ \end{array} + HCl$	C-C; C (z.B. DCM)
b) nur aerob	wie a)	$\begin{array}{c} & \\ -C & =C \\ & \end{array} + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow \begin{array}{c} \diagup & O & \diagdown \\ & & \\ -C & - & C- \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} \\ -C-COOH \\ \end{array}$ (nach spontanem Zerfall des Epoxids in Säuren HCl-Abspaltung)	C=C (z.B. TCE)
<p>Substrate: Methan, Methanol, Erdgas u.a. Aliphate für die Anreicherung von methylotrophen Mikroorganismen. LCKW Oxidation durch Monooxygenasen, z.B. Methanmonooxygenase.</p> <p>Aromaten (Phenol, Toluol) als Induktoren. Nachgewiesen wurde die LCKW Oxydation durch Toluoldioxygenase.</p> <p>NH₄ als Induktor. Nachgewiesen wurde die LCKW Oxidation durch ein autotrophes Bakterium mit dem Enzym Ammoniummonooxygenase.</p>			

Tab. 5.4-3: Wege des mikrobiellen LCKW-Abbaus

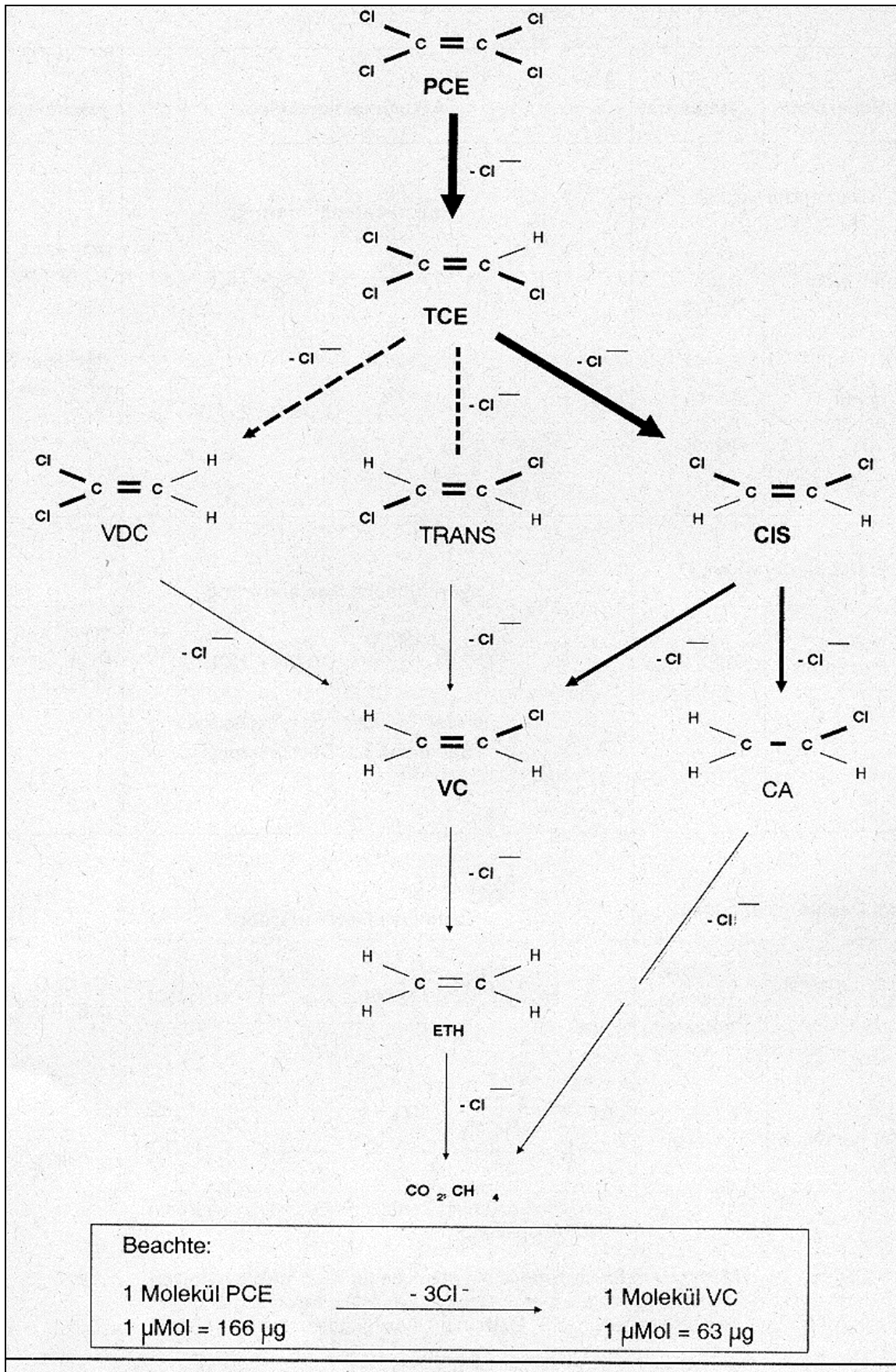


Abb. 5.4-1: Anaerober Abbau von PCE, Hauptweg reduktive Dechlorierung PCE --> TCE --> CIS --> VC; --> biologisch; --- wahrscheinlich nur abiotisch (nach VOGEL & Mc CARTY 1985)

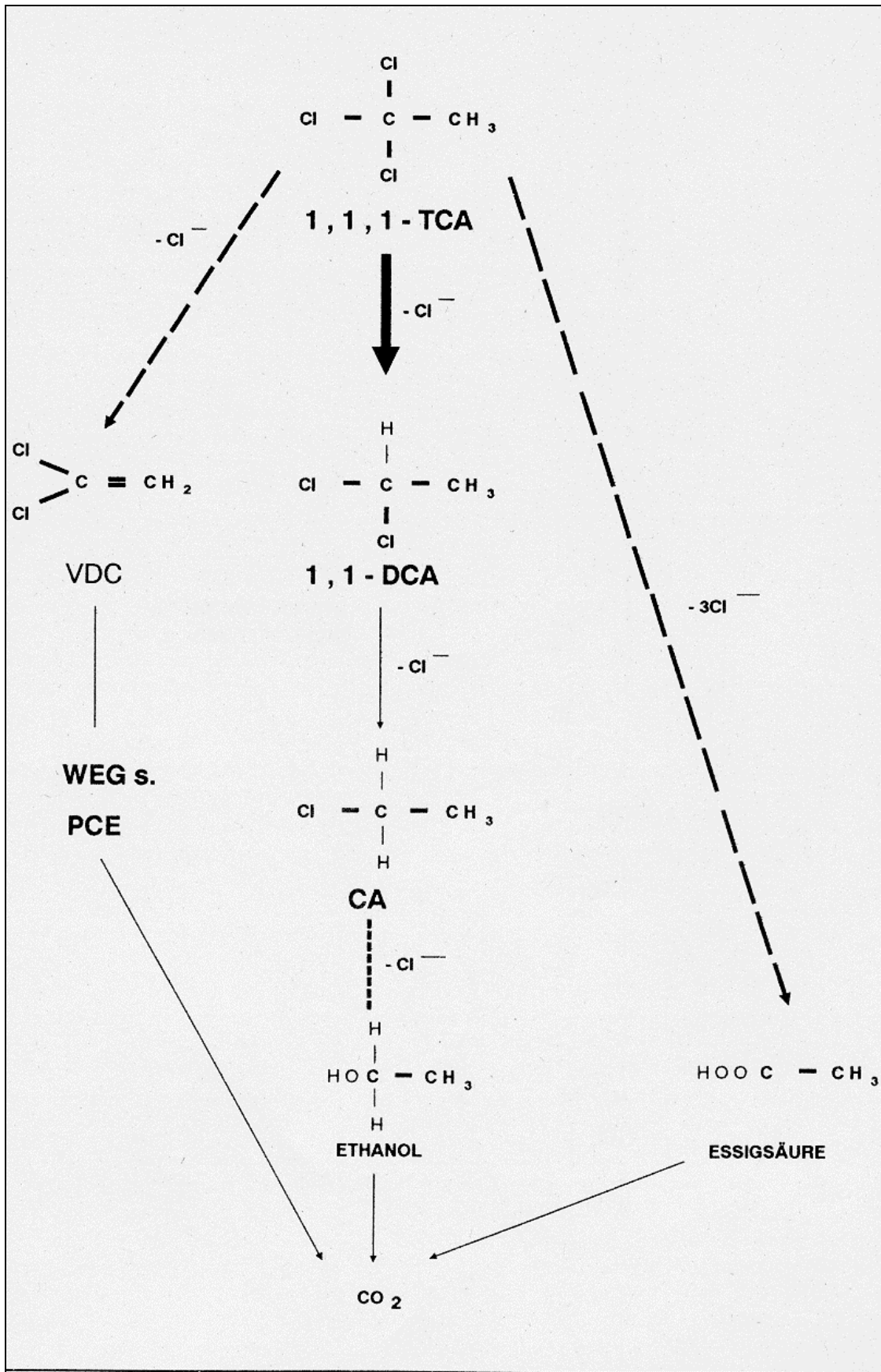


Abb. 5.4-2: Anaerober Abbau von 1,1,1 -TCA, Wechselwirkung zwischen biologischem Abbau (reduktive Dechlorierung) und abiotischen Transformationen; -->biologisch; --- abiotisch (nach VOGEL & Mc CARTY 1985)

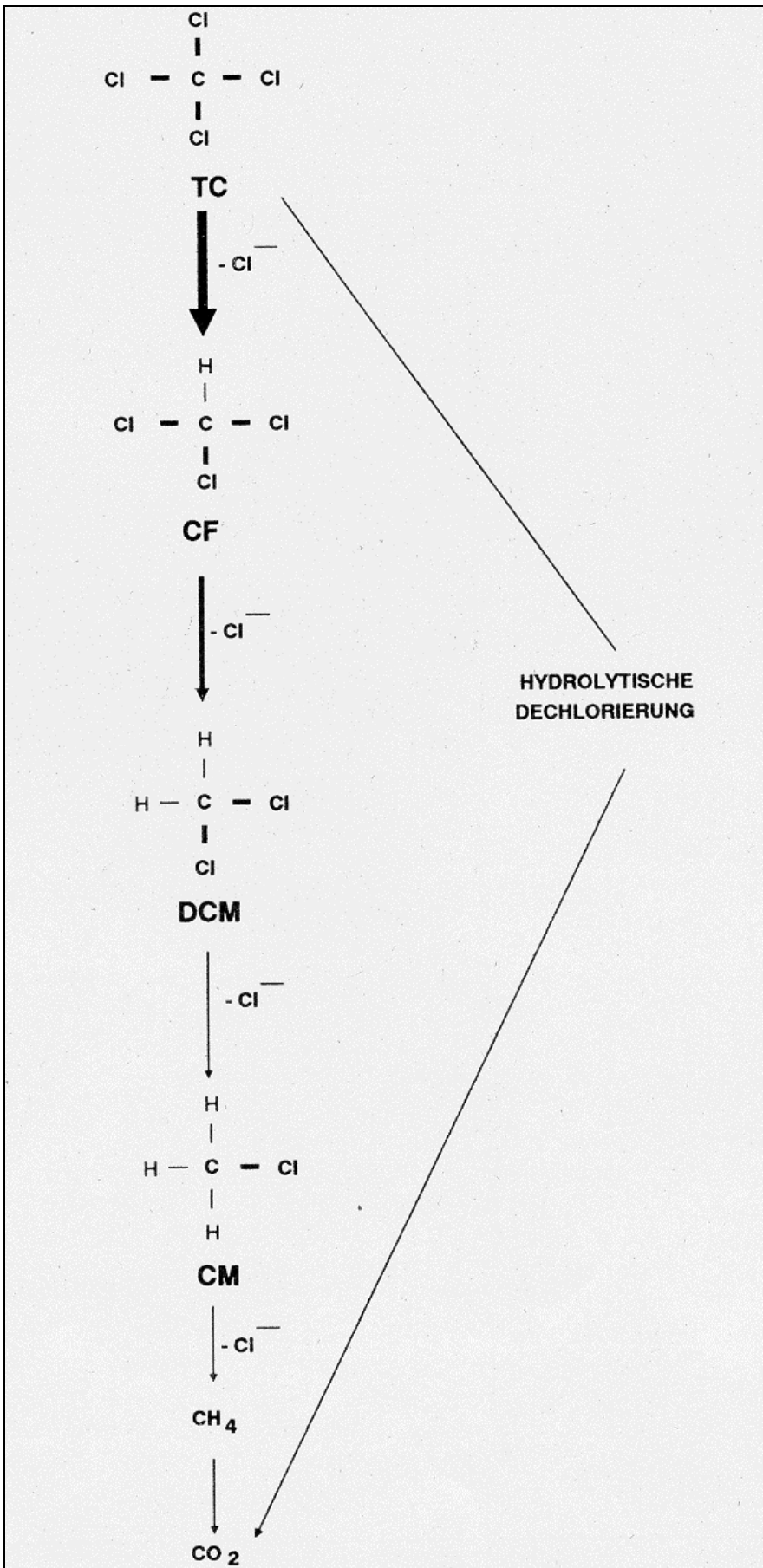


Abb. 5.4-3 Anaerober Abbau von TC durch reduktive und hydrolytische Dechlorierung

Enzyme	Monoxygenasen (methylothrophe Bakterien)	Toluoldioxygenase (aromatenabbauende Bakterien)	Ammoniummonoxygenase (Nitrosomonas europaea)
<u>C=C</u>	PCE neg. TCE CIS, TRANS, VDC VC*	PCE neg. TCE CIS VC neg.	PCE neg. TCE CIS, TRANS VC
<u>C-C</u>	1, 1, 1 - TCA 1, 1 - und 1, 2 - DCA		1, 1, 1 - und 1,1,2 - TCA
<u>C</u>	TC neg. CF DCM*		TC NEG. CF DCM
* LCKW als Wachstumssubstrat: VC ein Bakterien-Stamm, DCM mehr als 10 Bakterien-Stämme			

Tab. 5.4-4: Oxidativer LCKW-Abbau

Aerob: Bei der **oxidativen Dechlorierung** wird der Abbau mit einer enzymatischen Oxidation der LCKW durch Oxygenasen eingeleitet. Chlorethene werden dabei zu Epoxiden oxidiert, die spontan zerfallen (Tab. 5.4-3, 5.4-3b). Die bei der Oxidation gebildeten Alkohole und Säuren werden weiter abgebaut und weitgehend mineralisiert.

Am bekanntesten ist der aerobe Abbau durch **methylothrophe Bakterien**. Die Bakterien, die mit Methan, Erdgas und anderen C₁ - und C₂-Substanzen angereichert werden können, besitzen Monoxygenasen, die auch den Abbau von halogenierten Kohlenwasserstoffen katalysieren.

Eine weitere Möglichkeit ist die **Kopplung von Aromaten- und LCKW-Abbau**: 1987 gab es die ersten sicheren Hinweise auf eine Beziehung zwischen Phenol- und TCE-Abbau. Inzwischen wurde nachgewiesen, daß ein Enzym des Aromatenabbaus, Toluoldioxygenase, auch die Oxidation von LCKW katalysieren kann. Bisher konnten durch Kultur mit Phenol, Toluol, o- und m-Kresol LCKW abbauende Mikroorganismen angereichert werden. Für eine Abschätzung der Bedeutung dieser Befunde für die Praxis bei Mischkontaminationen mit Aromaten und LCKW liegen zu wenige Untersuchungen vor. Schließlich wurde 1989 auch eine Beziehung zwischen Ammoniumoxidation und LCKW-Oxidation gefunden (Tab. 5.4-3 und 5.4-4).

5.4.5.3 Praktische Aspekte

Innerhalb der niedrig chlorierten LCKW sind in der BRD keine dauerhaften 1,2-DCA-Schäden bekannt, und bei DCM wurden signifikante Abnahmen beobachtet. Bei der Erkundung von älteren Chlorethen-Schäden wurden in Grundwasserleitern Teilabbauprodukte der hochchlorierten LCKW - PCE und TCE - gefunden, wie z.B. CIS und VC.

Anaerob- hochchlorierte LCKW: Laboruntersuchungen geben zwei Erklärungsmöglichkeiten für die "Selbstreinigung" in anaeroben Schadensbereichen. In einer relativ großen Zahl von Laboruntersuchungen wurde der Abbau von PCE, TCE und anderen hochchlorierten LCKW unter methanogenen Bedingungen gefunden, und es wird angenommen, daß strikt anaerobe, keinen Sauerstoff tolerierende Mikroorganismen für die Dechlorierung verantwortlich sind. Die Geschwindigkeit der Umsetzungen nimmt mit zunehmendem Grad der Dechlorierung schnell ab, wie die Dicke der Pfeile in Abb. 5.4-1 bis 5.4-3, zeigt. Daher ist bei der anaeroben Transformation immer mit einer Akkumulation von niedriger chlorierten Teilabbauprodukten zu rechnen, die aus umwelthygienischen Gründen unerwünscht sind.

Methanogene Bedingungen heißt, daß das Milieu so stark zu reduzieren ist, daß Bakterien organische Säuren zu Methan reduzieren können. Diese Bedingungen können in Schadensfällen mit starker organischer Belastung wie z.B. bei Tierkörperbeseitigungsanstalten gegeben sein und würden den Teilabbau der LCKW erklären. Die Frage, unter welchen Bedingungen eine biologische Transformation in vergleichsweise schwach belastete, nicht methanogene Bereichen wie z.B. in Grundwasserleitern möglich ist, ist offen. Die Ergebnisse von 1989 und 1990 veröffentlichten Arbeiten, die im Rahmen von Voruntersuchungen zur biologischen Sanierung von LCKW - Schadensfällen durchgeführt wurden, geben eine mögliche Erklärung.

Die Untersuchungen zeigen, daß auch aerobe und fakultativ anaerobe Bakterien im anaeroben Abbau der LCKW beteiligt sein können. Der gefundene Prozeß verläuft zweistufig: In einem aeroben Milieu zehren die Grundwasserbakterien während des Wachstums mit organischen Nährstoffen Sauerstoff. In dieser Zeit werden PCE und TC nicht angegriffen. Erst wenn das Milieu anaerob geworden ist, werden die LCKW dechloriert. Die Frage, welche organische Mindestbelastung erforderlich ist, für die Schaffung eines ausreichend anaeroben Milieus, ist offen.

Beim anaeroben Abbau haben die Cosubstrate eine dreifache Funktion, die jede organische Substanz, die gut abbaubar ist, erfüllen kann:

- sie ermöglichen eine Vermehrung der benötigten Mikroorganismen.

- Sie halten das Milieu bei ausreichender Konzentration anaerob.
- Sie liefern die Elektronen (H₂), die für die reduktive Dechlorierung der LCKW benötigt werden.

Aerob - niedrig chlorierte LCKW: Die niedriger chlorierten LCKW werden aerob leichter abgebaut als anaerob. Die Gefahr der Akkumulation von unerwünschten Teilabbauprodukten ist gering, und die LCKW werden in Produkte überführt, die als Wachstumssubstrate mineralisiert werden können. Die Abbaugeschwindigkeiten steigen mit abnehmender Zahl der Chloratome: ein Beispiel ist Vinylchlorid, das aerob bedeutend schneller abgebaut wird als TCE. Der aerobe Abbau kann, aber muß nicht immer an das Vorhandensein von Cosubstraten gebunden sein. DCM z.B. kann als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden, was wahrscheinlich die Ursache der "Selbstreinigung" ist.

5.4.5.4 Sanierungspraxis

Auf Grund ihrer hohen Flüchtigkeit und in hohen Konzentrationen toxischen Wirkung auf Mikroorganismen sind die LCKW für eine nichtbiologische Abreicherung wie Bodenluftabsaugung oder Strippen prädestiniert. In Konzentrationsbereichen unterhalb der toxischen Schwellenwerte kann eine biologische Sanierung möglicherweise sinnvoller sein, da, bzw. wenn der mikrobielle Abbau eine Dekontamination - mit CO₂ und Cl⁻ als Endprodukten bewirkt.

Die biologische Sanierung von LCKW-Schäden ist Neuland, auf dem noch verstärkte Entwicklungsarbeit zu leisten ist, auch wenn die Biologie in der Praxis vereinzelt schon "erfolgreich" eingesetzt wurde. Die Verfahren stellen relativ hohe Anforderungen an die mikrobiologische Seite der Prozeßplanung, -optimierung und -steuerung. Das gleiche gilt für die verfahrenstechnische Umsetzung, insbesondere aufgrund der Leichtflüchtigkeit der Stoffe und der fallweisen Notwendigkeit einer Dosierung von organischen Nährstoffen, die speziell in-situ problematisch ist. Die Möglichkeiten und Limitierungen des mikrobiellen Abbaus sind für die einzelnen LCKW in Übersichten (Kap. 5.4.5.3) zusammengestellt.

Die Möglichkeiten für eine biologische Sanierung von LCKW-Schäden ergeben sich zwangsläufig aus dem Abbauverhalten der LCKW (Tab. 5.4-2 und Übersichten). Die **hochchlorierten LCKW** können nur anaerob unter Beschleunigung durch Cosubstratzufuhr mit einer nachgeschalteten aeroben Behandlung in unbedenkliche Stoffe umgewandelt bzw. mineralisiert werden. Bei den **mittelchlorierten LCKW** muß geprüft werden, ob eine anaerobe oder eine aerobe Elimination erfolversprechender ist. Für die Behandlung von **niedrigchlorierten LCKW** mit ein oder zwei Chloratomen sollten nur aerobe Verfahren eingesetzt werden.

Der aerobe Abbau der LCKW kann durch verschiedene Oxigenasen eingeleitet werden (Tab. 5.4-4). Der so katalysierte Abbau hat den Vorteil, daß die Mikroorganismen nicht an die LCKW adaptiert werden müssen. Das Vorhandensein der drei Gruppen von Substraten (Tab. 5.4-3) reicht aus für die Anreicherung von Mikroorganismen, die LCKW (Tab. 5.4-4) oxidieren können. Daher muß im Einzelfall in sorgfältigen Voruntersuchungen geprüft werden, welcher mögliche Weg durch Wahl des Substrates eingeschlagen werden kann, oder ob eine Zugabe von organischen Substanzen unnötig ist. Wenn ein aerobes Milieu geschaffen werden

muß, kann der Einsatz von Ozon möglicherweise von Vorteil sein, da die LCKW teiloxydiert und damit besser biologisch abbaubar werden können.

Die Stimulation des aeroben Abbaus von TCE, CIS und VC in-situ durch methylo-trophe Mikroorganismen wurde in einem Projekt in den USA realisiert. Dabei wurden Sauerstoff und Methan in den Grundwasserleiter injiziert. Das Verfahren erwies sich als geeignet für die Elimination von CIS und VC; während nur 25-50% des TCE abgereichert wurden. Für TCE wurde eine on-site-Weiterbehandlung vorgeschlagen. Für die Grundwasserreinigung erwies sich in der BRD der Einsatz eines on-site-Bioreaktors als erfolgversprechend, wie ein BMFT-Projekt zeigte. Bei hohen LCKW-Konzentrationen empfiehlt sich die Kombination von Strip- und biologischen Verfahren wie in einem vor einiger Zeit begonnen Pilotprojekt in der BRD.

5.4.6 Möglichkeiten des mikrobiellen Abbaus, Übersichten

5.4.6.1 PCE, TCE, CIS, TRANS und VC

PCE

Bedingungen:	nur anaerob, cometabolisch; hohe organische Nährstoffkonzentration
Mechanismus:	Hauptweg reduktive Dechlorierung (Abb. 5.4-1)
Geschwindigkeit:	PCE schnell, dann abnehmend TCE → CIS → VC
Limitierung:	CIS → VC setzt meist erst mit größerer zeitlicher Verzögerung ein und bestimmt damit die Geschwindigkeit des weiteren Abbaus
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	0,2 - 300 µmol/l (33 µg - 50 mg/kg bzw. Liter)
Tagesabbauraten (%):	1-25%
Vorteile:	schnelle biologische Elimination von PCE und TCE unter Optimalbedingungen möglich
Nachteile:	anaerob langsames Wachstum von Mikroorganismen; Zeit- und Nährstoffbedarf für die Anreicherung abbauender Population ist hoch; gemessene Mineralisierungsraten sind niedrig; Akkumulation von Teilabbauprodukten und Bildung von VC muß erwartet werden.

TCE (anaerob wie PCE, wenn nicht besonders vermerkt)

Bedingungen:	anaerob und aerob cometabolisch durch Mikroorganismen, die Oxigenasen besitzen, die den Abbau einleiten; Cosubstrate 1. Methan, Erdgas, Methanol u.ä., 2. Phenol, Toluol und evtl. weitere Aromaten, 3. Ammonium
Mechanismus:	aerob oxidative Dechlorierung
Geschwindigkeit:	aerob schneller als anaerob?; aerob langsamer als CIS und VC
Limitierung:	aerob keine bekannt

Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	1 -230 $\mu\text{mol/l}$ (133 μg - 30 mg/kg bzw. Liter)
Tagesabbauraten (%):	anaerob 1 -7%, aerob etwa 100% in rd. 1/2 d bei hohen Zellzahlen (10^{8-9} Zellen/ml)
Vorteile:	der aerobe Abbau ist effizienter als der anaerobe; hohe Mineralisierungsraten soweit untersucht; das beim ersten Abbau-schritt gebildete Epoxid zerfällt spontan innerhalb von Sekunden; keine Bildung von weiteren toxischen Zwischenprodukten bekannt; die Mikroorganismen müssen nicht an die LCKW adaptiert werden; sie können mit den jeweiligen Cosubstraten angereichert werden - dabei ist der Cosubstratbedarf niedriger als anaerob, da die Energieausbeute höher ist.
Nachteile:	die Cosubstrate müssen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, damit die Mikroorganismen Zelldichten erreichen, die einen schnellen Abbau gewährleisten.

CIS (anaerob wie PCE, wenn nicht besonders vermerkt)

Bedingungen:	wie TCE
Mechanismus:	anaerob reduktive und hydrolytische Dechlorierung (Abb. 5.4-1), aerob oxidative Dechlorierung
Geschwindigkeit:	aerob schneller als anaerob; aerob schneller als TCE (Werte siehe TCE)
Limitierung:	aerob keine bekannt
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	anaerob 91 und 119 $\mu\text{mol/l}$
Tagesabbauraten (%):	3; kein Abbau
Vorteile:	anaerob wird bei der hydrolytischen Dechlorierung kein VC gebildet; aerob wie TCE
Nachteile:	anaerob wird bei der reduktiven Dechlorierung VC gebildet, aerob wie TCE

TRANS, VCD

(wie CIS; Abbaugeschwindigkeiten von CIS, TRANS und VDC unterscheiden sich nach den wenigen vorliegenden Zahlen)

VC (anaerob wie PCE, wenn nicht besonders vermerkt)

Bedingungen:	wie TCE
Mechanismus:	wie TCE
Geschwindigkeit:	aerob schneller abbaubar als CIS, TRANS und VDC
Limitierung:	keine bekannt
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	aerob 8 - 200 $\mu\text{mol/l}$ (500 μg - 13 mg/l)
Tagesabbauraten (%):	3-40, bei hohen Zellzahlen 100% in weniger als einem Tag
Vorteile:	kann aerob als Wachstumssubstrat genutzt werden, Rest wie TCE
Nachteile:	wie TCE

5.4.6.2 1,1,1-TCA, 1,1- und 1,2-DCA und CA

Hexachlorethan

nur eine Untersuchung, anaerob reduktive Dechlorierung zu PCE (Tab. 5.4-3, 1b)

1,1,1-TCA

Bedingungen:	anaerob cometabolisch, aerob wie TCE
Mechanismus:	anaerob reduktive Dechlorierung (s. Abb. 5.4-2), aerob wie TCE - Kopplung mit Aromatenabbau wurde noch nicht geprüft
Geschwindigkeit:	aerob schneller als anaerob; aerob langsamer als DCA und CA
Limitierung:	anaerob ist 1,1 -DCA z.T. die Endstufe des Abbaus, aerob keine bekannt
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	anaerob 0,2 µmol/l; 75 µmol/l; aerob wie TCE
Tagesabbauraten (%):	50; 1; aerob wie TCE
Vorteile:	anaerob können die Wechselwirkungen von abiotischem Zerfall und biologischem Abbau die Abnahme beschleunigen
aerob:	der aerobe Abbau ist effizienter als der anaerobe; hohe Mineralisierungsraten soweit untersucht; keine Bildung von toxischen Zwischenprodukten bekannt; die Mikroorganismen müssen nicht an die LCKW adaptiert werden, sie können mit den jeweiligen Cosubstraten angereichert werden - dabei ist der Cosubstratbedarf niedriger als anaerob, da die Energieausbeute höher ist
Nachteile:	anaerob langsames Wachstum von Mikroorganismen; Zeit- und Nährstoffbedarf für die Anreicherung abbauender Populationen ist hoch; gemessene Mineralisierungsraten sind relativ niedrig; Akkumulation von Teilabbauprodukten muß erwartet werden; aerob wie TCE

1,1- und 1,2 - DCA

Bedingungen:	Wie CIS
Mechanismus:	wie CIS; und aerob Nutzung als Wachstumssubstrat bei hydrolytischer Dechlorierung
Geschwindigkeit:	anaerob langsamer, aerob schneller als 1,1,1 -TCA
Limitierung:	anaerob z.T. kein Abbau; aerob keine bekannt
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	aerob 5-10 µmol/l (495-990 mg/kg bzw. Liter)
Tagesabbauraten (%):	10-14
Vorteil:	aerob Abbau als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle durch Methanol und Ethanol verwertende Bakterien, wodurch bei ausreichender Kontamination keine Zufuhr von

	Cosubstraten erforderlich ist; Oxidative Dechlorierung wie TCE und CIS
Nachteile:	anaerob s. Limitierung
CA	wie DCA's

5.4.6.3 TC, CF, DCM und CM

TC

Bedingungen:	nur anaerob, cometabolisch
Mechanismus:	reduktive und hydrolytische Dechlorierung (Abb. 5.4-3, Tab. 5.4-3)
Geschwindigkeit:	abnehmend TC --> CF--> DCM --> CM
Limitierung:	a) CF --> DCM, analog CIS --> VC b) DCM ist häufig die Endstufe des anaeroben Abbaus
Konzentrationen in Abbauuntersuchungen:	7 µmol/l - 2 mmol/l (830 µg - 308 mg); 0,1-0,3 µmol/l (15-46 µg/l)
Tagesabbauraten (%):	1-2,5; 5-50
Vorteile:	schnelle Elimination von TC unter guten Bedingungen möglich
Nachteile:	anaerob langsames Wachstum von Mikroorganismen; Zeit- und Nährstoffbedarf für die Anreicherung abbauender Populationen ist hoch; gemessene Mineralisierungsraten sind relativ niedrig; Akkumulation von Teilabbauprodukten muß erwartet werden

CF (anaerob wie TC, wenn nicht besonders vermerkt)

Bedingungen:	anaerob; aerob cometabolisch durch Mikroorganismen, die Oxigenasen besitzen die den Abbau einleiten; Cosubstrate 1. Methan, Erdgas, Methanol u.ä., 2. Ammonium
Mechanismus:	aerob oxidative Dechlorierung
Geschwindigkeit:	aerob schneller als anaerob; aerob langsamer als DCM
Limitierung:	aerob keine bekannt
Konzentrationen in Abbauuntersuchungen:	anaerob 10 µmol/l (1,2 mg/l); 0,3 µmol/l (36 µg/l) oder kein Abbau; aerob hoch (analog TCE)
Tagesabbauraten (%):	1-1,2; 50
Vorteile:	der aerobe Abbau ist effizienter als der anaerobe; hohe Mineralisierungsraten soweit untersucht, keine Bildung von toxischen Zwischenprodukten bekannt; die Mikroorganismen müssen nicht an die LCKW adaptiert werden, sie können mit den jeweiligen Cosubstraten angereichert werden - dabei ist der Cosubstratbedarf niedriger als anaerob, da die Energieausbeute höher ist
Nachteile:	die Cosubstrate müssen in ausreichender Menge zur Verfügung stehen, damit die Mikroorganismen Zelldichten erreichen, die einen schnellen Abbau gewährleisten

DCM (anaerob wie TC, aerob wie CF, wenn nicht besonders vermerkt)

Bedingungen:	s.o. und anaerob mit Nitrat; s.o. und aerob ohne Cosubstrat
Mechanismus:	anaerob Denitrifikation; aerob s.o. und hydrolytische Dechlorierung
Geschwindigkeit:	bei Denitrifikation nur etwa 50% der Abbauleistung aerob; aerob schnell
Limitierung:	bei Denitrifikation Hemmung bei erhöhten NO ₃ -Konzentrationen; aerob bei hohen Konzentrationen Hemmung durch beim Abbau freigesetzte HCl
Konzentrationen in Abbauntersuchungen:	aerob 0,1-1,2 µmol/l (8,5-100 µg/l); 0,2-10 mmol/l (17-850 mg/l)
Tagesabbaurate (%):	7-10, 11-100
Vorteile:	aerob wie CF, zusätzlich wird häufig von methylothropen Bakterien als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt; als mindest-DCM-Konzentration für das Wachstum wurde ein Wert von 0,1 µmol/l (8,5 µg/l) gefunden
Nachteile:	s. Limitierungen

CA Abbau aerob, analog DCM

Für alle Stoffgruppen gültige Limitierung des Abbaus:

- 1. Inhibitorische Konzentrationen
- 2. Bei aerobem Abbau durch methylotrophe Mikroorganismen kann das Spektrum der abbaubaren Stoffe durch Cu⁺⁺ eingeschränkt und die Abbauraten verringert werden.

5.5 Phenolverbindungen

5.5.1 Bedeutung

Unter dem Begriff Phenolverbindungen wird im allgemeinen eine Vielzahl unterschiedlichster Phenolderivate zusammengefaßt. Zu den wichtigsten im Rahmen dieses Handbuches zu behandelnden Verbindungen zählen die Alkylphenole einschließlich der Kresole und Xylenole sowie die Chlorphenole mit Pentachlorphenol (PCP) als herausragendem Vertreter. Alkylphenole sind unter anderem Bestandteile der natürlichen ätherischen Öle sowie von zahlreichen Naturstoffen wie Steinkohle, Braunkohle, Torf, Holz und Lignin, insbesondere im Stein- bzw. Braunkohlenteer sind bisher mehr als 100 verschiedene Alkylphenole gefunden worden, wobei die Kresole (Methylphenole) und Xylenole (Dimethylphenole) mengenmäßig von größter Bedeutung sind.

Alkylphenole werden ebenfalls als wichtige Zwischenprodukte für die unterschiedlichsten Anwendungsbereiche wie z.B. für die Herstellung von Phenolharzen, Antioxidantien, Weichmachern in Kunststoffen, Riechstoffen, Lichtschutzmitteln etc. verwendet. Höhere Alkylphenole wie z.B. Nonylphenole werden in großem Umfang zu nicht ionogenen Wasch-, Netz- und Emulgiermitteln weiterverarbeitet.

Obwohl Phenolderivate zu den biologisch relativ gut abbaubaren Substanzen zählen, werden sie auf ehemaligen Kokerei- und Gaswerksgebieten sowie Mülldeponien - insbesondere Sondermülldeponien - noch nach Jahren im Boden bzw. in Grundwasser- und Sickerwasserproben - gefunden.

5.5.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Phenolverbindungen sind im allgemeinen schlecht bzw. kaum in Wasser löslich. Bei höheren pH-Werten > 9 steigt die Löslichkeit in Wasser jedoch z.T. erheblich an, da Phenolderivate schwache Säuren sind und bei höheren pH-Werten als Phenolat-Anionen vorliegen. Generell nimmt die Löslichkeit und Mobilität der Phenolderivate mit steigender Anzahl der Substituenten ab.

Der Eintrag von Phenolverbindungen in Grundwasser und Boden erfolgte überwiegend durch Unfälle, Leckagen etc. in ehemaligen Kohleverwertungsbetrieben, wo Rohphenol in großen Mengen anfiel. In Phase diffundierten die Phenolderivate in das Sickerwasser bzw. Grundwasser, wo sie in gelöstem Zustand mit dem Grundwasserstrom weitertransportiert wurden. Adsorption an Bodenbestandteilen und mikrobiologischer Abbau spielen hierbei eine entscheidende Rolle. Generell kann davon ausgegangen werden, daß die am besten wasserlöslichen Komponenten am weitesten transportiert, am wenigsten durch Adsorption im Untergrund retardiert und vergleichsweise gut mikrobiell abgebaut werden. Außerhalb von ehemaligen Kokerei- und Gaswerksgebieten sind daher nur selten Phenolverbindungen nachzuweisen.

Auf Deponien bzw. Altablagernungen versickern Phenolverbindungen in der Regel bereits in gelöstem Zustand in den Untergrund, wobei vorhandene organische Lösungsmittel als Lösungsvermittler wirken können. Die gelösten Phenolderivate werden u.U. mit dem Sickerwasser in vertikaler Richtung bis ins Grundwasser transportiert, wobei jedoch bereits in den oberen Bodenschichten ein mikrobieller Abbau eintreten kann. Die Konzentrationen an Phenolverbindungen im Grundwasser sind dann bereits deutlich erniedrigt.

5.5.3 Probenahme/Analytik

Für die Entnahme von Wasserproben müssen ausschließlich Braunglasflaschen verwendet werden, da die Phenole z.T. erheblich lichtempfindlich sind. In der Regel reichen bei Grund- und Sickerwasserproben 1000 ml aus. Phenolverbindungen sind leicht an ihrem charakteristischen Geruch zu erkennen (insbesondere Chlorphenole). Bei der Entnahme von Bodenproben sollte auf eine möglichst repräsentative Probenahme geachtet werden. Bei älteren, insbesondere oberflächennahen Bodenproben ist damit zu rechnen, daß die Phenolgehalte durch mikrobielle Abbauprozesse z.T. schon erheblich verringert wurden. Dies ist bei der Planung der Probenahmestrategie zu berücksichtigen. Für die Bestimmung von Phenolverbindungen in Wässern gibt es prinzipiell zwei Methoden:

- die summarische Bestimmungsmethode (DIN 38409 Teil 16) und
- die Einzelstoffbestimmung mittels gaschromatographischer Verfahren (GC/ECD bzw. GC/MSD).

Bei der summarischen Bestimmung nach DIN 38409 Teil 16 bzw. DEV (Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung) H 16 kann man in einzelnen

Fällen eine Differenzierung zwischen dem Gesamtgehalt an Phenolen bzw. dem wasserdampflichen Anteil durchführen. In der Praxis ist jedoch häufig nur der Gesamtphenolgehalt wichtig, so daß auf eine Differenzierung verzichtet werden kann. Die Phenolbestimmung (Phenolindex) erfolgt durch Kopplung der in Wasserproben vorliegenden Phenolverbindungen mit 4-Aminoantipyrin. Die Kopplungsprodukte werden mit Trichlormethan (Chloroform) extrahiert und bei einer Wellenlänge von 460 nm photometrisch gemessen. Die Konzentrationsangaben erfolgen in mg/l, bezogen auf Phenol. Für orientierende Untersuchungen ist die Bestimmung des Phenolindex geeignet und sinnvoll.

Die Einzelstoffbestimmung von Phenolverbindungen mit gaschromatographischen Methoden (GC) ist demgegenüber erheblich aufwendiger und teurer, da eine Vielzahl von Einzelkomponenten zu bestimmen sind und ein summarischer Wert nicht ermittelt werden kann. Für toxische Problemstoffe wie z.B. Pentachlorphenol (PCP) oder auch andere Chlorphenole ist jedoch der Einzelstoffnachweis unerlässlich. In der Regel werden beispielsweise die Chlorphenole bei niedrigen pH-Werten (pH 2) aus Wasser extrahiert und evtl. nach einer Derivatisierung gaschromatographisch vermessen. Als GC-Detektor ist ein massenselektiver Detektor (MSD) bzw. ein Massenspektrometer vorteilhaft. Die Trennung und Detektion von Phenolverbindungen kann auch mittels Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und Dioden-Array-Detektor (DAD) erfolgen.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß für die Bestimmung von Pentachlorphenol und anderen "Problemstoffen" in Wasser und Boden auf die Einzelsubstanzyanalytik nicht verzichtet werden kann, wohingegen für den Nachweis von Phenolverbindungen auf ehemaligen Gaswerks und Kokereigeländen im allgemeinen die Bestimmung des Gesamtphenolgehaltes (Phenolindex) ausreichend erscheint.

5.5.4 Toxikologie

Phenole und Kresole sind giftig. Sie denaturieren Proteine und wirken daher bei Kontakt ätzend auf Haut und Schleimhäute. Sie sind Cokarzinogene, d.h. sie wirken bei schon vorhandenem Krebs verstärkend.

Phenole und Kresole werden als Desinfektionsmittel benutzt, da sie in höheren Konzentrationen für Mikroorganismen toxisch sind. Ab 30 mg/l bzw. ppm ist eine Beeinträchtigung der Stoffwechselaktivität möglich. Oberhalb von 1 g/l wirken die Stoffe keimtötend. Bei biologischen Sanierungen sollte im Zwischenbereich ab 200 ppm immer auf inhibitorische Wirkungen geprüft werden.

5.5.5 Mikrobieller Abbau

Phenole (Abb. 5.5-1) sind keine Problemstoffe für die biologische Sanierung, wenn sie nicht in inhibitorischen Konzentrationen vorliegen. Sie werden, da sie schon teiloxidiert sind, aerob und anaerob leichter **abgebaut** als die aromatischen Kohlenwasserstoffe. Aufgrund der Gemeinsamkeiten sind die allgemeinen Aspekte der Metabolisierung der Phenole im Kapitel Aromaten (Kap. 5.2) bereits behandelt.

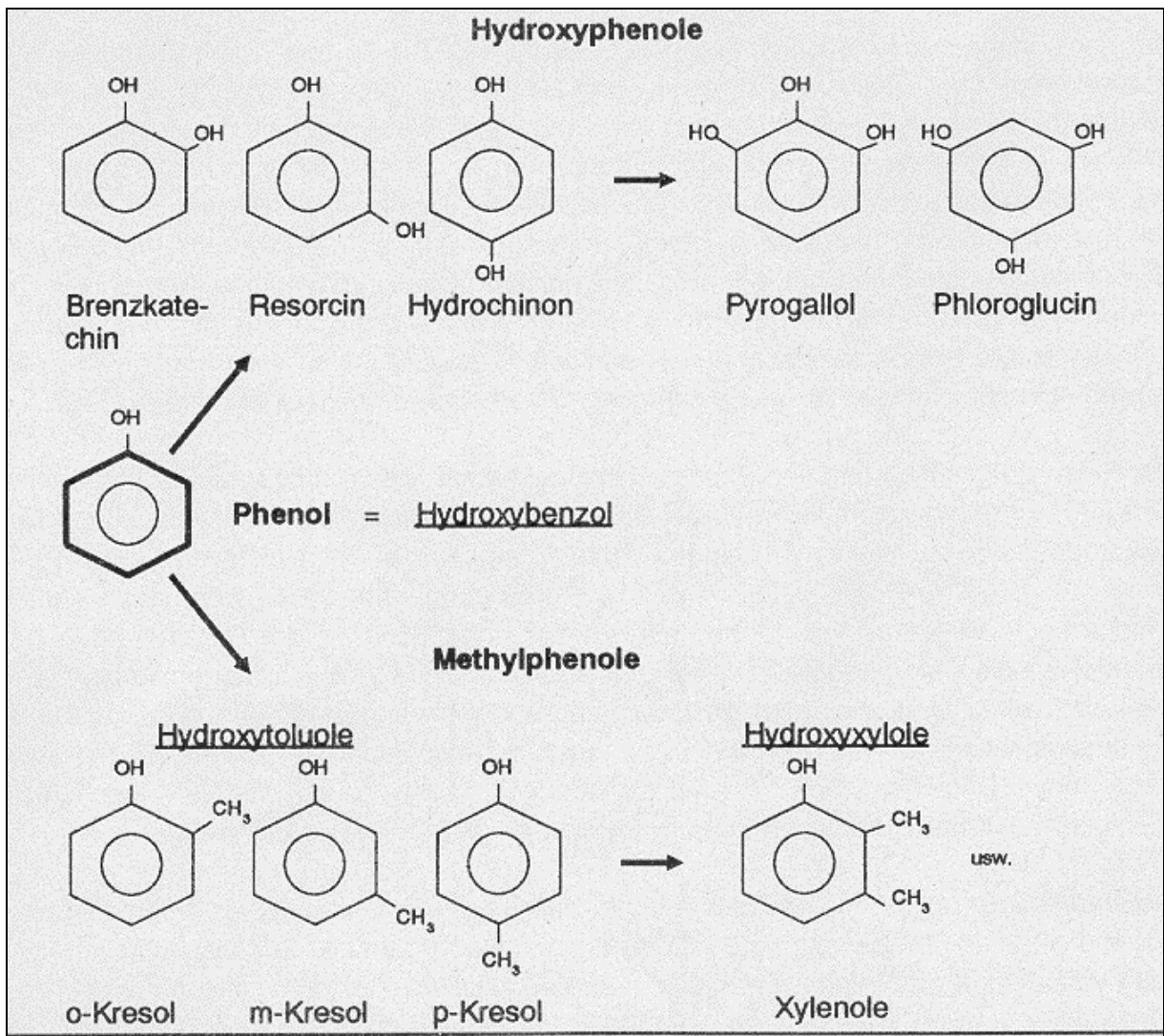


Abb. 5.5-1: Wichtige Phenolderivate

Bei den Phenolen ist wie bei den Aromaten der aerobe Abbau von übergeordneter Bedeutung für die Sanierungspraxis, wobei sich die relativen Abbaubarkeiten (Mineralisierungsraten) mit zunehmender Zahl der Methylgruppen verschlechtern. Phenole werden in der Natur von Bakterien und Pilzen metabolisiert. An Umsetzungen der Phenole können speziell ligninabbauende Pilze beteiligt sein.

Die Phenole sind reaktiver als die aromatischen Kohlenwasserstoffe, und Polymerisierung nach Oxidation ist hier ein wichtiger Prozeß. Phenole können abiotisch - speziell bei Lichtwirkung - kondensieren. Die Hydroxy- und Methylphenole können aber auch enzymatisch durch Phenoloxidasen, die im Boden an der Bildung des Humus beteiligt sind, polymerisiert werden.

Zusammenfassend sind folgende Punkte für die Sanierungspraxis wichtig:

- Phenole sind aerob gut abbaubar.
- Die Obergrenzen für den biologischen Abbau sind durch die Toxizitätsschwellen gegeben.

- Phenole können biologisch polymerisiert und in die Huminstoffreaktion des Bodens eingebaut werden. Untersuchungen zum Verbleib von Phenol zeigten, daß bis zu 50% in Huminstoffe eingebaut werden können.
- Phenole sind in gewissem Ausmaß flüchtig und können nach abiotisch katalysierter Oxidation polymerisieren. Die Bedeutung dieser Eliminationswege steigt mit der Temperatur. Die Intensität der Lichteinwirkung bestimmt die Geschwindigkeit der Photolyse der Phenole.

5.6 Chlorphenole und schwerflüchtige Chlorverbindungen

5.6.1 Bedeutung

Unter dem Begriff "Schwerflüchtige Chlorverbindungen" werden vor allem solche Substanzen zusammengefaßt, die einen hohen prozentualen Anteil an Chlor im Molekül aufweisen und sowohl aromatische als auch alicyclische Ringstrukturen besitzen. Hierzu zählen insbesondere die Chlorbenzole (Tri-, Tetra-, Penta- und Hexachlorbenzol) und andere kernchlorierte Aromaten, die chlorierten Cyclohexan-Isomere wie z.B. Lindan (Hexachlorcyclohexan), die chlorierten Diene (Endosulfan etc.) sowie DDT und andere hochchlorierte Verbindungen. Schwerflüchtige Chlorverbindungen wurden in der Vergangenheit insbesondere für die Schädlingsbekämpfung eingesetzt sowie zur Herstellung von Farbstoffen, Flammschutzmitteln, Desinfektionsmitteln und Pharmazeutika benötigt. Rückstände dieser Substanzen aus Produktion und Anwendung wurden in der Vergangenheit häufig nicht ordnungsgemäß entsorgt bzw. auf Deponien etc. abgelagert und stellen heute ein hohes Belastungsrisiko für die Umwelt dar. Schwerflüchtige Chlorverbindungen gelten allgemein als toxisch.

Die Chlorphenole sind leichter flüchtig. Sie haben während der letzten vier Jahrzehnte wegen ihrer guten fungiziden, algiziden und bakteriziden Wirkung eine relativ große Bedeutung als Desinfektions- und Konservierungsmittel erlangt. Hauptanwendungsgebiete sind Holzschutz- und Schleimbekämpfung bei der Papierherstellung (PCP) sowie Zwischenprodukte für die Herstellung von Farbstoffen sowie für andere Anwendungsgebiete.

5.6.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

Verunreinigungen mit schwerflüchtigen Chlorverbindungen in Grundwasser und Boden stellen wegen der z.T. hohen Toxizität und Persistenz ein besonderes Gefährdungspotential dar. Schwerflüchtige Chlorverbindungen sind in Wasser kaum bzw. praktisch nicht löslich. Die fehlende Löslichkeit in Wasser und die hohe Affinität zu mineralischen und organischen Bodenbestandteilen verhindern in der Regel einen Transport mit dem Grundwasserstrom. Die Ausbreitung im Untergrund als Gasphase ist ebenfalls wegen der geringen Flüchtigkeit und der niedrigeren Dampfdrücke nicht möglich. Schwerflüchtige Chlorverbindungen verhalten sich demnach im Boden weitgehend immobil. Dagegen können in ölhaltigen Sickerwasser und Drainagewasserproben die Einzelkomponenten (z.B. Chlorbenzole) in z.T. erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die hohen Anteile an organischer Matrix - insbesondere Lösungsmitteln - in solchen "Wässern" wirken gleichsam als Lösungsvermittler für die kaum in Wasser löslichen Chlorverbindungen. Beim Versickern derartig hoch belasteter Wäs-

ser werden insbesondere die oberen Bodenschichten erheblich kontaminiert. Ein vertikaler Transport in der ungesättigten Zone ist durch die hohe Affinität zum Bodenmaterial weitgehend auszuschließen. Schwerflüchtige Chlorverbindungen können daher durch Spülmaßnahmen praktisch nicht ausgewaschen werden.

5.6.3 Probenahme/Analytik

Für die Entnahme von Wasserproben sollten in der Regel Braunglasflaschen (2 000 ml) verwendet werden, die vorher intensiv zu reinigen sind. Bei ölhaltigen Sickerwasser- und Drainagewasserproben (Ölphase - Wasserphase) sind die Repräsentanz der entnommenen Proben kritisch zu überprüfen und Auffälligkeiten im Probenahmeprotokoll festzuhalten. Die Probenahmegeräte (Pumpen, Schläuche etc.) werden bei der Entnahme derartig hoch belasteter "Wässer" z.T. erheblich verunreinigt, so daß nachfolgende Probenahmen erheblich beeinträchtigt werden können. In solchen Fällen sind die Entnahmegерäte gründlich zu reinigen bzw. auszutauschen. Bei der Entnahme von Bodenproben sollten möglichst repräsentative und homogene Proben entnommen werden; eine Mindestgröße der Bodenprobe (mind. 1 000 g) ist einzuhalten.

Die quantitative Bestimmung schwerflüchtiger Chlorverbindungen erfolgt aufgrund der großen Anzahl von möglichen Einzelsubstanzen generell mit chromatographischen Methoden. In der Regel werden hierzu die hochauflösende Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (GC/ECD) sowie die Kopplung Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) eingesetzt. Zur Abtrennung und Anreicherung der Einzelstoffe aus Wasser- bzw. Bodenproben werden im allgemeinen klassische flüssig/flüssig-Extraktionsverfahren verwendet. Für den Nachweis der chlorierten Insektizide (Hexachlorbenzol, DDT, Endosulfan etc.) existieren bereits geprüfte und bewährte Analyseverfahren. Dennoch ist die Bestimmung schwerflüchtiger Chlorverbindungen ein schwieriges und aufwendiges Problem der organischen Spurenanalytik. Für derartige Untersuchungen sollten nur Labors herangezogen werden, die über entsprechende Kenntnisse und Erfahrungen sowie die apparative Ausstattung verfügen.

5.6.4 Toxikologie

Die in diesem Kapitel zusammengefaßten Organochlorverbindungen werden bzw. wurden überwiegend als Pestizide (Fungizide, Herbizide, Insektizide) gegen weitere wirbellose Organismen und Warmblüter wie Nagetiere eingesetzt. Aufgrund ihrer Lipophilie reichern sich die Organochlorverbindungen in der bzw. über die Nahrungskette an und haben durch ihre Persistenz eine besonders nachhaltige Wirkung.

Für ihre ökotoxikologische Wirkung, d.h. ihre Schädwirkungen auf Pflanzen und Tiere gibt es zahlreiche Beispiele. Im Tierversuch sind die Stoffe z.T. karzinogen. Die Handelsprodukte enthalten hohe Anteile von Verunreinigungen, die z.T. stärker toxisch sind als die Reinsubstanzen. Akute Vergiftungen - mit tödlichem Ausgang bei Chlorphenolen - kommen bei unsachgemäßem Umgang vor. Subakut können die Organochlorverbindungen Leber- und Nierenschäden und Hautkrankheiten hervorrufen. Für das relativ flüchtige PCP ist die MAK auf $0,5 \text{ mg/m}^3$ festgelegt. Insektizide sind z.T. humantoxikologisch sehr wirksame Nervengifte.

Auf Bakterien wirken die Organochlorverbindungen abhängig von der Art des Stoffes in µg-mg/l Bereich toxisch.

5.6.5 Mikrobieller Abbau

5.6.5.1 Stoffe

Von den in diesem Kapitel angesprochenen Stoffen haben die Chlorbenzole mit ihrem 1 - (mono-) bis 6-(hexa-) und die Chlorphenole mit ihrem 1 -(mono) bis 5-(penta-)fach chlorierten Benzol- bzw. Phenolkörper eine klar erkennbare Systematik.

Insektizide wie z.B. DDT und Lindan wurden unter zwei Gesichtspunkten synthetisiert und auf den Markt gebracht: sie sollen erstens hochgiftig für die jeweilige Zielgruppe, z.B. Insekten usw. sein. Zweitens sollten sie ihre Wirkung nach dem Ausbringen nicht zu schnell verlieren, d.h.

- sie durften nur unwesentlich durch Regen auswaschbar sein und sollten an/in den Organismen bleiben. Daher sind die terrestrischen Insektizide i.d.R. lipophil.
- sie mußten unempfindlich gegen physikalische und chemische Einflüsse sein. Daher sind diese Stoffe nicht bis wenig flüchtig und abiotisch recht stabil, wie ihre Halbwertszeiten zeigen.
- sie sollten von den Zielorganismen und mikrobiell möglichst nicht metabolisiert werden. Daher sind die Verbindungen kaum abbaubar.

Die heute zu den Problemstoffen zählenden persistenten Insektizide erfüllen diese Anforderungen auf das beste, und es ist nicht verwunderlich, daß der Nachweis einer inzwischen erwünschten mikrobiellen Abbaubarkeit problematisch ist.

5.6.5.2 Grundmuster des Abbaus

Chlorbenzole und **Chlorphenole**: Die Chlorbenzole und Chlorphenole können auf zwei Wegen abgebaut werden:

- analog den LCKW durch Dechlorierung (Kap. 5.4), der die Ringspaltung (Kap. 5.2) folgt. Die Mechanismen der anaeroben und der aeroben Chlorabspaltung sind die gleichen wie bei den LCKW (Tab. 5.4-3).
- durch Ringspaltung im aeroben Milieu, der die Dechlorierung folgt. Der Ring wird wie beim normalen **Aromatenabbau** (Kap. 5.4) geöffnet, und Chlor wird dann z.T. spontan aus den nun aliphatischen Verbindungen abgespalten. Dieser Weg ist **unabhängig von der Zahl der Chloratome**.

Aufgrund der beiden Möglichkeiten können für die Chlorbenzole und Chlorphenole - im Gegensatz zu den LCKW - **keine klaren Regeln** für die Beziehung zwischen der Zahl der Chloratome, anaerobem und aerobem Abbau aufgestellt werden. Bei den hochchlorierten aromatischen Verbindungen ist beides möglich, aerober und anaerober Angriff. Grundsätzlich gilt für die chlorierten Aromaten jedoch das gleiche wie für die LCKW: je geringer die Zahl der Chlorsubstituenten ist, desto "schneller" können die Stoffe abgebaut werden.

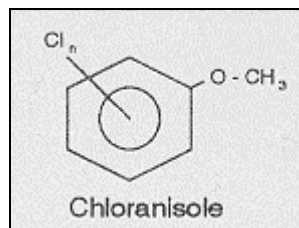
Sonstige: Aus DDT und Lindan kann Chlor unter Bildung einer Doppelbindung und Freisetzung von Salzsäure abgespalten werden (Dehydrodehalogenierung).

5.6.5.3 Praktische Aspekte

Chlorbenzole: Der mikrobielle Abbau der höher bis hoch chlorierten Benzole scheint ohne nennenswerte Bedeutung für die Sanierungspraxis zu sein.

Chlorphenole: wie die aromatischen Ausgangssubstanzen (Kap. 5.2) sind auch die Chlorphenole besser abbaubar als die Chlorbenzole. Das bedeutet jedoch nicht, daß die Chlorphenole genauso problemlos abgebaut werden können wie Phenol. Im allgemeinen werden Chlorphenole verhältnismäßig langsam abgebaut. Für ihren Verbleib sind die folgenden Punkte wichtig:

- Chlorphenole, einschließlich Pentachlorphenol, können aerob mineralisiert und anaerob dechloriert werden.
- Neben dem Abbau sind Teilabbau und die Bildung von Konjugaten wichtig. Teilbauprodukte können abiotisch weiter transformiert werden.



- Eine Gruppe von Konjugaten bilden die Chloranisole, die durch Methylierung der Chlorphenole gebildet werden.
- Chlorphenole können, wie die Phenole durch Phenoloxidasen umgesetzt werden. Dabei können sie unter Chlorabspaltung polymerisiert werden, wobei Chlorfreisetzung nicht heißt, daß das gebildete Produkt chlorfrei ist.
- In Böden und in Gegenwart anderer organischer Sorbentien kann die fungizide und bakterizide Wirkung durch sorptive Festlegung reduziert werden.
- Irreversible Bindung verhindert dabei den Abbau. Bei Huminstoffen wurden ein Verhältnis von 80% irreversibel gebundenen zu 20% desorbierbaren Chlorphenolen gefunden, die abgebaut werden konnten.
- Irreversible Bindung verhindert das Ausgasen der relativ flüchtigen Chlorphenole.

Pestizide und chemisch verwandte Verbindungen: Der mikrobielle Abbau dieser schwerflüchtigen Organochlorverbindungen wird durch drei Faktoren limitiert: Struktur, Wasser(un)löslichkeit und ihr ausgeprägtes Sorptionsvermögen, das einen Angriff erschwert bzw. verhindert. Bei allen biologisch kaum abbaubaren Stoffen gewinnt auch ein langsamer abiotischer Zerfall als Mechanismus der Elimination an Bedeutung. Dieser Zerfall kann Schrittmacher für den mikrobiellen Abbau sein, wenn die gebildeten Produkte angreifbar sind.

Biologische Transformation bzw. Teilabbau wurde für Aldrin, das DDT und Lindan nachgewiesen. Für DDT wurden insgesamt 11 Teilabbauprodukte gefunden. Die bekanntesten sind DDD und DDE. Nachgewiesene Mineralisierung ist ohne praktische Bedeutung.

Lindan ist das γ -Stereoisomer des Hexachlorcyclohexans (HCH). Da die Chloratome des HCH axial oder äquatorial zum Ring stehen können, gibt es acht mögliche Stereoisomere. Bei der Produktion von Lindan wird überwiegend das α -Isomer gebildet. Aufgrund ihrer Bedeutung als Bodenkontaminanten wurde die Abbaubarkeit der bei der Lindanproduktion anfallenden Isomere und ihre Eignung für die biologische Sanierung geprüft. In der Untersuchung wurde eine schnelle aerobe Mineralisierung des α -HCH durch die natürliche Mikroorganismengemeinschaft festgestellt. Als Zwischenprodukte wurden Mono- bis Tetrachlorbenzole gefunden. Inhomogenitäten des Bodens wirkten sich nachteilig auf den Abbau aus. Anaerob, unter methanogenen Bedingungen, wurde α -HCH teildechloriert und dabei fast vollständig in Chloraromaten, Monochlorbenzol und Chlorphenole, umgewandelt. β -HCH wurde nicht angegriffen.

5.6.5.4 Sanierungspraxis

Von den in diesem Kapitel aufgeführten Stoffen scheinen die Chlorphenole am ehesten für eine biologische Sanierung geeignet zu sein. Selbst für das persistente Pentachlorphenol scheint es ein gewisses Selbstreinigungspotential zu geben. Abbaulimitierend wirkt bei dieser Stoffgruppe wahrscheinlich eher ihre Toxizität als die Wasserlöslichkeit.

Für die Sanierungspraxis sind folgende Punkte wichtig: Scheinabbau durch biologische und abiotische Transformationen und Bindung an Bodenpartikel und biogenes Material ist möglich. Die Frage, welcher Prozeß bei schwerabbaubaren Chlorphenolen wichtiger ist, mikrobieller Angriff oder Polymerisation, ist offen. Durch Sonnenlicht können Chlorphenole anscheinend photomineralisiert werden. Im Gegensatz zu den übrigen schwerflüchtigen Chlorverbindungen kann bei Chlorphenolen Ausgasen als abiotischer Mechanismus der Abreicherung wichtig sein.

Grundsätzlich gilt hier wie bei allen anderen schlecht wasserlöslichen, schwerabbaubaren Stoffen: je geringer ihre Konzentration ist, desto mehr gewinnen abiotische Eliminationsprozesse an Bedeutung für ihre Abnahme in der Umwelt.

5.7 PCBs, Dioxine und Furane

5.7.1 Bedeutung

Die polychlorierten Biphenyle (PCBs) sind aromatische, kernchlorierte Verbindungen mit unterschiedlichen Anteilen an Chlor (z.B. Clophen A 60 = 60% Chlor). Insgesamt 209 verschiedene Einzelverbindungen sind bekannt. Die höher chlorierten PCBs werden wegen ihrer guten elektrischen Eigenschaften und ihrer Nichtbrennbarkeit in Transformatoren und Kondensatorenbau benötigt, ferner als Kühllöle und unter Tage als Hydrauliköl. Aus Gründen des Umweltschutzes ist nur die Verwendung in geschlossenen Systemen erlaubt.

Die Polychlordibenzodioxine (PCDD) und Polychlordibenzofurane (PCDF) sind zwei Verbindungsklassen aromatischer Ether, d.h. sauerstoffverbrückter Phenylringe, mit insgesamt 75 (PCDD) bzw. 135 (PCDF) verschiedenen Einzelverbindungen. Die Anzahl der Chloratome im Molekül (Chlor-Homologe) wird durch das Präfix Mono- (1) bis Octa- (8) ausgedrückt. Neben der Anzahl ist die jeweilige Stellung der Chloratome zueinander molekülcharakterisierend (Chlor-Isomere). Die unterschiedliche Stellung der Chloratome im Molekül wird durch eine systematische Bezifferung wiedergegeben.

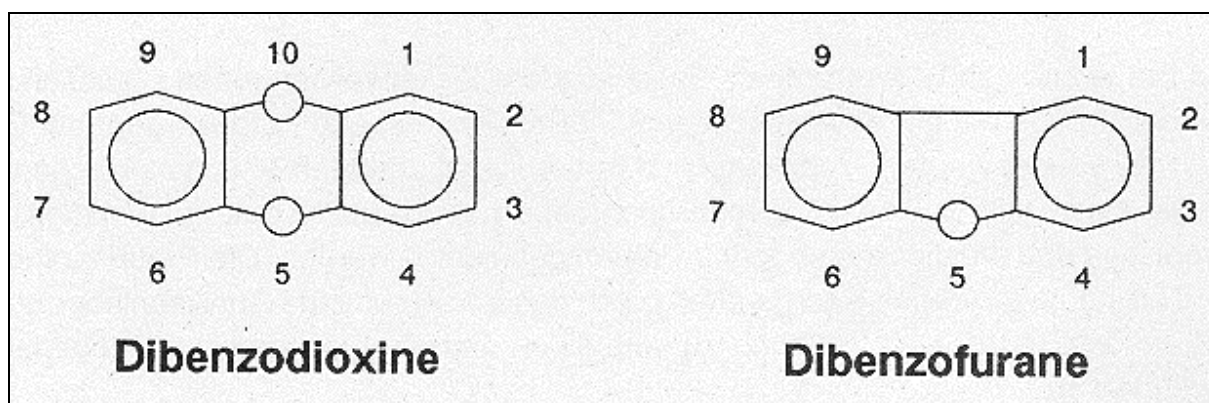


Abb. 5.7-1: Strukturformel der Dibenzodioxine und Dibenzofurane

Von den insgesamt 210 möglichen chlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen sind 15 Komponenten mit Chlorsubstituenten in 2,3,7,8-Stellung, die sogenannte "2,3,7,8-Klasse", die unter toxikologischen Gesichtspunkten besonders herausragen. Das sog. "Seveso-Dioxin" (Tetrachlordibenzodioxin) hat die genaue Bezifferung: 2,3,7,8-Tetrachlor-dibenzodioxin (2,3,7,8-TCDD).

Die überraschend leichte Bildung der PCDD/PCDF bei Reaktionen rührt von der Tatsache her, daß sie durch ihre sechs bzw. fünfgliedrige Ringstruktur sehr stabile Atomanordnungen darstellen und zugleich durch die Chlorierung eine zusätzliche Absicherung gegenüber einer Reaktion mit Sauerstoff erhalten. PCDD/PCDF können u.a. in Verbrennungsanlagen gebildet werden, wobei Chlorphenole, Chlorbenzole und auch PCBs als Vorläufer anzusehen sind. Moderne Verbrennungsanlagen vermeiden einerseits durch optimierte Temperaturführung fast vollständig die Bildung von chlorierten Dibenzodioxinen bzw. Dibenzofuranen und reduzieren andererseits durch Nachverbrennung der Rauchgase (1 200°C) die Emissionen in die Atmosphäre erheblich.

5.7.2 Verhalten in Grundwasser und Boden

PCBs, Dioxine und Furane sind in Wasser praktisch unlöslich. Die fehlende Löslichkeit in Wasser und die extrem hohe Affinität zu anorganischen und organischen Bodenbestandteilen schließen einen Transport mit dem Grundwasser aus. Dagegen können in ölhaltigen Sickerwasser- und Drainagewasserproben von Deponien, auf denen PCB-, dioxin- und furanhaltige Abfälle gelagert wurden, die entsprechenden Verbindungen in z.T. erheblichen Konzentrationen nachgewiesen werden. Die hohen Anteile an organischen Lösemitteln in solchen "Wässern" wirken für die PCBs, Dioxine und Furane als Lösungsvermittler. Beim Versickern der-

artig hoch belasteter "Wässer" werden insbesondere die oberen Bodenschichten erheblich kontaminiert. Ein vertikaler Transport in der ungesättigten Zone wird durch die hohe Affinität zum Bodenmaterial weitgehend verhindert. Aufgrund der niedrigen bis sehr niedrigen Dampfdrücke ist auch eine Ausbreitung im Untergrund als Gasphase auszuschließen. PCBs, Dioxine und Furane verhalten sich im Untergrund äußerst immobil, d.h. sie können weder durch Niederschläge noch durch sonstige Spülmaßnahmen ausgewaschen werden.

5.7.3 Probenahme/Analytik

Für die Entnahme von Wasserproben - insbesondere Sickerwasserproben - müssen speziell gereinigte und auf die Abwesenheit von PCBs, Dioxinen und Furanen geprüfte Glasflaschen verwendet werden. Vorteilhaft sind in der Regel 2000-ml-Braunglasflaschen, die relativ neu sind. Bei der Entnahme von Bodenproben ist wie üblich darauf zu achten, daß repräsentative und möglichst homogene Proben gesammelt werden. Die Probenahme auf PCBs, Dioxine und Furane sollte generell durch das entsprechende Analysenlabor durchgeführt werden, um Kontaminationen zu vermeiden und eine fachgerechte Probenahme zu gewährleisten.

Die chemisch-analytische Bestimmung der PCBs, Dioxine und Furane als summarische Parameter oder als Einzelverbindungen ist nahezu in jedem Untersuchungsfall - ob Boden oder Wasser - ein schwieriges und apparativ sehr aufwendiges Problem der organischen Spurenanalytik. Das gesamte Analysenverfahren gliedert sich prinzipiell in vier voneinander abhängige Grundoperationen:

- Repräsentative und problemorientierte Probenahme, d.h. Auswahl, Abfassung, Transport und Lagerung des Untersuchungsmaterials;
- Abtrennung der Hauptmasse des Probenmaterials bei gleichzeitiger Anreicherung der PCBs, Dioxine und Furane;
- Isolierung der PCBs, Dioxine und Furane aus dem Konzentrat analytisch gleichartiger bzw. ähnlicher Verbindungen und
- Auftrennung und Nachweis der Einzelverbindungen.

Trennung und Nachweis der Einzelkomponenten erfolgen generell mit chromatographischen Methoden, wobei sich insbesondere die hochauflösende Gaschromatographie mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) bzw. massenselektivem Detektor (MSD) bewährt hat. In der Praxis ist bei vergleichbarer Ausstattung der Untersuchungslabors vor allem der Kenntnisstand des Personals von entscheidender Bedeutung, was die Genauigkeit und Richtigkeit dieser Ultraspurenanalytik angeht.

5.7.4 Toxikologie

PCBs sind stabil und lipophil. Sie wirken bereits in relativ niedrigen Konzentrationen toxisch. Todesfälle durch Schädigung innerer Organe: Leber, Nieren, Nebennieren, Milz und Bauchspeicheldrüse wurden festgestellt. Im Tierversuch sind PCBs potente Leberkarzinogene. Die ökotoxikologische und humantoxikologisch-subakute Wirkung und das Verhalten der PCBs entsprechen dem des DDT und ähnlich wirkender Organochlorverbindungen (Kap. 5.6).

2,3,7,8-TCDD gehört zu den toxischsten organischen Verbindungen. Es ist im Tierversuch karzinogen. Subakut hat es verschiedene chronische Wirkungen u.a. die sogenannte Chlorakne. Über die Toxikologie des 2,3,7,8-TCDF ist wenig bekannt.

5.7.5 Mikrobieller Abbau

In Bezug auf ihre biologische Abbaubarkeit gehören die in diesem Kapitel zusammengefaßten Organochlorverbindungen zu den Problemstoffen. Sie sind praktisch wasserunlöslich und werden sehr stark adsorptiv festgelegt. Zusätzlich sind die Stoffe aufgrund ihrer Struktur schwer bis kaum angreifbar. Für das **Seveso-Gift** 2,3,7,8-TCDD wurden in Böden Halbwertszeiten zwischen mehr als einem und zehn Jahren gefunden. Eine Ursache kann ein, in diesen Zeiträumen wichtig werdender, langsamer abiotischer Zerfall sein.

2,3,7,8-TCDD und -TCDF: Trotz intensiver Suche wurden bisher noch keine Mikroorganismen gefunden, die diese Verbindung abbauen können. Es wurden zwar Bakterien isoliert, die strukturanaloge Verbindungen (teil-)abbauen können. Aber Berichte, die die Hoffnung erwecken, daß in absehbarer Zeit ein gezielter Einsatz von 2,3,7,8-TCDD und -TCDF abbauenden Mikroorganismen möglich ist, sollten mit **äußerster Skepsis** betrachtet werden. Schon in Seveso wurde vergeblich eine Sanierung durch Aussaat von speziell gezüchteten Mikroorganismen versucht.

PCBs: Das Grundgerüst der PCBs bildet das Biphenyl, das **aerob** wie die Aromaten mineralisiert werden kann (Abb. 5.2-3). Der Weg bis zu dieser Stufe ist jedoch weit bei den hochchlorierten PCBs (Abb. 5.7-2).

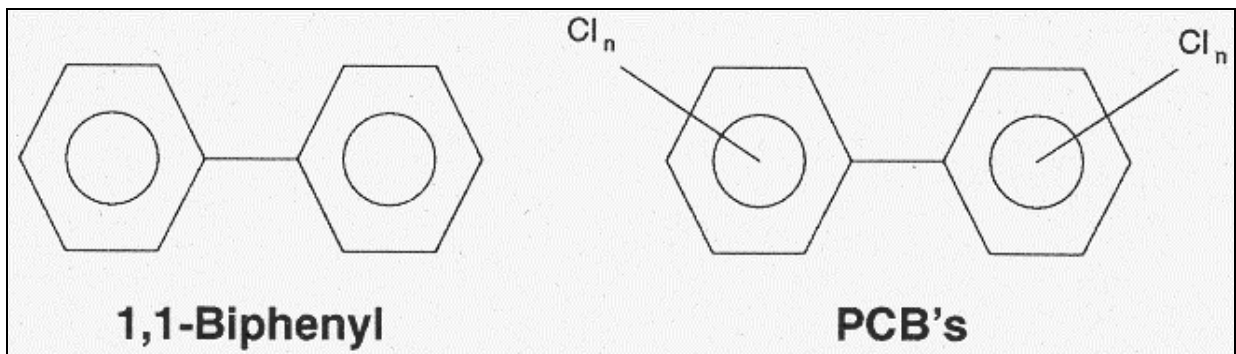


Abb. 5.7-2 Strukturformel des 1,1 -Biphenyls und der polychlorierten Biphenyle (PCB's)

Anaerob können die Stoffe cometabolisch reduktiv dechloriert werden, wobei die Dechlorierung im allgemeinen wenig effizient und nie vollständig ist. Der aerobe Angriff ist auf PCBs mit fünf oder weniger Chloratomen beschränkt. Dabei muß das Molekül zwei benachbarte, nicht-chlorsubstituierte Kohlenstoffatome besitzen, und es müssen Cosubstrate vorhanden sein, die den Mikroorganismen das Wachstum ermöglichen. Auch aerob überwiegen anscheinend Transformation und Teilabbau.

Bei den PCBs kann wie bei den Chlorverbindungen in Kap. 5.6 irreversible Bindung der Ausgangssubstanzen, von Transformations- und von Teilabbauprodukten an organische Materie

einen biologischen Abbau vortäuschen und einen Weiterabbau verhindern. Das ist besonders bei Verfahren wichtig, die mit organischen Zuschlagstoffen oder anderen Sorbentien arbeiten.

In Bezug auf den Sinn des Versuchs einer biologischen Sanierung stellen sich die gleichen Fragen wie bei den PAK (Kap. 5.3), nur daß hier die Zahl der Chloratome statt der Zahl der Ringe der limitierende Faktor für den biologischen Abbau ist. Eine wirkliche Sanierung (weitest mögliche Mineralisierung der Moleküle) von PCB-kontaminierten Böden ist mit den heute gängigen in situ und on-/off-site Techniken nicht möglich.

5.8 Ammonium und Cyanide

5.8.1 Bedeutung

Diese beiden Substanzen werden hier zusammengefaßt im Hinblick auf deren gemeinsames Vorkommen in Boden und Grundwasser von ehemaligen Kokereien und Gaswerken.

Ammonium ist an sich kein Schadstoff und wird von den meisten Lebewesen als essentielle Stickstoffquelle benötigt. Der Grenzwert der Trinkwasserverordnung liegt bei 0,5 mg/l und begründet sich damit, daß aus Ammonium durch mikrobielle Oxidation Nitrit entstehen kann, welches im Körper mit Proteinen zu den cancerogenen Nitrosaminen umgesetzt werden kann. Darüber hinaus ist die Bedeutung der Substanz in deren Sauerstoffzehrung zu sehen, da bei Vorliegen hoher Ammoniumkonzentrationen ein Sauerstoffdefizit für die Oxidation von Schadstoffen eintreten kann.

Cyanide auf ehemaligen Gaswerks- und Kokereigeländen stammen prinzipiell aus der Gasreinigung und sind in der Regel häufig über weite Bereiche verteilt, da die Gasreinigungsmasse zu Regenerierungszwecken häufig ausgetauscht, transportiert und zwischengelagert wurde. Abb. 5.8-1 gibt einen Überblick über die Löslichkeit und Toxizität der einzelnen im Altlastenbereich vorhandenen Cyanide.

Tab. 5.8-1 Bindungsformen und Verhalten von Cyaniden

Art	Löslichkeit	Giftigkeit
Freie Cyanide Cyanide (KCN, NaCN, NH ₄ CN) Cyanate (KOCN usw.) Thiocyanate (KSCN usw.)	hoch hoch hoch	hoch ungiftig gering
Leicht freisetzbare Cyanide Schwerlösl. Cyanide, z.B. Zn(CN) ₂	gering	mäßig/hoch
Gebunden: komplexe Cyanide rotes Blutlaugensalz K ₃ [Fe(CN) ₆] gelbes Blutlaugensalz K ₄ [Fe(CN) ₆] lösl. Berliner Blau KFe[Fe(CN) ₆] unlösl. Berliner Blau Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	hoch hoch gering unlöslich	gering ungiftig ungiftig ungiftig

Gemessen an der letalen Dosis ist freies Cyanid das stärkste Gift innerhalb der anorganischen Chemie, da es mit dem Eisen des Hämoglobins einen außerordentlich stabilen Komplex eingeht, so daß der Sauerstoff nicht mehr übertragen werden kann. Bereits Konzentrationen von 0,1 mg/l wirken auf Fische tödlich. Toxisch wirkt allerdings ausschließlich das Cyanid-Anion bzw. die Säure (Blausäure) und nicht das komplex gebundene Cyanid. Hinzu kommt, daß die Komplexe wesentlich geringer löslich sind als beispielsweise die Alkalisalze der Blausäure. Das komplex gebundene Cyanid ist praktisch nicht dissoziierbar und somit kaum giftig. So haben 930 mg/l Kaliumhexacyanoferrat-III (= 500 mg/l Cyanid) keine schädliche Wirkung auf Elritzen. Andere Metallkomplexe mit Cyanid sind zudem ebenfalls sehr wasserlöslich. Mit zunehmendem Alter der kontaminierten Flächen nimmt der Komplexcharakter des Cyanids zu. Überdies ist freies Cyanid wenig stabil.

Cyanid liegt bei Gaswerksgeländen hauptsächlich in der Bindungsform "Berliner Blau" vor; es ist sehr stabil, kaum wasserlöslich, kaum giftig und stellt von daher gesehen eigentlich keine Gefährdung dar. Es muß allerdings darauf verwiesen werden, daß die Komplexe bei direkter Lichteinwirkung durch Photooxidation wieder in freie und damit in hochtoxische Cyanide zerfallen können. Dies tritt allerdings im Untergrund nicht auf. Darüber hinaus spaltet sich das im Wasser schwer lösliche Berliner Blau bei hohen pH-Werten wieder in leicht lösliches, aber ebenfalls ungiftiges gelbes Blutlaugensalz und wird somit wieder mobil.

Die Erfahrung zeigt, daß das Cyanid auf ehemaligen Gaswerksstandorten als komplex gebundenes und damit relativ ungefährliches Cyanid vorliegt. Leider wird bei der Bewertung von Cyanidbefunden oft nicht zwischen diesen beiden Formen unterschieden (siehe auch Kapitel 5.8.3).

5.8.2 Verhalten im Grundwasser und Boden

Ammonium ist nur im anaeroben Milieu stabil. Im Beisein von gelöstem Sauerstoff wird diese Substanz zu Nitrit und Nitrat oxidiert (vgl. 5.8.4). Durch Adsorptionsvorgänge und Ionenaustausch ist je nach Bodenzusammensetzung mit einer mehr oder weniger großen Anreicherung von Ammonium an der Bodenmatrix zu rechnen.

Die Konzentrationen an **Cyaniden** im Grundwasser wird von deren Löslichkeit bestimmt. Die Alkalisalze des freien Cyanids sind besonders gut wasserlöslich, während die komplexen Verbindungen je nach Bindungsform unterschiedliches Löseverhalten zeigen. Eine Übersicht über die wichtigsten Cyanid-Verbindungen im Altlastenbereich ist in Tab. 5.8-1 zusammengefaßt.

Tab. 5.8-2: Bindungsformen und Verhalten von frei- und komplexgebundenen Cyaniden

$\text{KCN} \leftrightarrow \text{K}^+ + \text{CN}^- \rightarrow \text{CN}^- \text{ hochgiftig}$
$\text{HCN} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{NH}_3 \text{ wenig stabil}$
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \leftrightarrow 3\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ <p style="text-align: center;">Kaliumhexacyanoferrat-(III) rotes Blutlaugensalz</p>
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \leftrightarrow 4\text{K}^+ + [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ <p style="text-align: center;">Kaliumhexacyanoferrat-(II) gelbes Blutlaugensalz (löslich)</p>
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{CN}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_2 \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ <p style="text-align: center;">sehr stabiler Komplex, nur durch heiße Säuren zerstörbar (Aufschluß Analytik)</p>
$\text{Fe}^{2+} \text{ bzw. } \text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \xrightarrow{12\text{KOH}} 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$

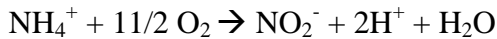
5.8.3 Probenahme und Analytik

Die Probenahme zur Bestimmung des Ammoniums erfolgt prinzipiell in Wasserproben und bereitet durch die gute Wasserlöslichkeit dieser Substanz keine Probleme bei der Interpretation des Ergebnisses. Die Substanz ist gleichmäßig im Wasser verteilt. Die Analytik erfolgt gemäß den DEV E5 bzw. DIN 38406, Teil 5. Allerdings ist, bedingt durch die gute Abbaubarkeit von Ammonium, die Probe entweder unmittelbar nach der Probenahme zu analysieren oder durch Zusatz von desinfizierenden Substanzen zu stabilisieren. Der **Cyanidnachweis** erfolgt gemäß DEV D14 bzw. DIN 38405, Teil 14, wobei ein saurer Aufschluß, der auch komplex gebundenes Cyanid mit erfaßt, vorgeschrieben ist. Zur besseren Bewertung des Gefahrenpotentials durch Cyanide ist es ratsam, sowohl gebundenes als auch freies Cyanid nachzuweisen. Bei Wasserproben bereitet die Interpretation der Ergebnisse kaum Schwierigkeiten, da die Substanz durch ihre Löslichkeit gleichmäßig im Grundwasser verteilt vorliegt. Bei Bodenanalysen ist allerdings darauf zu achten, daß eine repräsentative Probenahme vorausgesetzt werden muß. So ist es beispielsweise unsinnig und unzulässig, gezielt blau gefärbte Bereiche zu beproben und das Ergebnis auf das Gesamtgelände zu übertragen. Umgekehrt aber dürfen die offensichtlich mit Berliner Blau belasteten Bereiche nicht ausgespart bleiben. Eine sinnvolle Probenahmestrategie ist die Voraussetzung für ein verwertbares Ergebnis im Hinblick auf die Gesamtbelastung und die Gefährdungsabschätzung.

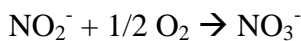
5.8.4 Biologische Abbaubarkeit

Ammonium ist im sauerstoffhaltigem Milieu von autotroph und in Symbiose lebenden Mikroorganismen nach folgendem Schema oxidierbar:

Nitrosomonas



Nitrobacter



Da diese Bakterien ausschließlich anorganischen Kohlenstoff zum Aufbau der Zellmasse verwenden können, ist für eine ausreichende Konzentration von Karbonaten zu sorgen. Der pH-Wert muß im neutralen Bereich liegen. Für die Oxidation von 1 mg Ammonium zu Nitrit sind rd. 3 mg Sauerstoff erforderlich.

Freies Cyanid ist von einer Reihe von Mikroorganismen verwertbar. So kann Cyanid in Form von KCN von einigen Bakterien sowohl als Stickstoff als auch als Kohlenstoffquelle genutzt werden. In funktionstüchtigen Kokereikläranlagen wird Cyanid bis zu einer Konzentration von 15 mg/l problemlos abgebaut.

Es gibt sogar Hinweise, daß in ehemaligen Gaswerksgeländen das freie Cyanid gleichzeitig mit Teerinhaltstoffen und Phenolen mikrobiell mineralisiert wird. Über den Abbau von komplex gebundenem Cyanid, wie es in ehemaligen Gaswerksstandorten vorkommt, ist derzeit noch wenig bekannt.

5.9 Schwermetalle

5.9.1 Bedeutung

Metalle sind **grundsätzlich biologisch nicht abbaubar**. Trotzdem ist immer wieder der Einsatz biologischer Verfahren bei der Behandlung von Schwermetall-Kontaminationen im Gespräch.

Ein Ausgangspunkt ist das **Verfahren des Erzleachings**, bei dem gebundene Metalle durch einige hochspezialisierte Bakterienarten bei niedrigem pH-Wert mobilisiert, in die wässrige Phase überführt und daraus gewonnen werden können. "Normale" Bakterien können Schwermetalle auf zwei Arten mobilisieren:

- Wasserunlösliche anorganische Salze können durch Redoxreaktionen in ihre lösliche Form überführt werden und
- Metalle können aus organischen Verbindungen durch Abbau der organischen Komponenten als wasserlösliches Salz freigesetzt werden.

Durch eine Kombination beider Schritte kann organisch gebundenes in flüchtiges bzw. mobiles Quecksilber (Hg) überführt werden. Bakterien können aber auch Schwermetalle an organi-

sche Substanzen binden. Die bekannteste Reaktion ist die Methylierung. Bei Hg ist das gebildete Produkt flüchtig und hochgiftig. Es ist sehr fraglich, ob diese Prozesse der Hg-Elimination für einen praktischen Einsatz zu empfehlen sind.

Die **zweite Möglichkeit** ist die **Biosorption**. Bakterien und Hefen können Schwermetalle binden. Voraussetzung dafür ist Resistenz gegen die Abhängigkeit von der Konzentration toxischer Metalle. Die verschiedenen Schwermetalle werden von den Mikroorganismen in unterschiedlichen Mengen festgelegt. Für gebundene Anteile wurden Werte zwischen weniger als 20% und fast 100% gefunden. Die biologische Elimination soll, abhängig von dem Metall, bei niedrigen Konzentrationen effizient sein.

Die aufgeführten Möglichkeiten werden auf ihre Anwendbarkeit geprüft. Es ist sehr fraglich, welchen Vorteil hier biologische Verfahren gegenüber den herkömmlichen nichtbiologischen Extraktionsmethoden und Bindung durch Aktivkohle haben können. Speziell bei der "Biosorption" wird das Problem nur verlagert. Die Bakterien- und Hefezellen müssen genau wie andere Sorbentien "regeneriert" oder vernichtet werden.

5.9.2 Toxikologie

Die Schwermetalle lassen sich unterscheiden in Schwermetalle, die schädigend auf Pflanzen wirken: Cr, Cu, Ni, Zn und in Schwermetalle, die vorrangig für Menschen und Tiere schädlich sind: As, Be, Cd, Co, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb, Se, Tl und Zn.

Arsen (**As**) wirkt auf Nervensystem, Zentralnervensystem, Leber, Lungen und Haut (Schleimhäute) und ist karzinogen.

Berillium (**Be**) kann Knochenkrebs erzeugen.

Cadmium(**Cd**)salze werden im Organismus dauerhaft gespeichert. Sie verursachen Nierenschäden, Knochendefekte und Vergiftungen mit den verschiedensten Symptomen und wirken möglicherweise karzinogen.

Kobalt (**Co**) kann eine Unterfunktion der Schilddrüse hervorrufen.

Chrom (**Cr**) wirkt ätzend und ist karzinogen.

Quecksilber (**Hg**) wirkt als Enzyminhibitor. Es ist in elementarer Form giftig. HgCl_2 ist ein Ätzgift und wirkt chronisch toxisch, weitere anorganische Salze sind z.T. harmlos. Die organischen Quecksilberverbindungen - wie das flüchtige, von Mikroorganismen gebildete Dimethylquecksilber - sind hochgiftig und schädigen das Zentralnervensystem.

Nickel (**Ni**) wird in kleinen Mengen vom Organismus als essentielles Spurenelement benötigt. Nickelstaub ist karzinogen.

Blei (**Pb**) wird als PbPO_4 wie Calcium in den Knochen eingelagert. Bleivergiftung bewirkt Anämie.

Antimon(**Sb**)trioxid wirkt karzinogen.

Selen (**Se**) wird in Aminosäuren gegen Schwefel ausgetauscht: so gebildetes Se-Cystein und Se-Thionin sind hoch toxisch.

Thallium (**Tl**) wird im Körper wie Kaliumionen transportiert. Es bewirkt Vergiftungen mit dauerndem Haarausfall als eine Folge.

Zink(**Zn**)chromat wirkt karzinogen.

Auf Mikroorganismen wirken verschiedene Schwermetalle wie Cu und Ni in höheren Konzentrationen inhibitorisch. Hg und Pb sind Enzymgifte und wirken schon in niedrigeren Konzentrationen. HgCl₂ wird für die Herstellung von sterilen Kontrollansätzen verwendet, wenn beim Autoklavieren mit Artefakten zu rechnen ist - wie z.B. bei Bodenproben.

5.10 Mischkontaminationen

In Kap. 5.1 bis 5.9 wird die Eignung mikrobieller Sanierungsverfahren für ausgewählte Substanzgruppen diskutiert. In der Regel werden Schadensfälle nach den jeweiligen Hauptkontaminanten benannt (z.B. CKW-Schadensfall etc.). Bei der überwiegenden Anzahl von Verunreinigungen handelt es sich aber um Mischkontaminationen, d.h. der Boden und das Grundwasser sind mit einer Vielzahl von chemischen Substanzen in unterschiedlichem Grad belastet. Das alleinige Vorkommen einer Substanz bildet die Ausnahme und bleibt im allgemeinen auf Verunreinigungen bei Transportunfällen beschränkt. In der Regel lassen sich einzeln vorliegende Kontaminanten besser beherrschen als Substanzmischungen.

Der typische Fall einer Mischkontamination ist die Verunreinigung im Bereich ehemaliger Gaswerke. Analysen von Boden- und Sickerwasserproben weisen oft hohe Schadstoffgehalte auf, wie die die in Tab. 5.10-1 angegebenen maximal gemessenen Konzentrationen zeigen. Man erkennt deutliche Belastungen an aromatischen Kohlenwasserstoffen, sowohl an Benzol, Toluol und Xylol als auch an polycyclischen aromatischen Verbindungen (PAK). Darüber hinaus kommen hohe Cyanid- und Ammoniumwerte vor. Das Wasser kann teilweise hohe Konzentrationen an Schwermetallen und Sulfaten aufweisen.

Tab. 5.10-1: Schadstoffkonzentrationen in Boden und Sickerwasser ehemaliger Kokerei - und Gaswerksgelände (bisher gefundene Maximalkonzentrationen)

Boden	Benzol	ca. 5000 mg/kg
	Toluol	ca. 5000 mg/kg
	Xylol	ca. 5000 mg/kg
	Naphthalin	ca. 5000 mg/kg
	Phenanthren	ca. 5000 mg/kg
	PAK (Summe)	ca. 1000 mg/kg
	Cyanide (komplex gebunden)	ca. 1000 mg/kg
	Phenole	ca. 1000 mg/kg
Wasser	Aromaten entsprechend der maximalen Löslichkeit	
	Sulfat	ca. 3000 mg/l
	Nitrat	0 mg/l
	Sauerstoff	0 mg/l
	Ammonium	ca. 20 mg/l
	Eisen	ca. 20 mg/l
	Mangan	ca. 10 mg/l

An diesem Fall lassen sich die gegenseitigen Beeinflussungen auf den mikrobiellen Abbau anschaulich darstellen.

Stoffe wie Ammonium, die im engeren Sinne keine Schadstoffe sind, können die Mineralisierung der Kohlenwasserstoffe behindern. Durch Nitrifikationsvorgänge, d.h. die Oxidation von Ammonium zu Nitrit und Nitrat, wird Sauerstoff verbraucht, der dann nicht mehr für die Oxidation der eigentlichen Schadstoffe zur Verfügung steht. Das gleiche gilt auch für gut abbaubare organische Substanzen, die in **Sauerstoffkonkurrenz zu den Kontaminanten** stehen. Als allgemeine **Faustregel** gilt:

Zur Oxidation von 1 mg Ammonium oder abbaubarem gelöstem, organisch gebundenem Kohlenstoff werden rd. 3-4 mg Sauerstoff benötigt. Demgegenüber ist die Sauerstoffzehrung durch Oxidation von gelöstem Eisen bzw. Mangan zu vernachlässigen.

Unter den Kohlenwasserstoffen kommt es häufig zu einem **konkurrierenden Abbau**. Es ist nicht zu erwarten, daß BTX-Aromaten, Mineralöle und PAK alle mit der gleichen Abbaugeschwindigkeit mineralisiert werden. In der Regel werden die besser wasserlöslichen Komponenten auch leichter abgebaut. So zeigt die Erfahrung sowohl bei Laborexperimenten als auch bei Feldversuchen, daß bei der biologischen Verwertung von BTX-Aromaten i.d.R. m- und p-Xylol wesentlich langsamer abgebaut werden als die anderen Komponenten. In einigen Fällen erfolgt der mikrobielle Angriff auf m- und p-Xylol sogar erst, wenn die Konzentrationen der übrigen Kontaminanten ins Minimum gefallen sind.

Hohe Schwermetallkonzentrationen können sich negativ auf das Bakterienwachstum auswirken. Nicht in der Tabelle aufgeführt, aber trotzdem von Bedeutung, sind häufig hohe Belastungen an Blei und/oder Quecksilber im Bereich ehemaliger Gaswerke. Eine **mikrobiologische Sanierung** ist hier von vornherein **ausgeschlossen**, da selbst bei Selektion und Zunahme von schwermetallresistenten Stämmen, die die Kohlenwasserstoffe mineralisieren, der Boden bzw. das Grundwasser allein aufgrund der noch verbleibenden Schwermetalle nicht als saniert betrachtet werden kann. Für die Entfernung von Schwermetallen gibt es prinzipiell kein biologisches Verfahren (vgl. Kap. 5.9).

Ein weiteres Problem stellen die **Cyanide** dar, die in der in Gaswerken vorliegenden **komplex gebundenen** Form zwar den Abbau der Schadstoffe in keinsten Weise behindern, selbst aber auch kaum mineralisiert werden können. In der Regel findet man das nicht toxische "Berliner Blau". Dagegen ist der Abbau **freier Cyanide** bekannt und der Prozeß wird in Kläranlagen von Kokereien auch gezielt zu deren Entfernung eingesetzt. Die chemische Analyse im Labor für den Nachweis von komplex gebundenem Cyanid erfolgt erst nach einem Aufschluß, so daß häufig kein Unterschied zwischen freien und komplex gebundenen Cyaniden erkennbar wird (vgl. auch 5.8.3).

Bei Mischkontaminationen ist aber auch eine gegenseitige Beeinflussung im positiven Sinne festzustellen. Aliphatische CKW (wie z.B. Trichlorethen) können im Beisein von BTX-Aromaten aerob abgebaut werden (vgl. Kap. 5.4). Dem diesem Mechanismus zugrundeliegende **Cometabolismus** (Erklärung vgl. Kap. 4.3) kommt beim Abbau von Schadstoffen sicherlich eine wichtige Rolle zu. Allerdings ist der Kenntnisstand über diese Prozesse noch sehr gering, so daß an einen gezielten großtechnischen Einsatz entsprechender Verfahren noch nicht gedacht werden kann.

Bei einer Mischkontamination mit leicht und schwer in Wasser löslichen Schadstoffen (z.B. BTX-Aromaten und PAK) ist es möglich, daß die schwerlösliche Komponente durch die leicht lösliche mobilisiert wird. Durch diesen Prozeß kann es sein, daß schwer wasserlösliche Komponenten den Mikroorganismen besser verfügbar und damit besser abbaubar werden. Cometabolische Mechanismen können hier auch zum Tragen kommen.

Inwieweit diesem Prozeß eine Bedeutung bei den natürlichen Abbauprozessen zukommt und ob es möglich wird, diesen Prozeß gezielt für Sanierungsmaßnahmen auszunutzen, kann mit dem derzeitigen Wissensstand nicht beurteilt werden. Zusammengefaßt kann gesagt werden:

Aus den analytischen Daten einer Wasser- und Bodenkontamination ergeben sich Hinweise über mögliche mikrobielle Sanierungsverfahren. Prinzipiell besagt die Abbaubarkeit einer Substanz noch lange nicht, ob sie bei einem Sanierungsprozeß auch tatsächlich abgebaut wird. Sowohl bei in-situ als auch bei on-site und off-site Verfahren sind die verschiedensten Faktoren aus Biologie, Chemie und Geohydrologie zu berücksichtigen, von denen man derzeit wohl noch die wenigsten kennt, geschweige denn deren Bedeutung erahnen kann.

Bei angestrebten mikrobiell wirksamen Sanierungsmaßnahmen sind daher prinzipiell Vorversuche im kleinen Maßstab in Form von überschaubaren, kontrollierbaren und bilanzierbaren on-site- oder in-situ-Feldern erforderlich. Die Dimension der Versuchsfelder wird in der Hauptsache von der Verteilung der Schadstoffe und den geohydrologischen Bedingungen bestimmt.

Jede Altlast stellt in ihrer Zusammensetzung einen Spezialfall dar und bedarf daher auch einer individuellen Behandlung, wobei die umfassende Kenntnis über den quantitativen und qualitativen Belastungsgrad in Zusammenhang mit den geohydrologischen Randbedingungen ohne entsprechende Vorversuche nur Hinweise auf die verschiedenen Sanierungsmöglichkeiten liefern kann.

5.11 Übersicht: Eignung der ausgewählten Kontaminationen für die biologische Sanierung

In den Kapiteln 5.1 - 5.9 wurden Gruppen von Kontaminanten angesprochen, die aufgrund der Häufigkeit ihres Vorkommens bei Schadensfällen und/oder ihres Gefährdungspotentials zu den vorrangig zur Sanierung anstehenden Stoffen zählen. Bei der Wahl der Sanierungsmethode stellt sich die Frage nach der Möglichkeit des Einsatzes biologischer Verfahren. Bei den besprochenen Kontaminanten reicht die Bandbreite von sehr gut bis vollkommen ungeeignet (Tab. 5.11.-1). Ursachen hierfür sind:

- die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe: Wasser(un)löslichkeit, Lipophilie - d.h. die Neigung zur (irreversiblen) sorptiven Festlegung - und Flüchtigkeit,
- die Struktur der Moleküle, die die biologische Angreifbarkeit und das Ausmaß des Abbaus - Teilabbau oder Mineralisierung - bestimmen,
- die Toxizität der Stoffe bzw. ihrer Teilabbauprodukte, die die Einsatzmöglichkeiten der Biologie in höheren Konzentrationsbereichen einschränken.

Bei **Mischkontaminationen** bestimmen die in Tab. 5.11-1 gegenübergestellten Faktoren die mikrobielle Abbaubarkeit der einzelnen Kontaminanten. Zusätzlich kann es jedoch zu för-

dernden oder hemmenden Mischsubstrateffekten kommen. Mit welcher der unten aufgeführten Möglichkeiten bei den verschiedenen möglichen Stoffkombinationen u.U. zu rechnen ist, kann aus den Eigenschaften der Einzelstoffe (Tab. 5.11-1) abgeleitet werden.

- **Förderung** durch Erhöhung der Bioverfügbarkeit: Co-Kontaminanten dienen immer dort als Lösungsvermittler, wo die Konzentration von schwerer wasserlöslichen Kontaminanten in Lösung höher ist als ihre Löslichkeit in reinem Wasser.
- **Förderung** durch Ermöglichen eines cometabolischen Abbaus: Co-Kontaminanten können Mikroorganismen als Wachstumssubstrate dienen, wenn der Abbau schwer-abbaubaren Kontaminanten keine Energie liefert. Co-Kontaminanten können den Abbau strukturverwandter, aber schwerer angreifbarer Stoffe ermöglichen (Induktion).
- **Hemmung** durch toxische Komponenten: bei Mischkontaminationen muß mit Additions- oder Verstärkereffekten gerechnet werden, wenn verschiedene inhibitorische Kontaminanten vorhanden sind.
- **Hemmung** durch sequentiellen Abbau der einzelnen Komponenten: wenn die Mischkontamination aus unterschiedlich gut abbaubaren Stoffen besteht, werden die schwer angreifbaren Kontaminanten häufig erst dann abgebaut, wenn der Vorrat an leichter zugänglichen Stoffen erschöpft ist.

Welche der beiden Möglichkeiten - Förderung oder Hemmung des Abbaus durch Co-Kontaminanten - bei einer Mischkontamination realisiert ist, muß im jeweiligen Einzelfall geprüft werden.

Die für die Biologie wesentlichen Ursachen für einen fehlenden oder unzureichenden Abbau sind in Tabelle 5.11-2 zusammengestellt. Außerdem sind die wichtigsten Stoffgruppen aufgeführt, bei denen diese Punkte zu beachten sind. Neben den behandelten Kontaminanten können auch fallweise Boden- und Grundwasserverunreinigungen mit weiteren Stoffen zur Sanierung anstehen. Die Einschätzung der **Eignung** der breiten Palette von Kontaminanten für eine biologische Sanierung sollte grundsätzlich unter praktischen Gesichtspunkten erfolgen. **Hauptgesichtspunkt** ist dabei die Frage: Gibt es bei den Stoffen Hinweise auf "**Selbstreinigung**" d.h. einen von selbst einsetzenden Abbau an Schadensorten. Wenn für Kontaminanten ein Selbstreinigungspotential festgestellt wird, bedeutet das, daß die Stoffe aus mikrobiologischer Sicht geeignete Kandidaten für eine biotechnologische Sanierung sind. Nach dem Kriterium der Selbstreinigung lassen sich die Stoffe in drei Gruppen unterteilen.

1. Selbstreinigung häufig, begrenzt durch ungünstige Milieubedingungen: die Stoffe sind grundsätzlich abbaubar und für eine biologische in situ und on/off site Sanierung geeignet. Eine Zugabe von Mikroorganismen wird normalerweise überflüssig sein.
2. Selbstreinigung selten, spezielle Randbedingungen erforderlich: die Stoffe sind nur unter definierten Bedingungen abbaubar und daher nur für die biologische Sanierung mit Spezialverfahren (Bioreaktoren) geeignet, die das Einstellen und Aufrechterhalten der Bedingungen ermöglichen. Der Einsatz von Spezialkulturen kann hier u.U. sinnvoll sein.
3. Keine Selbstreinigung: die Stoffe sind sehr schwer bis nicht angreifbar und daher bei dem derzeitigen Kenntnisstand nicht für eine biologische Sanierung geeignet.

Die Übergänge zwischen den drei Gruppen sind besonders bei Mischkontaminationen wie z.B. Mineralöl-KW (Kap. 5.1) und PAK (Kap. 5.3) fließend. Zu dem **Kriterium** der biologi-

schen Abbaubarkeit kommt das Kriterium der Geschwindigkeit der **abiotischen Abreicherung**, die durch verschiedene Maßnahmen im Rahmen der biologischen Sanierung beschleunigt wird (Kap. 7).

Schadensfälle mit Kontaminanten, die schnell abiotisch eliminiert werden, sind nur in Ausnahmefällen für eine ausschließliche biologische Sanierung geeignet. Hier könnten sich bei flüchtigen oder bei stark sorbierenden Stoffen Kombinationen aus biologischen und nichtbiologischen Sanierungsverfahren anbieten.

Kapitel		Kontaminanten				5. 5. 5. 5.					5. 5. 5. 5. 5.					5. 5.	
		Aliphaten	Aromaten	Phenole	PAK	LCKW	Cl- Phenole	Schwerfl. Cl-Verb.	PCB's	Dioxine	Furane	Ammonium	Cyanide	Schwermetalle			
Abbau- und Eliminierungsprozesse		5. 1.	5. 2.	5. 5.	5. 3.	5. 4.	5. 6.	5. 6.	5. 7.	5. 7.	5. 8.	5. 9.					
mögliche Endstufen	Mineralisierung																
	Teilabbau																
	Umbau	?				?											
	Polymerisationsprodukte	?															
Bedingungen d. Abbaus	aerob																
	anaerob																
	denitrifizierend																
	Wachstumssubstrat																
	cometabolisch																
Mikroorganismen	ein Organismus																
	mehrere (Synergismus)																
	natürl. Gemeinschaft																
	Spezialkulturen																
Limitierung des biolog. Abbaus durch	H ₂ O-Löslichkeit																
	Sorption																
	toxische Konz.																
	"Metabolite"																
Abbaubarkeit limitiert durch	Molekülgröße																
	Zahl der CH ₃ -Gruppen																
	Zahl der Cl-Atome																
	Molekülstruktur allgem.																
Abiotische Elimination	Flüchtigkeit																
	Bindung an Partikel																
	Photolyse																
	undefinierte Prozesse																

ja bzw. wichtig
 möglich bzw. kaum wichtig
 nein bzw. normalerweise unwichtig

Tab. 5.11-1: Faktoren, die die Möglichkeiten und Grenzen der biotechnologischen Sanierung der ausgewählten Kontaminationen bestimmen, Übersicht.

Tab.5.11-2: Biologische Aspekte bei unzureichendem Abbau von Kontaminanten.

Faktor	Wirkung	Vorkommen in der Praxis
ungünstige Milieubedingungen	begrenzt Stoffwechselaktivität	immer möglich
zu wenig Nährstoffe	limitiert Wachstum der Mikroorganismen	immer möglich
Population der Abbauer ist klein oder wächst nur langsam	verzögert den Beginn des meßbaren Abbaus	immer möglich
abbauende Mikroorganismen fehlen oder sind nicht konkurrenzfähig	begrenzt Abbau	immer möglich
räuberische Organismen	reduzierende Mikroorganismenzahlen	immer möglich bei höheren Zellzahlen
zu niedrige Konzentration der Kontaminanten	Unterschreitung des Schwellenwerts für den Abbau, oder keine Vermehrung der Abbauer, so daß kein Abbau	allgemein möglich, speziell bei schwer wasserlöslichen und lipophilen Kontaminanten(s. Tab. 5.11-1)
Beziehung zwischen Struktur und Abbaubarkeit	Sequentieller Abbau bei Stoffgemischen(s. Kap. 5.1.-5.6.)	Mineralölkohlenwasserstoffe, s. Aliphaten, Aromaten; PAK, CKW
Toxische Kontaminanten oder Metabolite	Oberhalb der Toxizitätsschwellen kein Abbau	verschiedene Stoffe(s. Tab. 5.11-1)

6. Einführung in die Verfahrenstechnik biotechnologischer Sanierungsmaßnahmen im Boden- und Grundwasserbereich

Scheidet aufgrund der standortspezifischen Sanierungsuntersuchung die Sicherung eines Standortes durch entsprechende Maßnahmen, z.B. Barrierensysteme, Verfestigung, Immobilisierung, hydraulische Maßnahmen etc., als Sanierungsstrategie aus, so ist die Dekontamination durch

- **in-situ Verfahren** (Behandlung des ungesättigten und gesättigten Untergrundes ohne Aushub kontaminierten Materials)
- **on-site Verfahren** (Behandlung des ausgekofferten Bodenmaterials oder des abgepumpten Grundwassers außerhalb des Untergrundes, jedoch am Standort der Kontamination) oder
- **off-site Verfahren** (Behandlung in einer zentralen Anlage an einem anderen Standort)

ein möglicher Lösungsweg zur Sanierung kontaminierter Standorte.

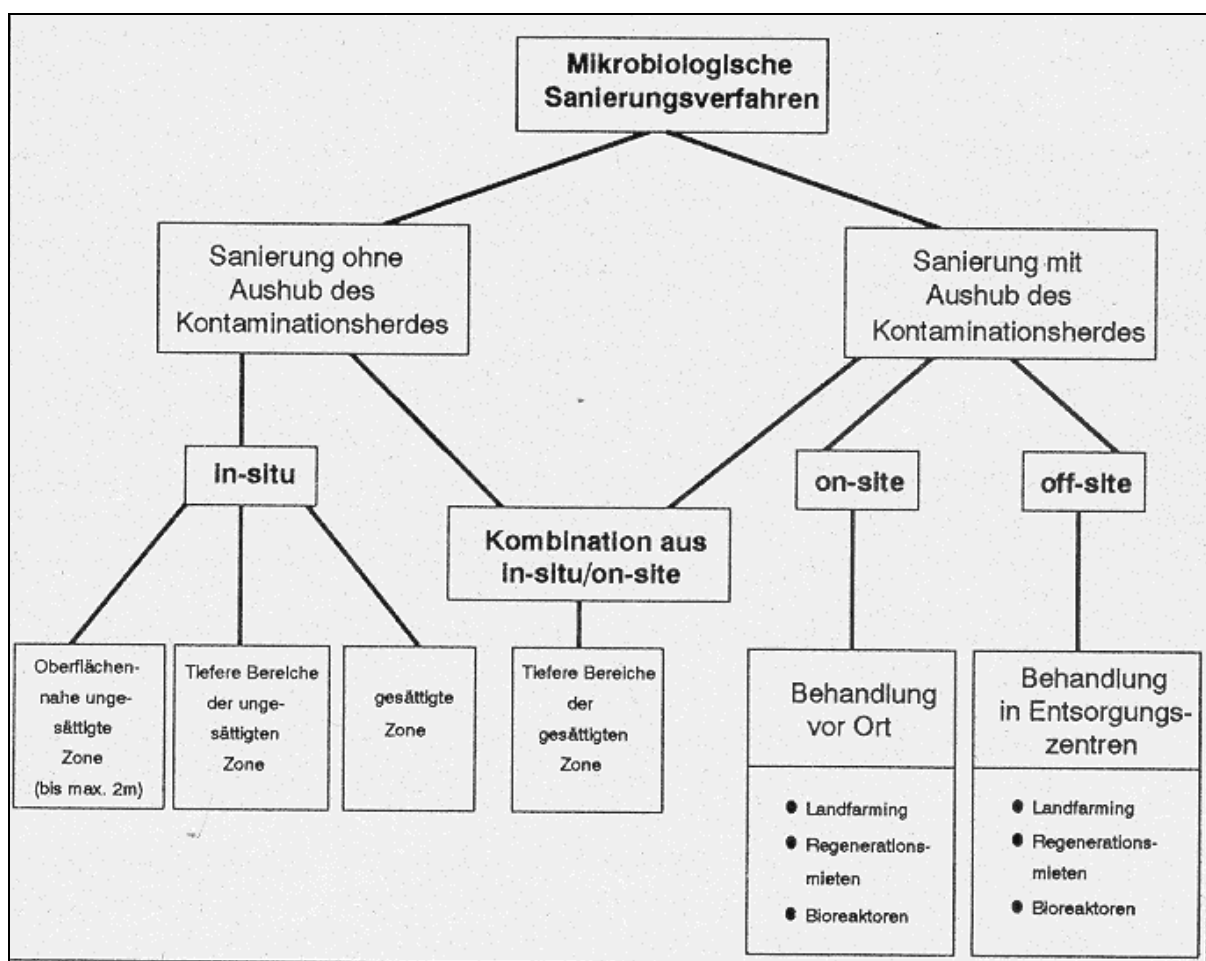


Abb. 6.-1: Schematische Übersicht der biotechnologischen Sanierungsverfahren

Für die erfolgreiche verfahrenstechnische Umsetzung biotechnologischer Sanierungsverfahren ergeben sich u.a. folgende Forderungen:

- **Sicherung des Stoffüberganges** zwischen Organismen, organischer Schadstoffphase und anorganischer Nährlösung sowie Gasphase durch Stoffverteilung besonders bei in-situ Sanierungen
- optimale **Homogenisierung** des kontaminierten Materials und der Prozeßstoffe bei der on-/off-site Behandlung
- Gewährleistung **ausreichender Gaspermeabilität** des Untergrundes
- Verhinderung der Ausbreitung der Primärkontamination
- **Ausschluß** einer weiteren Beeinträchtigung des Grundwasserleiters durch die Sanierungsmaßnahme
- **Verkürzung des Abbaus** durch Optimierung der Randbedingungen
- Kontrollierbarkeit und **Beherrschbarkeit der Emissionen** (Abluft- und Sickerwasserüberwachung)
- Gewährleistung der **Steuerbarkeit** aller verfahrenstechnischer Prozesse.

Insgesamt muß die verfahrenstechnische Prozeßführung überwachbar, der Prozeß steuerbar und letztendlich bilanzierbar sein.

Im Rahmen dieses Handbuches werden die in Abb. 6.-1 aufgeführten Begriffe wie folgt verwendet:

in-situ Verfahren:

In-situ Sanierungsverfahren sind Verfahren, bei denen der kontaminierte Boden (ungesättigte Zone) oder das Grundwasser (gesättigte Zone) in ihren standortspezifischen Lagerungsverhältnissen verbleiben. Dabei dient der Untergrund im Idealfall als überdimensionaler „Reaktor,, in dem die Sanierung abläuft.

Da in-situ Verfahren ohne Störung des im Untergrund befindlichen Gefüges arbeiten, sind alle Prozeß- und Hilfsstoffe, wie. Z.B. Nährsalze, Sauerstoff etc., über die Infiltration (Versickerung) an den Reaktionsort zu transportieren. Im wesentlichen macht man sich dabei Strömungs- und Diffusionsvorgänge des Untergrundes zunutze. Dabei muß der **Untergrund** mit seinen spezifischen Eigenschaften als eine **unveränderliche Konstante** betrachtet werden und kann nicht durch mechanische Vorbehandlungen für die Sanierung optimiert werden.

Daher muß vor einer in-situ Sanierung des Bodens bzw. Des Grundwassers die Klärung der

- **Geologischen/hydrogeologischen Parameter** (Durchlässigkeit des Untergrundes, ausreichende Durchströmbarkeit, Grundwasserfließrichtung, Grundwasserströmungsgeschwindigkeit etc., s. Kap. 2),
- **Schadstoffspezifischen Parameter** (Beschaffenheit, Menge, Konzentration und räumliche Verteilung der Schadstoffe im Untergrund, s. Kap. 2, Kap. 5) und
- **Mikrobiologischen Parameter** (s. Kap. 4, Kap. 7)

im Rahmen einer standortspezifischen Sanierungsuntersuchung herbeigeführt werden. Aufgrund der Standortanalyse werden dann die anzuwendenden verfahrenstechnischen Parameter

bestimmt und müssen dann prozeßtechnisch entsprechend umgesetzt werden. In-situ Verfahren werden für die **wasserungesättigte Zone (Bodensanierung)** als auch für die **wassergesättigte Zone (Grundwassersanierung)** angeboten und eingesetzt. Im Rahmen dieses Handbuches werden die Varianten kurz skizziert, da in der Praxis Schadensfälle auch durch Kombinationen aus Boden- und Grundwasserbehandlung saniert werden. Auf eine detaillierte Darstellung der Wasseraufbereitungsverfahren wird jedoch verzichtet.

Alle Verfahren, die kontaminiertes Grundwasser zur Weiterbehandlung abpumpen und anschließend reinfiltrieren, werden in diesem Kapitel nicht als in-situ Verfahren bezeichnet, da die Behandlung nicht im Untergrund selbst erfolgt. Dieser Vorgang ist eine Kombination aus in-situ und on-site Verfahren, die unter Nr. 6.1.4 erläutert wird.

On-/off-site Verfahren

On-/off-site Verfahren unterscheiden sich lediglich durch den Ort der Sanierung. Während die **on-site Verfahren** die Prozeßschritte

- Aushub des verunreinigten Bodens
- Behandlung des kontaminierten Bodens sowie
- Wiedereinbringung des gereinigten Bodens.

Umfassen, beinhalten die **off-site Verfahren** als zusätzlichen Prozeßschritt den Transport zu einer zentralen, stationären Behandlungsanlage. Insgesamt sind demnach folgende Prozeßschritte durchzuführen:

- Aushub des verunreinigten Bodens
- Transport des kontaminierten Materials zu einer zentralen Behandlungsanlage
- Behandlung des kontaminierten Bodens und
- Rücktransport des behandelten Materials und Wiedereinbringung des gereinigten Bodens bzw. Deponierung der verbliebenen Reststoffe.

Zur mikrobiologischen Sanierung von verunreinigtem Boden und Grundwasser werden zur Zeit verschiedene Verfahren mit unterschiedlichem Entwicklungsstand angeboten. Vielen Verfahren ist gemeinsam, daß identifizierte, isolierte und auf speziellen Substraten gezüchtete Mikroorganismen (vgl. Kap.7.5) zugeführt werden. Zur Erreichung festgesetzter Sanierungsziele bedarf es einer gezielten verfahrenstechnischen Prozeßsteuerung und -optimierung, die je nach Verfahrenstechnologie anders gestaltet ist.

Im folgenden Kapitel werden die zur Zeit auf dem Markt befindlichen Verfahrensarten in ihrer Grundstruktur unter Berücksichtigung prinzipieller verfahrenstechnischer Merkmale vorgestellt. Anschließend erfolgt eine allgemeine Übersicht über die technischen Variationsmöglichkeiten, wie sie in den Prospekten und Verfahrensbeschreibungen der einzelnen Anbieter vorzufinden sind. Abschließend werden die Verfahrensarten unter Berücksichtigung der Vor- und Nachteile bewertet.

In diesem Zusammenhang muß darauf hingewiesen werden, daß durch die anbieterneutrale bzw. Schematische Dokumentation der Verfahren, die aus Gründen der Übersicht notwendig ist, eine vollständige Darstellung aller technischen Variationsmöglichkeiten sicherlich nicht erfolgen kann.

6.1 In-situ Verfahren

In diesem Handbuch werden Grundstrukturen der in-situ Verfahren für drei Bereiche dargestellt:

- oberflächennahe ungesättigte Bodenzone
- tiefere Bereiche der ungesättigten Bodenzone
- gesättigte Zone.

Bei allen drei Tiefenbereichen kommen unterschiedliche Techniken zur Anwendung, die nachfolgend skizziert sind.

6.1.1 In-situ Verfahren: Oberflächennahe ungesättigte Zone (max. bis 2 m unter GOK)

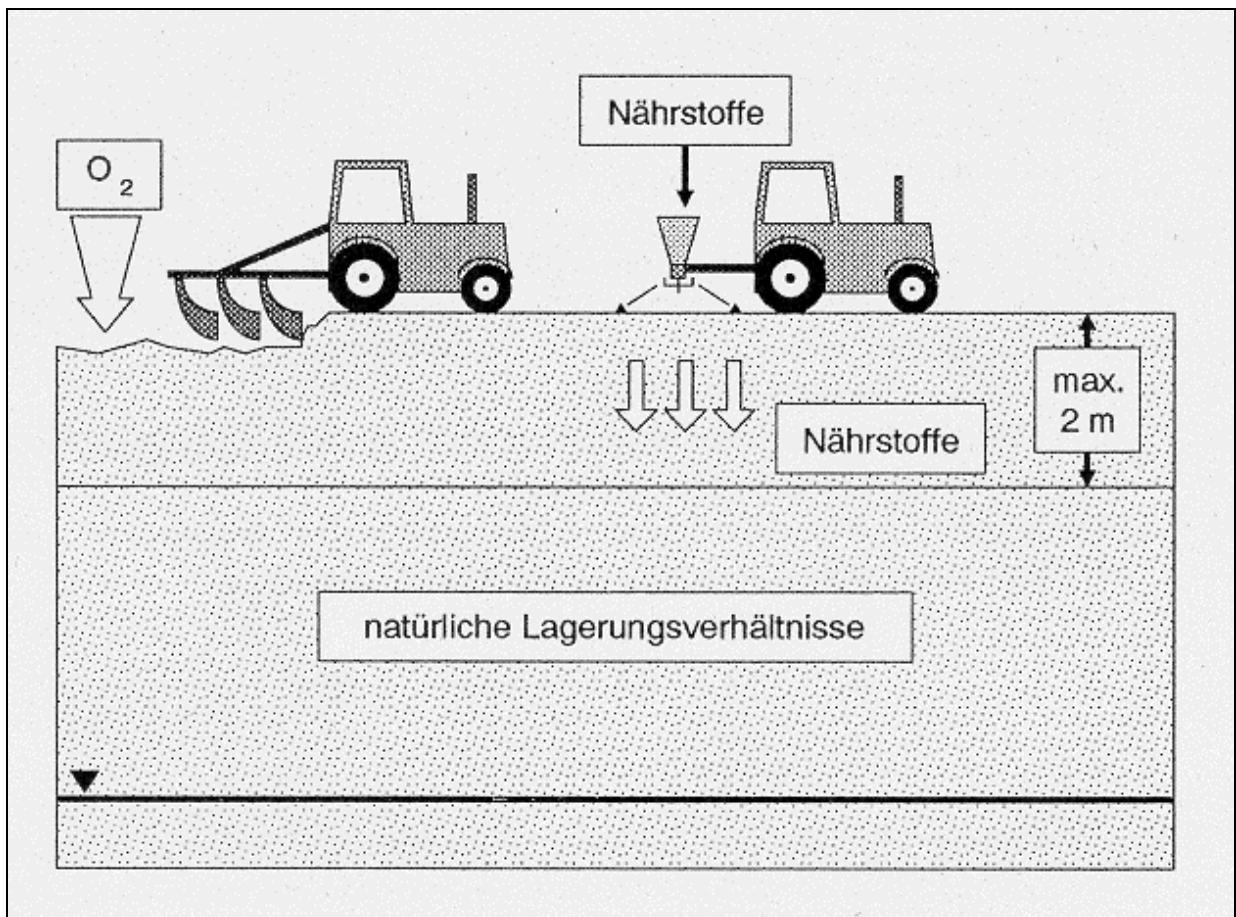


Abb. 6.1-1: Schematische verfahrenstechnische Darstellung der in-situ Sanierung der oberflächennahen ungesättigten Zone (verändert nach PROBIOTEC/BGA/ WaBoLu 1988)

6.1.1.1 Genereller verfahrenstechnischer Ablauf

Für die Sanierung der oberflächennahen (bis max. 2m) ungesättigten Zone wird ein Verfahren angeboten, bei dem der kontaminierte Bereich quasi landwirtschaftlich bearbeitet wird. Der kontaminierte Boden wird mit einem landwirtschaftlichen Gerät, z.B. einem Pflug, an der Oberfläche bzw. Bis zu max. 2 m Tiefe aufgelockert (üblicherweise bis 1 m Tiefe). Diese Auflockerung dient zur

- Belüftung des Bodens
- Stimulierung des aeroben Abbaus der Schadstoffe
- Erhöhung der Bodendurchlässigkeit
- Homogenisierung der Schadstoffe im Bodenmaterial.

Anschließend werden Sauerstoff, Nährsalze und u.U. Mikroorganismen über dem aufgelockerten Bodenmaterial versprüht. Die Nährsubstanzen, der Sauerstoffträger und die Mikroorganismen diffundieren in den Boden und fördern die mikrobielle Stoffwechselaktivität im Untergrund. Der Abbau der Schadstoffe erfolgt an Ort und Stelle.

6.1.1.2 Technische Variationsmöglichkeiten

Die Bodenbearbeitung bzw. Auflockerung der Bodenoberfläche kann mit einem Traktor oder einem Schwergrubber mit Nachläufer und Tiefenmeißel (zur Tiefenbearbeitung bis max. 2 m) oder mit landwirtschaftlichen Pfluggeräten erfolgen.

Die Nährstoffe und NO_3 bzw. Zusätzliche Sauerstoffträger können über Schleuderstreuer oder über einen herkömmlichen Sprühausleger zugeführt werden. Als Düngemittel bzw. Nährstoffe werden z.B. Kalkammonsalpeter $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3$ oder Diammonphosphat $(\text{NH}_4)_2 \text{HPO}_4$ verwendet.

6.1.1.3 Verfahrenstechnische Optimierung

Zur Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus werden hohe Mengen an Dünger zu verschiedenen Zeiten auf das zu sanierende Areal aufgebracht. Die zeitlichen Abstände der Düngung variieren zwischen 1 Woche und 1-2 Monaten, in Abhängigkeit von den standortspezifischen Erfordernissen.

Neben der Optimierung der Düngerzugabe gibt es kaum verfahrenstechnische Verbesserungsmöglichkeiten.

Je nach mikrobieller Abbaugeschwindigkeit, Art und Konzentration der Schadstoffe und den bodenkundlichen Bedingungen kann mit einer Sanierungsdauer von einigen Monaten bis zu mehreren Jahren gerechnet werden.

6.1.1.4 Bewertung des Verfahrens

Vorteile

Die quasi landwirtschaftliche Bearbeitung eines kontaminierten Bodens ist unter verfahrenstechnischen Gesichtspunkten ein vergleichsweise einfaches und damit leichter beherrschbares Verfahren.

Nachteile

Durch die Bearbeitung mit dem Pflug und durch Diffusionsvorgänge kann die direkte O₂-Zufuhr nur in **oberflächennahen Horizonten bis max. 0,5 m** erfolgen. Tiefere Schichten (bis. Max. 2 m) können nicht erreicht werden. Daher ist es notwendig, zusätzliche **Sauerstoffträger** für tiefere Bodenbereiche einzusetzen.

In der **Praxis** kann z.B. **Nitrat NO₃⁻** zur Sauerstoffversorgung verwendet. Werden Hierbei ist zu beachten, daß der Grenzwert der Trinkwasserverordnung von 1986 für Nitrat bei **50 mg/l** liegt. Bei unzureichender Kontrolle der Umsetzung der ausgebrachten Düngermenge kann es zu einer **Überdüngung** des zu sanierenden Standortes und damit u.U. zu einer Grundwasser-Verunreinigung kommen. Daher müssen innerhalb des kontaminierten Geländes und in der näheren Umgebung Bodensonden und Grundwasserpegel installiert werden, um den Düngeraustrag ständig zu überwachen. Dazu sollten über Porenwasseranalysen der vertikale Nährstofftransport in der ungesättigten Zone kontinuierlich überwacht sowie durch regelmäßige Grundwasserproben der Nährstoffeintrag ins Grundwasser kontrolliert werden, um eine Verunreinigung des Grundwassers zu verhindern.

Der Erfolg von Bodenbehandlungsverfahren der dargestellten Art ist **witterungsabhängig**. **Regen** bewirkt eine **Auswaschung der Nährsalze**, der wasserlöslichen Kontaminanten sowie der **Teilabbauprodukte** in tiefer gelegene Bodenhorizonte oder in die nähere Umgebung, wenn diese nicht durch Schutzvorkehrungen, z.B. Erdwälle abgetrennt wird. Durch die Auswaschung in tiefere Horizonte verschlechtern sich die aeroben Abbaubedingungen. Sauerstoffträger, z.B. Nitrat müssen zugegeben werden. Wie in Kap 7.3 dargestellt ist, sind aber nur für wenige Kontaminanten durch Nitrat bessere Abbaubedingungen zu schaffen.

In den **Wintermonaten** kann **kein Abbau** durch Mikroorganismen stattfinden, da die umgebenden Temperaturen und Randbedingungen unzureichend sind (s. Kap 4.).

In **trockenen Perioden** wird die **Ausgasung der Schadstoffe** gefördert. Problematisch bei diesem Sanierungsverfahren für die oberflächennahe, ungesättigte Zone ist weiterhin, daß auch durch die **intensive landwirtschaftliche Bearbeitung** die Ausgasung leichtflüchtiger Substanzen unterstützt wird. Dadurch wird ein nicht genau quantifizierbarer Teil der Kontamination in die Atmosphäre transportiert.

Schwierigkeiten bereitet bei einer vertikalen Strömungszuführung die vollständige Erfassung unterschiedlicher Tiefenbereiche. **Schluffige und lehmige Schichten** können je nach Ausbildung und Mächtigkeit weite Bereiche **hydraulisch isolieren**, so daß der Vertikalfluß und damit der Eintrag von Nährstoffen, Sauerstoffträgern und Mikroorganismen gestört oder vollständig unterbunden werden kann. Demzufolge werden die „idealen“ Durchströmungsver-

hältnisse, die bei einer in-situ Sanierung Voraussetzung sind, verhindert. Eine ausreichende Sanierung kann in diesen Fällen nicht mehr gewährleistet werden.

Die Benutzung landwirtschaftlicher Maschinen setzt voraus, daß **keine größeren festen Materialien**, wie z.B. Fundamente, Rohrleitungen vorhanden sind, die den Einsatz derartiger Geräte einschränken können. Vor der Anwendung dieses Verfahrens ist daher eine dahingehende Säuberung der Oberfläche erforderlich.

In-situ Verfahren der genannten Art sind demzufolge lediglich für lokal sehr begrenzte Schadensfälle anzuwenden, bei denen ein schneller Abbau erreicht werden kann. So bieten sie sich u.U. als **Sofortmaßnahmen bei lokalen Kontaminationen**, z.B. nach Tanklastunfällen, an.

6.1.2 In-situ Verfahren : Tiefere Bereiche der ungesättigten Zone

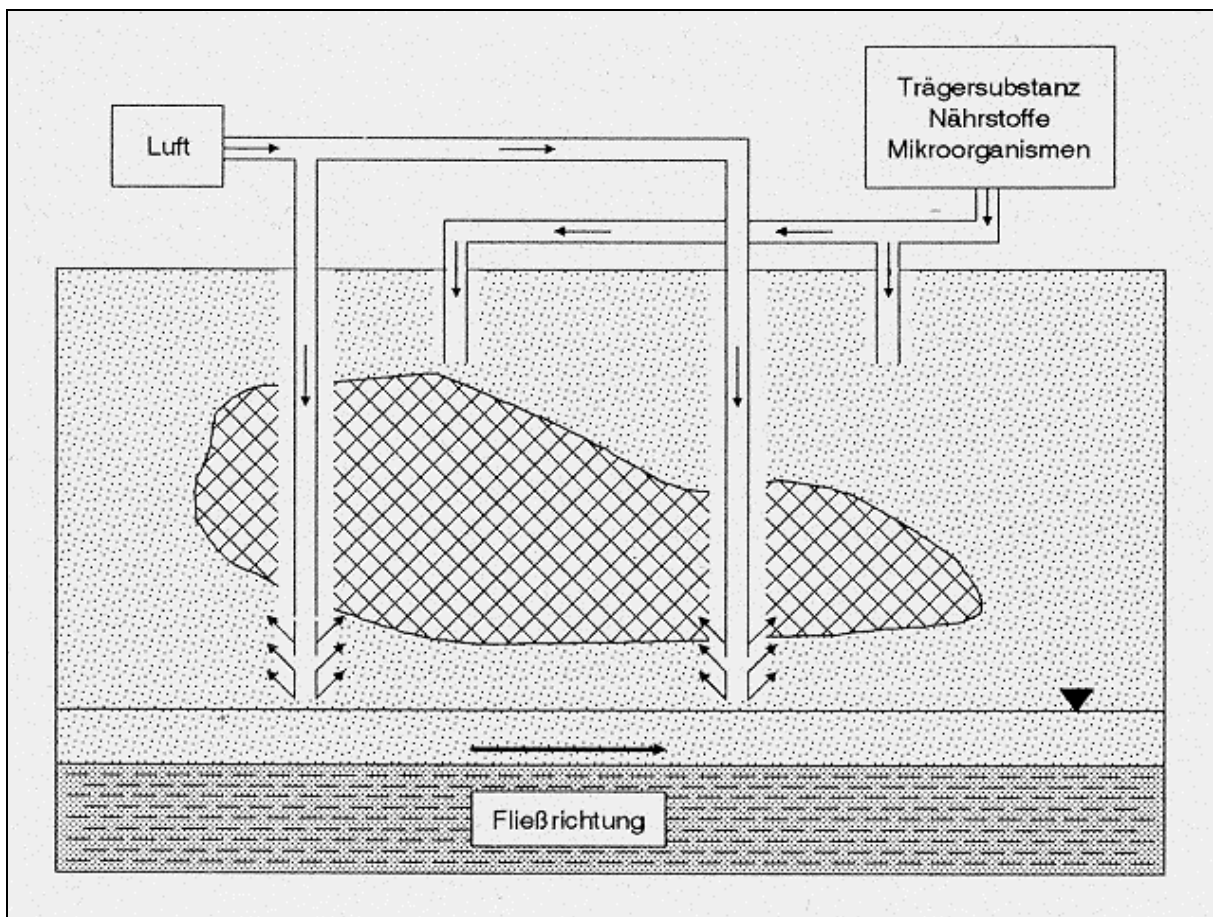


Abb. 6.1-2: Schematische verfahrenstechnische Darstellung der in-situ Sanierung für tiefere Bereiche der ungesättigten Zone

6.1.2.1 Genereller verfahrenstechnischer Ablauf

Obwohl Herstellerangaben von in-situ Sanierungen in tieferen Bereichen der ungesättigten Bodenzone sprechen, ist eine derartige Sanierung im eigentlichen Sinne bisher nur als Pilotprojekt erprobt worden. Zur Zeit muß davon ausgegangen werden, daß es für in-situ Sanierungen der tieferen ungesättigten Zone kein marktgängiges, ausreichend erprobtes Verfahren gibt. Deshalb wird der Demonstrationsversuch exemplarisch dargestellt.

Er basiert auf folgender Konzeption:

- Infiltration und Verteilung einer adaptierten Mikroorganismenkultur und Nährstoffsuspension im Kontaminationsbereich.
Dazu werden standorteigene Mikroorganismen aus dem Schadensherd isoliert und im Labor unter ähnlichen Milieubedingungen angereichert.
- Versorgung der Mikroorganismen mit dem für den Abbau erforderlichen Sauerstoff durch eine Belüftung des Bodens.

Der Eintrag der Mikroorganismen und der Nährstoffe erfolgt über Infiltrationsbrunnen, die über Leitsysteme verbunden sind. Über Belüftungsbrunnen wird die zuvor über eine Befeuchtungseinheit geleitete Umgebungsluft verdichtet in den Untergrund eingebracht. Der Kontaminationsherd wird in der ungesättigten Zone in-situ abgebaut.

6.1.2.2 Technische Variationsmöglichkeiten

Die Infiltrationsbrunnen können je nach Infiltrationsmenge in ihrer Bemessung unterschiedlich ausgelegt sein. In dem Pilotprojekt wurden Filterrohre mit einem Durchmesser von 2,, verwendet, größere Durchmesser sind denkbar.

Die Lage, Tiefe und Verfilterungsart der Einleitstellen richten sich nach der Art der Kontamination und den hydrogeologischen Gegebenheiten. Die Injektionsbrunnen können so angelegt sein, daß die Prozeßkomponenten (Sauerstoff, Nährstoffe, Mikroorganismen, etc.)

- oberhalb der Kontamination (s. Abb. 6.1-2)
- direkt in dem Kontaminationsherd oder
- unterhalb der Kontamination

im Untergrund versickert werden. Wichtig hierbei ist, daß in jedem Fall eine homogene Verteilung der Komponenten im Untergrund erreicht wird.

Der Aufbau der Belüftungsbrunnen ist im wesentlichen dem der Infiltrationsbrunnen ähnlich, damit diese auch zur Zugabe der Prozeßkomponenten verwendet werden können. Die Belüftungsbrunnen enden unterhalb des Kontaminationsherdes und dienen in erster Linie zur Belüftung der ungesättigten Bodenzone.

Der Komponenteneintrag kann auf zwei Weisen erfolgen

- mengengeregelter Eintrag über ein Leitungssystem, welches an die Injektionsbrunnen angeschlossen ist, oder
- manueller Eintrag über Belüftungsbrunnen.

Die Anreicherung der Umgebungsluft erfolgt über eine Befeuchtungseinheit. Anschließend wird sie verdichtet in den Boden eingebracht.

Die Sanierungsdauer bei diesem Demonstrationsvorhaben umfaßte ca. 16-17 Monate. Je nach Zusammensetzung und Konzentration der Kontamination muß aber mit längeren Sanierungszeiträumen gerechnet werden.

6.1.2.3 Verfahrenstechnische Optimierung

Bei dieser Sanierungstechnik muß darauf geachtet werden, daß eine Ausbreitung der Kontamination im Untergrund verhindert wird. Demzufolge dürfen nur geringe Flüssigkeitsmengen in den Untergrund eingetragen werden, damit Sickervorgänge ins Grundwasser unterbleiben. Zur Vermeidung des Wasseraustrags in tiefere Schichten ist demzufolge eine ausgewogene Bilanzierung des Bodenwassergehaltes unbedingt erforderlich, der während der gesamten Sanierung kontinuierlich überprüft werden muß.

Eine während des Demonstrationsvorhabens vorhandene Bodenabdeckung (Bebauung des Geländes) unterstützte die Belüftungsmaßnahmen und verhinderte eine Ausgasung der eingedühten Luft. Bei der Anwendung des Verfahrens an Standorten, die weniger günstige Verhältnisse aufweisen, muß deshalb darauf geachtet werden, daß Bodenluft, u.U. auch mit leichtflüchtigen Komponenten aus der Kontamination vermischt, nicht entweichen kann. Im Bedarfsfall ist eine entsprechende Oberflächenabdeckung vorzusehen. Für den wirkungsvollen Einsatz der zugeführten Komponenten müssen vorhandene Inhomogenitäten des Untergrundes berücksichtigt werden. Es empfiehlt sich daher, bei sehr inhomogen aufgebautem Untergrund von wenigen Injektionen abzusehen und die Kontamination flächenmäßig bzw. räumlich zu erfassen. Dazu ist der Schadensherd **abschnittsweise in horizontaler und vertikaler Richtung** zu behandeln. Dabei können z.B. **tiefenverstellbare Einsatzrohre** in den Injektionsbrunnen eingesetzt werden, mit denen gezielt bestimmte Tiefenbereiche der Kontamination angegangen werden können. Weiterhin ist eine Erhöhung der Injektionspunktdichte erforderlich, um auch die gesamte Ausdehnung der Kontamination zu erfassen. Dazu wird üblicherweise eine Behandlung des Kontaminationsherdes von der Peripherie zum Zentrum hin durchgeführt. Punktförmige Injektionen sind dagegen für eine gezielte Behandlung einzelner lokaler Schadensbereiche geeignet.

6.1.2.4 Bewertung des Verfahrens

Vorteile:

Durch den Verbleib des Kontaminationskörpers am Schadensort kann eine **zusätzliche Belastung der Umgebung vermieden** werden. Kombiniert man dieses Verfahren mit einer Bodenluftabsaugung, können leichtflüchtige Komponenten eliminiert werden.

Nachteile:

Bei dieser Art der Sanierungstechnik ist der **Stofftransport an die Kontamination problematisch**. Der notwendige Sauerstoff wird über **Lanzen** eingedüst, die einen relativ **kleinen Wirkungsbereich** haben. Eine flächendeckende Erfassung größerer kontaminierter Bereiche ist nur mit Hilfe eines sehr dichten Rasters von Infiltrationsstellen zu erreichen.

Durch **Adsorptionsvorgänge** an organischen Zwischenlagen oder Tonlinsen kann die Ausbreitung der zugegebenen Komponenten erschwert werden. Es kann außerdem zum **Verstopfen der Porenräume** und zur **Immobilisierung** der eingebrachten Komponenten kommen.

Weiterhin beeinflusst auch der pH-Wert den biologischen Abbau. Die Bakteriengruppen benötigen unterschiedliche pH-Werte für ihre biologische Aktivität. Der aktuelle pH-Wert eines Bodens wird aber weitgehend von seiner Zusammensetzung bestimmt. **PH-Wert Verschiebungen** in Richtung auf einen für biologische Abbauvorgänge optimalen Wert sind, zumal bei Böden mit hoher Pufferkapazität, so gut wie **unmöglich**. Erschwerend kommt hinzu, daß durch biologische Abbauvorgänge lokale pH-Wert Verschiebungen entstehen können, die sich nur schwer korrigieren lassen.

Bei der in-situ Behandlung von kontaminiertem Material müssen erst die Voraussetzungen geschaffen werden, um mikrobielle Aktivitäten in Gang zu setzen. Da im Erdreich das **Sauerstoffangebot** häufig der **limitierende Faktor** ist, wird versucht, den Sauerstoffgehalt durch den Eintrag von **freiem Sauerstoff (O₂)**, **Ozon (O₃)**, **Wasserstoffperoxid (H₂O₂)** oder **Nitrat (NO₃⁻)** zu erhöhen. Unbeachtet bleibt häufig jedoch, daß sowohl Ozon als auch Wasserstoffperoxid zum einen **stark bakterizid** wirken können und auf der anderen Seite auch **organische Substanzen direkt zu oxidieren** vermögen. Damit ist eine **chemische Umsetzung** von z.B. Kohlenwasserstoffen zu polaren Verbindungen möglich, **ohne** daß ein **mikrobieller Abbau** stattgefunden haben muß. Die polaren Verbindungen sind schwieriger zu analysieren und in der Regel wasserlöslicher als die Ausgangsstoffe.

Metalle wie z.B. Blei oder Antimon können ebenfalls durch diese Oxidationsmittel mobilisiert werden.

Aus diesen Gründen sind bei in-situ Sanierungen der tieferen ungesättigten Bodenzone Maßnahmen zur **Sicherung bzw. Überwachung des angrenzenden Geländes bzw. Des Grundwassers** unabdingbar. Dazu bieten sich hydraulische oder mechanische Eingriffe an. Der **Überwachungsaufwand** ist enorm. Ihm kommt sowohl aus Gründen der Prozeßüberwachung, als auch wegen sicherheitstechnischer Gesichtspunkte eine entscheidende Rolle zu, denn es ist nahezu **unmöglich** bei einem offenen System, wie es der Boden darstellt, eine sichere **Eingrenzung des Reaktorraums** vorzunehmen.

6.1.3 In-situ Verfahren: Gesättigte Zone

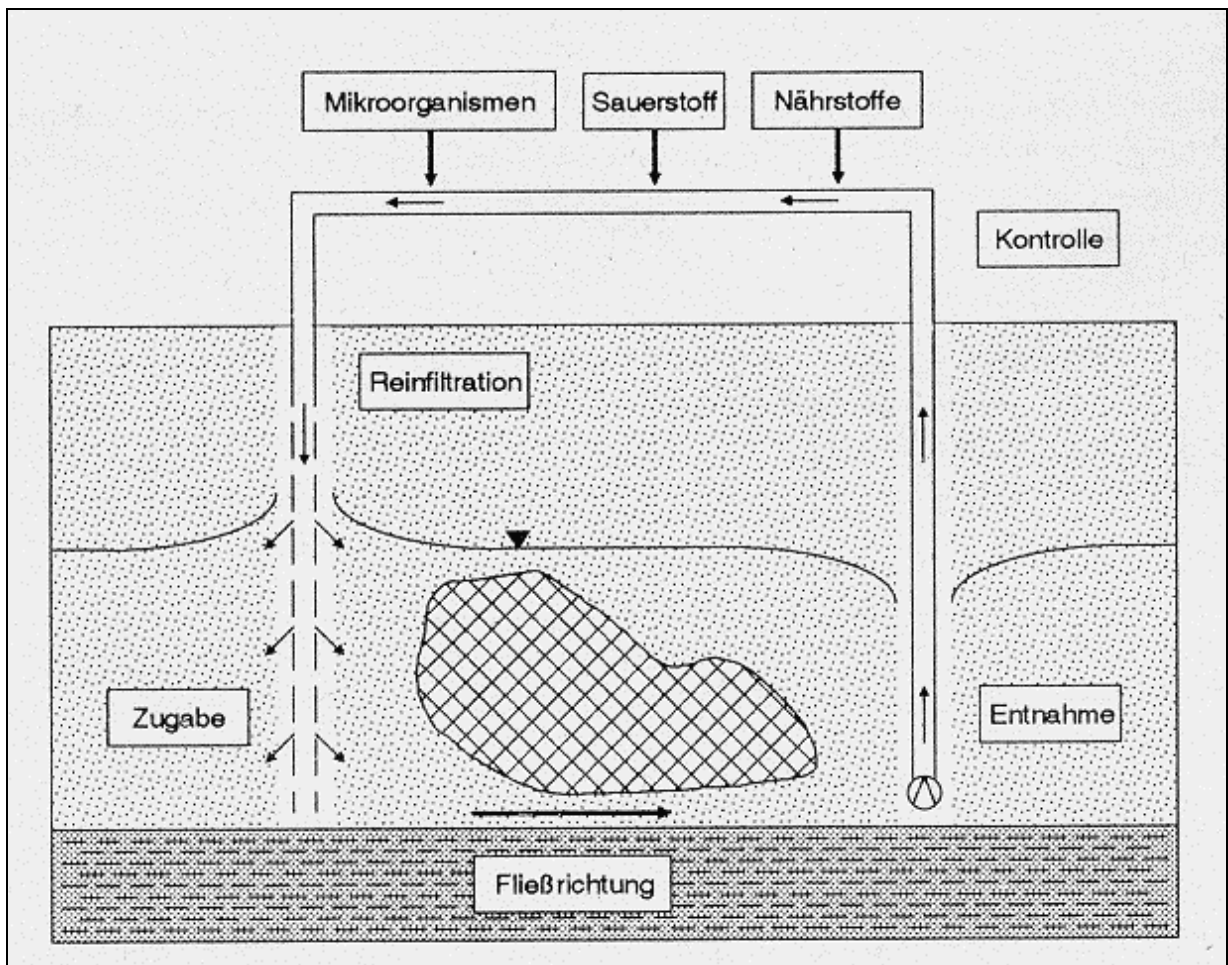


Abb. 6.1-3: Schematische verfahrenstechnische Darstellung der mikrobiologischen in-situ Sanierung für die gesättigte Zone

6.1.3.1 Genereller Verfahrenstechnischer Ablauf

Marktgängige Verfahren zur reinen in-situ Sanierung der gesättigten Zone sind sehr selten; in der Regel werden sie einzelfallspezifisch entwickelt und angewendet. Ihr Einsatz ist dann erfolgversprechend, wenn möglichst gute geologische, hydrogeologische, biologische und chemisch-physikalische Voraussetzungen vorliegen, die in der Realität allerdings nur selten anzutreffen sind.

Der grundsätzliche Ansatz der Verfahren zur in-situ Sanierung der gesättigten Zone beruht darauf, daß der Kontaminationsherd im Grundwasserbereich durch Einzelbrunnen oder eine Brunnenreihe eingegrenzt wird. Im Grundwasserabstrom des Schadensherdes wird ein Entnahmehrunnen eingerichtet, aus dem kontaminiertes Grundwasser gefördert wird.

Oberirdisch erfolgt dann die analytische Kontrolle des entnommenen Wasser hinsichtlich der Parameter

- Schadstoffkonzentration
- Schadstoffzusammensetzung
- Mikroorganismendichte sowie
- Milieufaktoren (Sauerstoffangebot, Nährstoffangebot etc.).

Nach der Analyse der o.a. Parameter werden entsprechend der gewonnenen Ergebnisse Sauerstoff, Nährstoffe sowie u.U. Mikroorganismen dem entnommenen Wasser hinzugefügt und anschließend oberhalb des Schadensherdes reinfiltiert. Bei der Durchströmung des Schadensherdes wird die Kontamination in-situ, d.h. an Ort und Stelle im Untergrund abgebaut.

6.1.4 Kombinierte in-situ/on-site Verfahren für die gesättigte Zone

Die kombinierten **in-situ/on-site Verfahren** für die gesättigte Zone sind Variationen des dargestellten in-situ Ansatzes. Da sie üblicherweise auch nichtbiologische Verfahrenskomponenten enthalten, sind sie thematisch dem Handbuch nicht zuzuordnen. Sie sollen aber dennoch kurz vorgestellt werden, weil sie den Grenzbereich der biologischen Sanierungsverfahren darstellen und häufig als biologische Sanierungsverfahren angeboten werden.

Bei den kombinierten in-situ/on-site Verfahren für die gesättigte Zone lassen sich prinzipiell vier Verfahrensarten unterscheiden:

Verfahrensart A: Entnahme des kontaminierten Grundwassers und Aufbereitung in einer on-site Behandlungsanlage

Im kontaminierten Grundwasserbereich werden Einzelbrunnen oder Brunnenreihen installiert. Entsprechend der natürlichen Ergiebigkeit des Grundwasserleiters wird kontaminiertes Grundwasser entnommen und einer on-site Behandlungsanlage zugeführt, in der die Schadstoffe eliminiert werden. Das behandelte Grundwasser wird nicht mehr infiltriert, sondern zur Entsorgung in die Kanalisation oder einen Vorfluter eingeleitet.

Die Entfernung der Kontaminanten aus dem Untergrund hängt von der Wasserlöslichkeit der einzelnen Schadstoffe ab. Sie kann daher nur so weit erfolgen, wie ein Stoffübergang durch Lösung und Suspension im Untergrund nach chemisch-physikalischen Gesetzmäßigkeiten möglich ist.

Die Sanierungsdauer kann je nach Kontamination und Untergrundverhältnissen sehr lange Zeiträume, u.U. Jahrzehnte betragen.

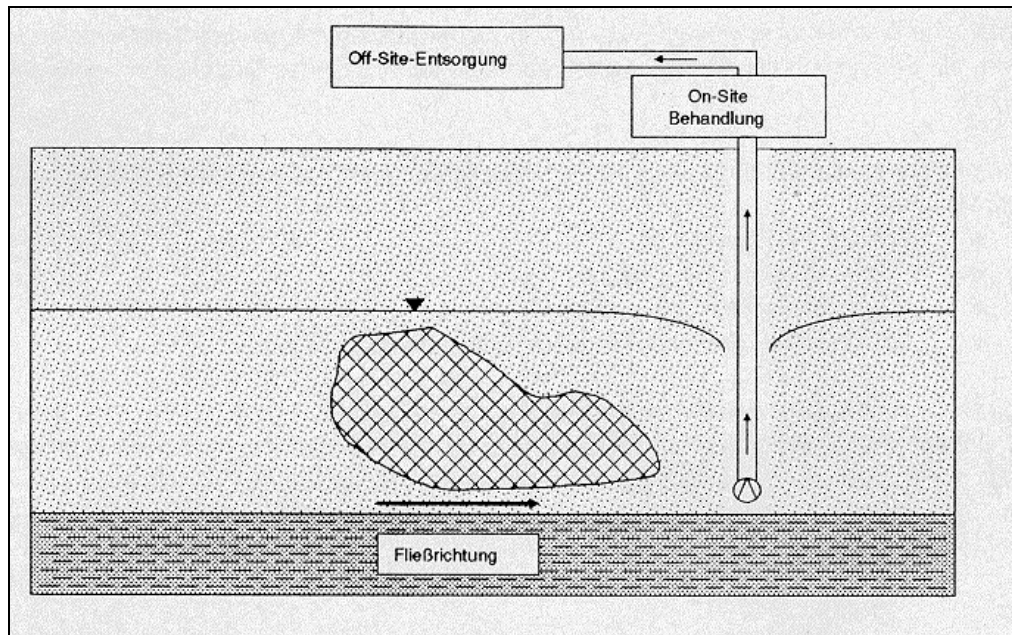


Abb. 6.1-4: Schematische verfahrenstechnische Darstellung eines kombinierten in-situ/on-site Sanierungsverfahrens für die gesättigte Zone

Verfahrensart B: Dekontamination des Schadstoffherdes durch on-site Behandlung und Reinfiltration (Spülkreislauf)

Das kontaminierte Grundwasser wird über einen Entnahmebrunnen an die Oberfläche gepumpt und in einer on-site Behandlungsanlage aufbereitet. Das behandelte Wasser wird anschließend über Infiltrationsbrunnen reinfiltrierte, die verbleibenden Reststoffe aus der Aufbereitung der Entsorgung zugeführt.

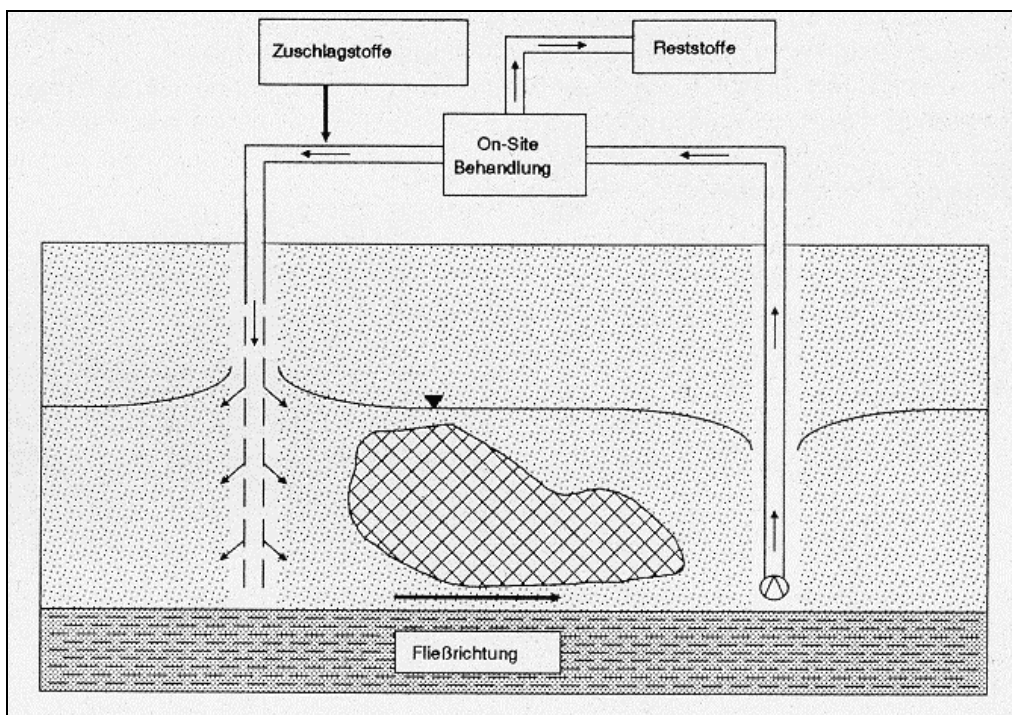


Abb. 6.1-5: Schematische verfahrenstechnische Darstellung eines Spülkreislaufs für die gesättigte Zone

Verfahrensart C: Dekontamination des Schadstoffherdes durch on-site Behandlung und Reinfiltration mit Zuschlagstoffen (Spülkreislauf)

Das über Entnahmebrunnen an die Oberfläche gepumpt und aufbereitete Grundwasser wird durch Beimischung von Zuschlagstoffen angereichert und reinfiltriert. Die zugemischten Substanzen sollen die biologischen und chemischen Vorgänge in der gesättigten Zone verstärken und die Mobilisierung der Schadstoffe beschleunigen.

Anfallende Reststoffe aus der Aufbereitung werden der Entsorgung zugeführt.

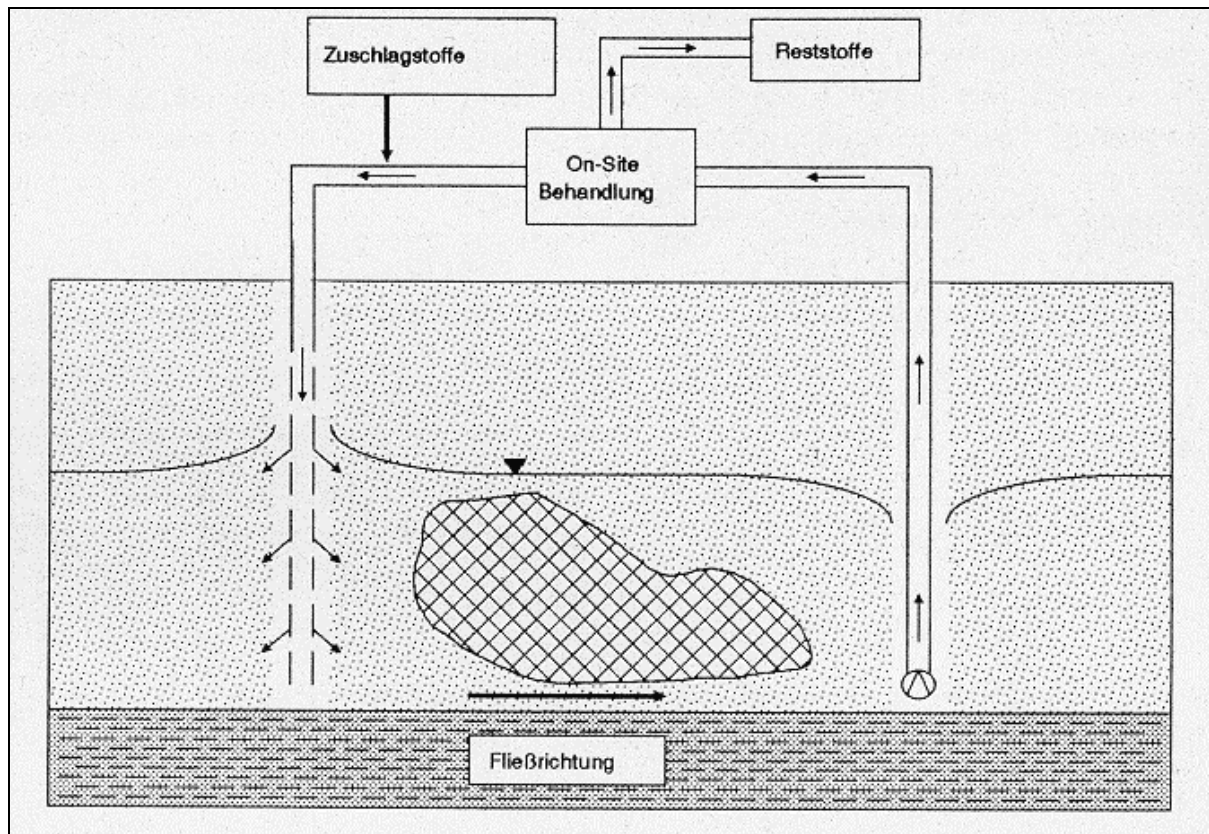


Abb. 6.1-6: Schematische verfahrenstechnische Darstellung eines Spülkreislaufs mit Zuschlagstoffzugabe für die gesättigte Zone

Verfahrensart D: Spülkreislauf kombiniert mit einer Schutzinfiltration

Diese Verfahrenstechnik umfaßt zwei getrennt installierte Kreisläufe, den Spülkreislauf und die Schutzinfiltration.

Spülkreislauf:

Durch einen gezielten Einsatz von Schluckbrunnen wird die im Untergrund befindliche Kontamination eingegrenzt. Über diese Schluckbrunnen werden Zusätze (Abb. 6.1 -7) in den zu sanierenden Bereich eingebracht. Die Sauerstoffversorgung erfolgt entweder über Wasserstoffperoxid bzw. NO_3^- als Elektronenakzeptor oder über eine Sauerstoff- bzw. Luftbegasung.

Nach erfolgter Reaktion des Grundwassers mit der Kontamination wird das kontaminierte Wasser über Entnahmebrunnen an die Erdoberfläche gepumpt. Dort wird es anschließend der

biologischen on-site Reinigung zugeführt, in der die gelösten Abbauprodukte sowie die restlichen Schadstoffe abgebaut werden können. Nach Wiederanreicherung des Prozeßwassers mit Mikroorganismen und Nährstoffen erfolgt die erneute Injektion in den Untergrund.

Schutzinfiltration:

Über zusätzlich abgeteufte Injektionsbrunnen im weiteren Bereich des Schadensherdes erfolgt eine beständige Isolierung der kontaminierten Zone durch eine Schutzinfiltration, wobei Grundwasser aus anderen Grundwasserbereichen bzw. Stockwerken an die Oberfläche gepumpt und anschließend reinfiltriert wird. Diese Maßnahme soll einer Ausbreitung der Kontamination in unbelastete Grundwasserbereiche entgegenwirken. Anstelle einer Schutzinfiltration ist prinzipiell auch eine Isolierung durch Spundwände oder andere mechanische Barrieren je nach Tiefenlage des Grundwasserleiters möglich.

Die Konzeption und Durchführung einer Schutzinfiltration ist aufgrund der vielfältigen hydraulischen Wechselwirkungen sorgfältig zu planen und sollte nur von erfahrenen Hydrogeologen durchgeführt werden, da auch die steuerungstechnische Überwachung und Begleitung solcher Maßnahmen sehr komplex ist.

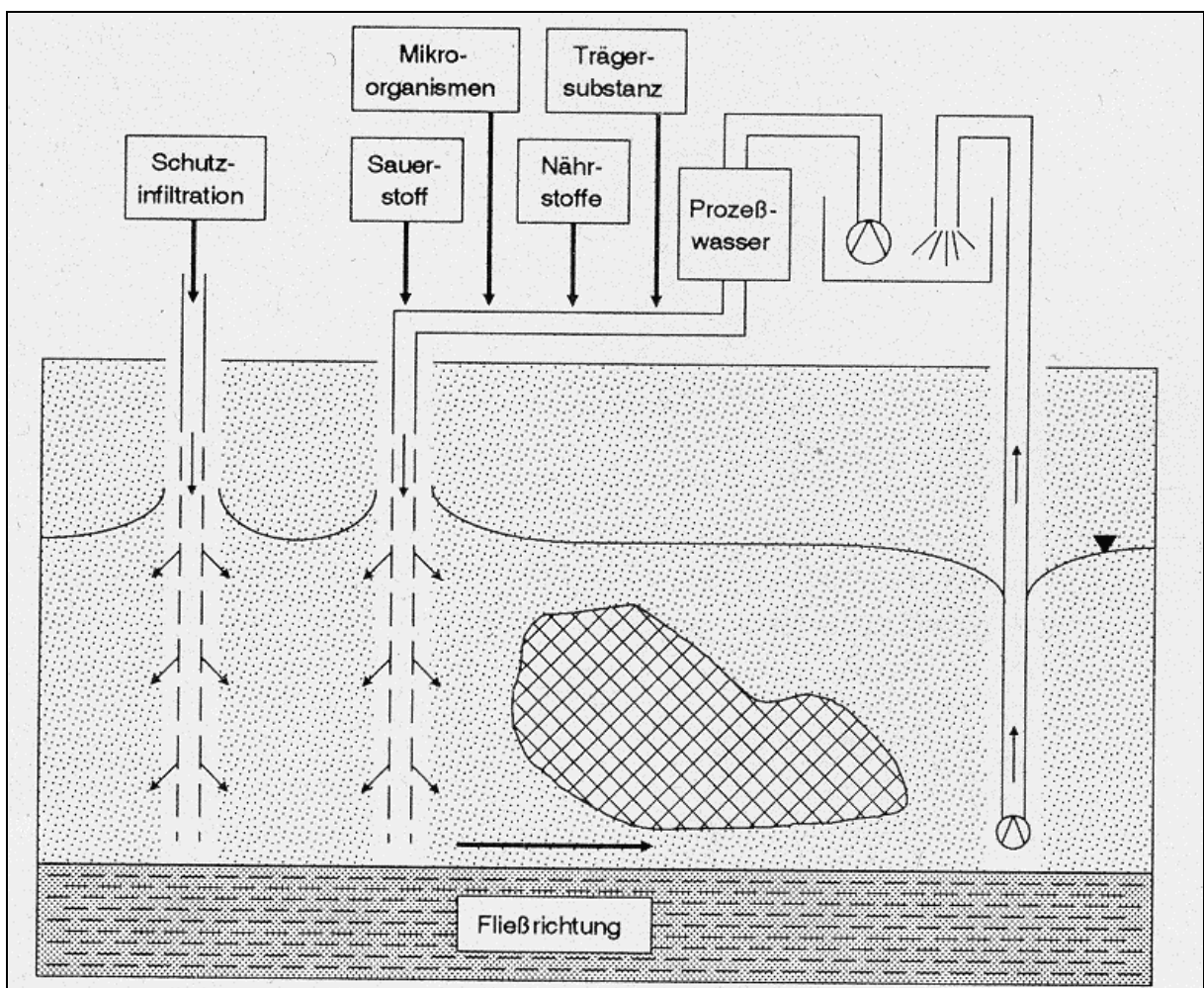


Abb. 6.1-7: Schematische verfahrenstechnische Darstellung eines Spülkreislaufs in Kombination mit einer Schutzinfiltration für die gesättigte Zone

6.2 On-/Off-site Verfahren

Während die biologischen in-situ Verfahren in der Altlastensanierung sich noch im Stadium der Entwicklung befinden, werden die **on-/off-site Verfahren** der mikrobiologischen Bodenreinigung bereits nahezu routinemäßig eingesetzt.

Die on-/off-site Verfahren zeichnen sich im Vergleich zu den in-situ Verfahren, durch eine optimiertere Prozeßsteuerung und Prozeßkontrolle aus. Zur Intensivierung der biochemischen Abbauprozesse kann verfahrensspezifisch eine Vorbehandlung des Bodens, Belüftung, Bewässerung sowie Nährstoffzugabe erfolgen.

Die Bodenbehandlung kann z.B. mittels Landfarming, in Regenerationsmieten oder Bioreaktoren durchgeführt werden. Damit besteht gegenüber den in-situ Verfahren der Vorteil, den Boden aufbereiten, gleichmäßig homogenisieren und gezielt Nährstoffe zugeben zu können. Mit diesen Prozeßschritten kann steuernd in den Abbauprozess eingegriffen werden, wodurch sowohl eine Optimierung der Abbaurate als auch eine Verkürzung der Behandlungsdauer erzielt werden soll.

Prinzipiell werden drei verschiedene on-/off-site Verfahrenstechnologien unterschieden:

- Landfarming
- Regenerationsmieten (Naß- und Trockenmieten) sowie
- Bioreaktoren.

Jedes Verfahren kann für verschiedene Bodenmaterialien und Schadstoffe unterschiedlich gut geeignet sein. Grundsätzlich sind hierbei die Überlegungen aus Kap. 5, die die Möglichkeiten des Abbaus verschiedener Schadstoffe aufzeigt, bei der Verfahrensbeurteilung zu berücksichtigen. Außerdem sind im Vorfeld gezielte Bodenuntersuchungen durchzuführen, um die Einsatzmöglichkeiten von on-/offsite Verfahren zu konkretisieren.

Die Bodenuntersuchungen sollen Aufschluß geben über

- die Art der abzubauenen Schadstoffe
- die Schadstoffkonzentrationen
- die Feuchte- bzw. Den Wassergehalt des kontaminierten Materials
- die vorhandene Mikroflora sowie
- die Bodenkennwerte (Körnungsgröße, Tonanteile etc.).

Weiterhin sollte untersucht werden, ob Überkorngrößen vorliegen, die einer separaten Zerkleinerung zugeführt werden müssen. Die dafür in Frage kommenden Aufbereitungseinrichtungen sind i.d.R. Bestandteile der angebotenen Verfahren.

6.2.1 Landfarming

6.2.1.1 Genereller verfahrenstechnischer Ablauf

Das sog. "Landfarming" ist besonders in den USA und in den Niederlanden zur biologischen Behandlung von Ölschlammern sowie ölverunreinigten Böden und Bodenverunreinigungen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen verbreitet. Dabei wird der kontaminierte Bereich mit dem Pflug unter sauberes Material gemischt, wodurch eine Verdünnung der Schadstoffkonzentration erreicht wird. Zur Düngung wird anschließend noch Klärschlamm aufgetragen. Diese Art des Landfarmings ist in der Bundesrepublik Deutschland abfallrechtlich nicht zulässig.

In der Bundesrepublik Deutschland wird unter Landfarming das Anlegen großer, landwirtschaftlich bearbeitbarer Flachbeete verstanden. Das kontaminierte Material wird ausgekoffert und falls erforderlich zerkleinert. Dabei werden grobe Bestandteile, wie Ziegel oder Betonbrocken aussortiert. Das verbleibende Material durchläuft anschließend Shredder- und/oder Siebanlagen, um die gewünschte Partikelgröße zu erhalten, für die die Anwendung landwirtschaftlicher Geräte geeignet ist. Die groben Überstücke werden auf die gewünschte Korngröße zerkleinert und dem übrigen kontaminierten Material beigemischt. Das so aufbereitete Material wird dann auf großflächigen Flachbeeten in einer Höhe bis zu 40 cm aufgeschüttet und während der Behandlung unter Zugabe von Nährstoffen, Trägersubstanzen und Mikroorganismen wiederholt durchgepflügt.

Die Beete sind zur Basis hin abgedichtet, um austretendes Sickerwasser aufzufangen. Eine Abdeckung ist meist nicht vorgesehen. Zur Erhöhung der Drainagewirkung kann zusätzlich eine Sandschicht eingebaut werden.

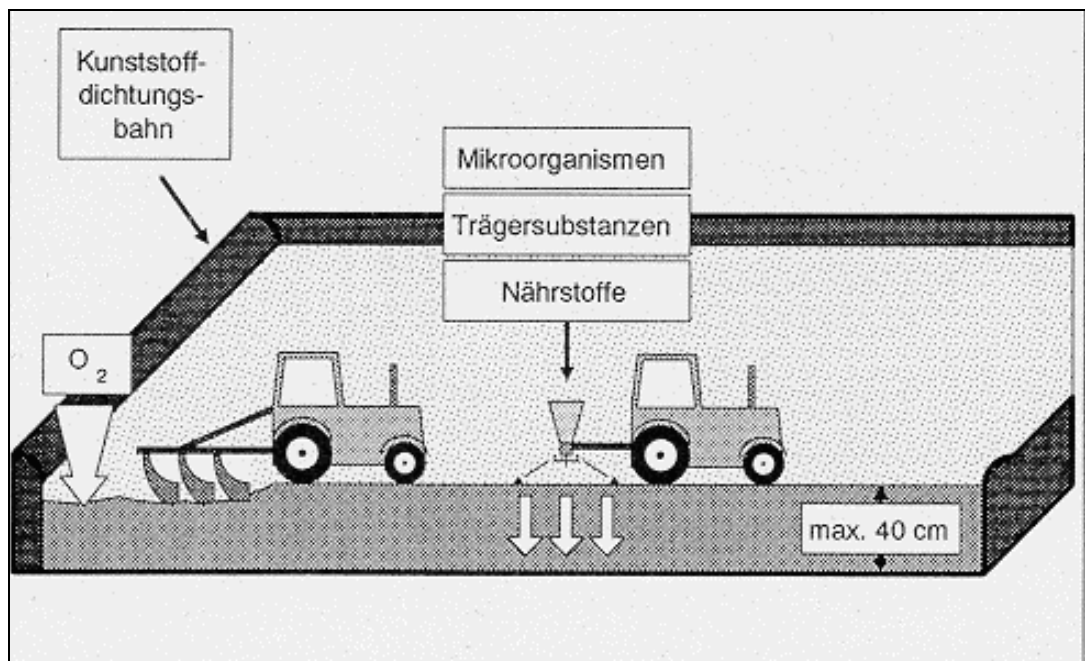


Abb. 6.2-1: Schematische Darstellung des Landfarmings (verändert nach PROBIOTEC /BGA/WaBoLu 1988)

6.2.1.2 Technische Variationsmöglichkeiten

Je nach Verfahrensanbieter werden die Flachbeete mit unterschiedlichen Ausführungen angeboten:

Aufbau der Flachbeete

Höhe/Lagendicke

Das zuvor aufbereitete Material wird üblicherweise als quasi homogenes Gemisch in einer **Höhe** von maximal **0,4 m** aufgeschüttet.

Einige Anbieter schütten das kontaminierte Material auch bis zu eine Höhe von 0,7-0,8 m auf. Durch den Einsatz von Zwangsbelüftern und zusätzlicher Beheizung kann die Aufschüttungshöhe bis zu 1-1,5 m vergrößert werden. Diese Varianten des Landfarmings haben aber schon eher den Charakter einer Regenerationsmiete (s. Kap. 6.2.2). Die verfahrenstechnischen Unterschiede sind hier fließend.

Form der Beete

Die Flachbeete werden i.d.R. in einer rechteckigen Form errichtet, wobei sich die Größe der Beete nach dem Volumen des zu behandelnden Materials und dem verfügbaren Platzbedarf richtet.

Flächenbedarf

Der Flächenbedarf für das Landfarming variiert je nach Volumen des verunreinigten Bodens und kann bis zu 2 ha einnehmen. Zur Aufrechterhaltung der Infrastruktur und zur Verwendung der landwirtschaftlichen Maschinen sind ausreichend dimensionierte Zufahrtswege, wie z.B. Straßen notwendig. Weiterhin ist zu beachten, daß für die erforderlichen Aufbereitungseinrichtungen, wie z.B. Brecher- und Siebanlagen, genügend Stellfläche vorgesehen wird.

Abdeckung

Die Flachbeete werden i.d.R. **ohne spezielle Abdeckung** betrieben. Verschiedentlich werden sie aber auch durch ein Zelt oder eine Halle abgedeckt, um auftretende Emissionen aufzufangen und in nachgeschalteten Abluftbehandlungsanlagen zu reinigen.

Einige Anbieter **bepflanzen die Beete** und fördern somit den mikrobiellen Abbau in den Wurzelzonen.

Weiterhin kann durch die Abdeckung der Flachbeete mit einer **sauerstoffdurchlässigen Folie** der Einfluß der Witterung verringert und die Temperatur im Beet durch den erzielten Treibhauseffekt erhöht werden.

Basisabdichtung

Zur Basis hin werden die Beete entweder mit einer bis zu 0,5 cm starken **Kunststoffdichtungsbahn (PVC, HDPE)** abgedichtet oder es werden verdichtete Tonlagen als Untergrundabdichtung verwendet. Einige Anbieter verwenden auch Beton als Basisabdichtung.

Drainage

Zur Erhöhung der Drainagewirkung kann eine **Sandschicht** eingebaut werden, oder aber die Drainagewirkung wird über ein zusätzliches **Entwässerungssystem** verstärkt.

Bauzeit zur Erstellung der Flachbeete

Die Bauzeit der Flachbeete beträgt je nach Fläche, Abdeckung und Untergrundaufbau **einige Tage**.

Verfahrenstechnik

Durchmischung

Die aus der Landwirtschaft stammenden Arbeitsprozesse mit **Eggen, Pflügen, Fräsen** etc. Werden zur Homogenisierung des Materials und damit zur gleichmäßigen Verteilung der Schadstoffe eingesetzt. Die Beete werden in Abständen zwischen einigen Wochen oder Monaten durchmischt.

Bewässerung

In der Regel erfolgt **keine gesonderte Bewässerung** der Beete. Die Feuchtigkeit wird über Mikroorganismensuspensionen eingetragen.

Im Zusammenhang mit einer **Tiefenauflockerung** der Beete kann aber auch **Wasser** zur Erhaltung der Bodenfeuchte durch verschiedene Bewässerungsvorrichtungen mit eingetragen werden.

Belüftung

Zur Steigerung der Belüftung und zur gleichzeitigen Sicherstellung der Tiefenauflockerung wird das Beet z.B. durch **landwirtschaftliche Pflugmaschinen** oder durch **Fräsen** in regelmäßigen Abständen aufgelockert.

Weiterhin kann die Belüftung des aufgeschütteten Bodenmaterials mit Druckluft, die über pulsierende Injektionslanzen in bestimmten Abständen in das Beet eingedüst wird, erfolgen. Diese Maßnahme trägt gleichzeitig zur Lockerung der Bodenstruktur bei. Dabei auftretende Emissionen werden, falls die Behandlung nicht überdacht erfolgt üblicherweise nicht gesondert behandelt, sondern gehen in die Atmosphäre über.

Komponentenzumischung

Je nach Verfahrensanbieter werden dem zu behandelnden Material unterschiedliche Komponenten zugemischt:

- **Nährstoffe**

Die Art, Häufigkeit der Zudosierung, die eingesetzte Menge/t Boden sowie das Mischungsverhältnis werden nach anbieterspezifischen Rezepturen zusammengestellt und eingebracht. Sie richten sich nach dem Nährstoffbedarf der verwendeten Mikroorganismen sowie nach Laboruntersuchungen.

- **Strukturverbessernde Zusätze**

Es können unterschiedliche strukturverbessernde Zusätze wie z.B. Borke, Kompost, Stroh etc. verwendet werden. Sie dienen zur Auflockerung des Bodens und zur besseren Durchmischung des kontaminierten Materials. Weiterhin sollen sie auch einen besseren Kontakt von Mikroorganismen zum kontaminierten Material ermöglichen (s. auch Kap. 7). Die meisten angebotenen Substanzen sind verrottbar.

- **Mikroorganismen**

Die Art, Menge, Zusammensetzung der einzubringenden Mikroorganismen werden von verschiedenen Verfahrensanbietern unterschiedlich gehandhabt. Meist richten sich die Mengen nach Laboranalysen und verfahrensspezifischen Besonderheiten.

Zur Beschleunigung des mikrobiellen Abbauvorganges werden autochthone Mikroorganismen in einem Fermenter vermehrt und anschließend mit Nährstoffen gemischt. Das Mikroorganismen-Nährstoff-Gemisch wird dann in einen herkömmlichen landwirtschaftlichen Sprüh-ausleger oder in einen Schleuderstreuer eingefüllt, der auf einem Traktor montiert wird. Von dort aus wird die Mischung gleichmäßig über das Beet verteilt. Die anschließende Bearbeitung der Beete mit der Motorhacke stellt eine gründliche Verteilung der zugegebenen Mischung unter das Bodenmaterial sicher.

Emissionen

Je nach Anbieter und Verfahrensart können unterschiedliche Emissionen auftreten:

- **Sickerwasser**

Anfallendes Sickerwasser kann als gereinigtes Prozeßwasser der Behandlung wieder zugegeben werden oder als gereinigtes Abwasser der öffentlichen Kanalisation bzw. Vorfluter zugeführt werden.

- **Abluft**

Auftretende Emissionen in die Luft können bei einer überdachten Behandlung im Zelt oder in der Halle, z.B. an Biofiltern gereinigt werden und anschließend in die Atmosphäre abgegeben werden.

Bei einer Behandlung unter freiem Himmel ohne Abdeckung werden die auftretenden Emissionen nicht gefaßt.

Infrastruktur

Je nach Verfahren sind Anschlüsse für Strom, Wasser, Druckluft, Abwasser etc. erforderlich. Die benötigten Anschlußleistungen variieren sowohl zwischen den Anbietern, als auch innerhalb eines Verfahrens je nach Größe und Anlagenausstattung der Behandlung.

Genehmigungsrechtliche Erfordernisse

Es ist immer im Einzelfall zu prüfen, inwieweit Genehmigungen nach

- Abfallgesetz (AbfG)
- Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG)

- Wasserhaushaltsgesetz (WHG)
- sonstige Gesetze, die u.U. einzelne Bau- und Anlagenteile betreffen

für den Bau und Betrieb von Flachbeeten vorliegen müssen.

Wirtschaftliche Aspekte

Durchsatz

Der **Durchsatz und erforderliche Mindestmengen** zur Reinigung kontaminierten Materials sind je nach Verfahren unterschiedlich und variieren deutlich.

Dauer der Sanierung

Die Sanierungsdauer ist sehr unterschiedlich. Sie hängt von den Steuerungsmöglichkeiten der zugegebenen Prozeßstoffe, der verwendeten Mikroflora, von der Abbaumöglichkeit der einzelnen Schadstoffe sowie von der zu sanierenden Schadstoffmenge ab.

I.d.R. ist aber mit Sanierungszeiten **von mehreren Monaten bis zu einigen Jahren** zu rechnen.

Kosten

Die Kosten eines Verfahrens richten sich nach den angebotenen Leistungen. Kosten unter **150,-DM/t Boden** sind, bei Einhaltung aller kostenrelevanten Faktoren der Sanierung, jedoch heute **kaum noch realistisch**. Bei der Einschätzung ist immer zu prüfen, ob die Kosten bereits durch Faktoren wie

- Voruntersuchungen
- Bodenvorbereitung
- Auf- und Abbau
- spezielle Schadstoffgruppen
- Kultivierung der Mikroorganismen
- Nähr- und Zuschlagstoffe
- Laboranalytik

enthalten, oder ob sich durch entsprechende Einrechnung Kostenerhöhungen ergeben können.

6.2.1.3 Bewertung des Verfahrens

Vorteile

Das Landfarming ist **verfahrenstechnisch und steuerungstechnisch sehr einfach handhabbar**.

Bei ausreichender Fläche und genügend Zeit kann für bestimmte Schadstoffe, vor allem Mineralölkohlenwasserstoffe, eine erfolgreiche Sanierung durchgeführt werden.

Nachteile

Kritisch ist anzumerken, daß bei dieser Verfahrenstechnik je nach Art der Kontamination mit nicht zu unterschätzenden **Emissionen** der Schadstoffe ("**Strip-Effekt**") in die Atmosphäre zu rechnen ist. Dieser Effekt tritt vor allem während des Pflügens der Beete, aber auch bei der Tiefenlockerung durch pulsierende Luftzufuhr auf.

Nachteilig auf den mikrobiellen Abbau wirken sich weiterhin **Temperaturschwankungen** aus. Beim Landfarming sind die Beete verstärkt Temperaturschwankungen ausgesetzt, wenn sie ohne Abdeckung betrieben werden. Wie in Kap. 4 dargestellt ist, benötigen aber Mikroorganismen für die Abbauproduktivität bestimmte optimale Temperaturbedingungen. Ein Temperaturabfall oder -anstieg bedeutet eine **Verminderung der Abbaurate**, eine **Verlängerung der Sanierungsdauer** und eine **Steigerung der Kosten**.

Die zur Anwendung kommenden **Kunststoffdichtungsbahnen** für die Basisabdichtung verhindern zunächst Emissionen in den anstehenden Untergrund bzw. Das Grundwasser. Als Abdichtungsmaterial sind aber Folien insofern problematisch, weil Schadstoffe durch die Folien **hindurch diffundieren** können oder sich durch **Sorptionseffekte** in/an der Folie anreichern können. Ist dies der Fall, wird ein **biologischer Abbau vorgetäuscht**, der nicht quantifizierbar ist.

Möglicherweise auftretende Beschädigungen der Abdichtung, z.B. durch das eingesetzte landwirtschaftliche Gerät oder durch Nagetierfraß ist denkbar. Unkontrolliertes Austreten von Schadstoffen in den Untergrund kann die Folge sein.

Aus der geringen Schichthöhe resultiert beim Landfarming der **charakteristische große Platzbedarf**. Dies kann sich bei einem nur geringen Flächenangebot negativ, z.B. auf die Größe der einzusetzenden Maschinen oder die Sanierungsdauer auswirken.

Weiterhin ist beim Landfarming als negativ festzuhalten, daß zusätzliche **punktförmige Kontaminationen durch auslaufende Schadstoffe** (z.B. Motorenöl) der landwirtschaftlichen Geräte auftreten können, deren Umfang **nicht kontrollierbar** und letztendlich **bilanzierbar** ist.

6.2.2 Regenerationsmieten

Zur Behandlung kontaminierten Bodenmaterials werden oft sog. **Regenerationsmieten** in Verbindung mit mikrobiologischen Abbauprozessen angeboten. Regenerationsmieten stellen zur Zeit in der Bundesrepublik die am häufigsten für die Behandlung von kontaminiertem Erdreich angewandte Technik dar.

6.2.2.1 Genereller verfahrenstechnischer Ablauf

Aus dem ausgekofferten kontaminierten Material werden zunächst die Grobteile aussortiert und anschließend zerkleinert. Danach wird das kontaminierte Material homogenisiert und mit Zuschlagstoffen, Nährsalzen sowie ggf. mit Mikroorganismen durchmischt. Anschließend wird das so aufbereitete Material lagenweise in einer Regenerationsmiete aufgeschüttet.

Die angebotenen Mieten variieren dabei in der Höhe, der Ausdehnung und der Form. Die Mieten können mit verschiedenen Abdeckungen betrieben werden. Zur Basis hin werden die

Mieten i.d.R. mit Kunststoffdichtungsbahnen abgedichtet, um den Eintritt von Sickerwasser in den Untergrund zu verhindern. Durch gezielte Steuerung und verfahrenstechnische Variation von Belüftung und Bewässerung soll die Abbauleistung verbessert werden.

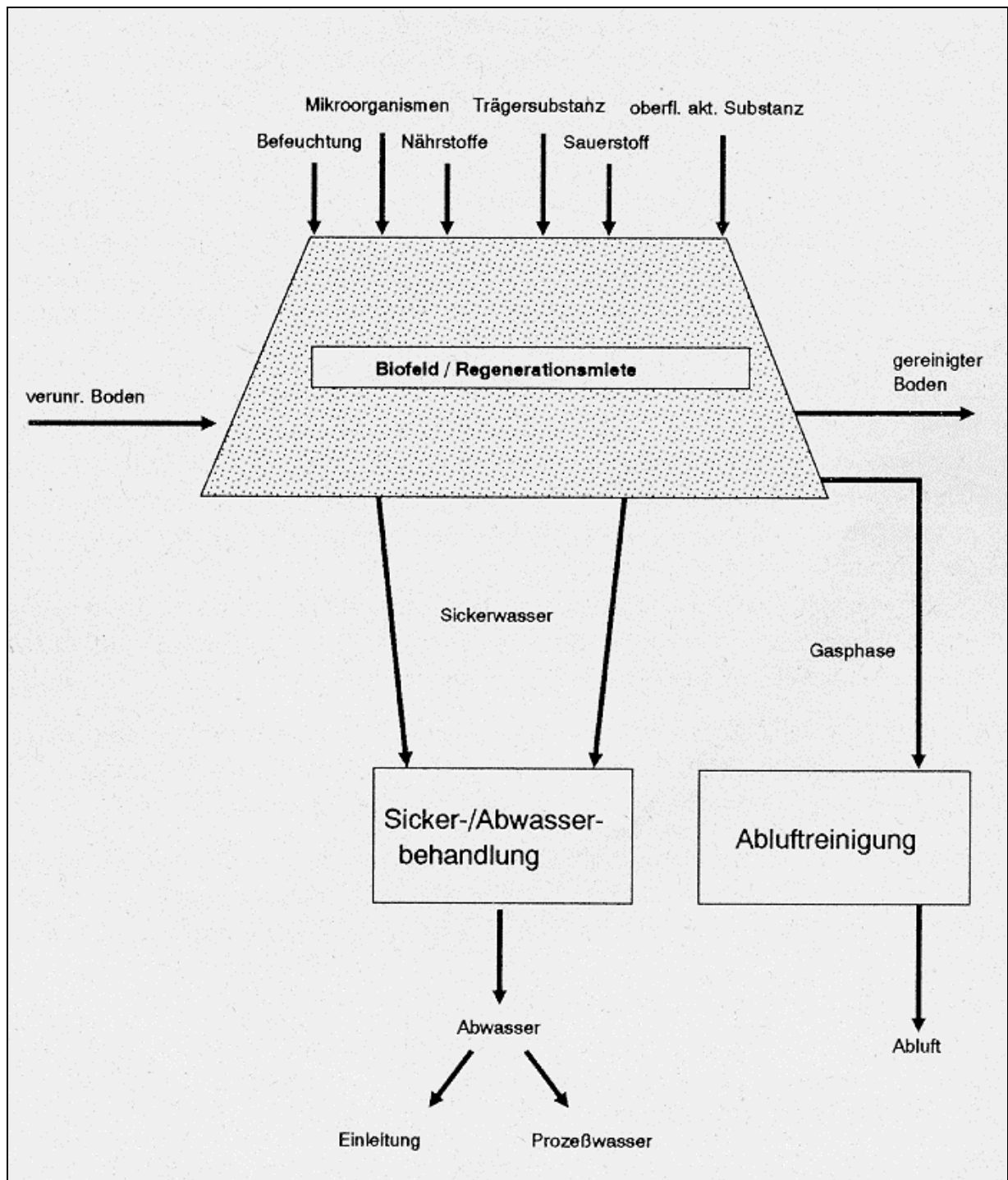


Abb. 6.2-2: Schematische Darstellung der Regenerationsmieten

6.2.2.2 Technische Variationsmöglichkeiten

Die Regenerationsmieten können unterschiedlich konzipiert sein:

Aufbau der Miete

Höhe/Lagendicke

Die Gesamthöhe der Regenerationsmieten variiert zwischen 0,8-2 m. Einzelne Anbieter schichten die Mieten lagenweise auf, wobei die Mächtigkeit der einzelnen Lagen zwischen 0,2-0,3 m schwankt.

Form der Miete

Die Miete wird je nach Anbieter in verschiedenen Formen konzipiert. Zur Anwendung kommen **Trapez-, Rechteck- oder Pyramidenform**. Die äußere Form der Regenerationsmiete ist auf die Behandlungsaggregate abgestimmt und nicht auf besondere mikrobielle Anforderungen.

Abdeckung

Als Abdeckung stehen mehrere **Alternativen** zur Verfügung

- Abdeckung der Miete durch HDPE- Kunststoffdichtungsbahnen
- Abdeckung der Miete durch Bepflanzung
- Überdachung der Miete mit einer Halle und einer Abluftbehandlung
- Abdeckung der Miete durch Zelte
- Kombinationen aus Folienabdeckung und Überdachung mit einer Halle.

Generell besteht die Möglichkeit überdachte bzw. überzeltete Mieten im Winter leicht zu heizen. Dabei können Temperaturschwankungen verhindert werden.

Basisabdichtung

Zur Basis hin wird i.d.R. eine **HDPE-Kunststoffdichtungsbahnen** verwendet. Die Stärke der Folie kann variieren, beträgt aber normalerweise ab 0,2 cm. Als weitere Abdichtungsmaterialien kommen z.B. Beton oder **anbieterspezifische Dichtungssysteme**, wie z.B. Spezialplatten zu Anwendung. Diese Spezialplatten weisen neben der Abdichtung weitere Funktionen wie Drainage, Belüftung oder Bewässerung auf.

Drainage

Die **Sickerwasserfassung** in einer Miete kann über Drainrohre erfolgen, die in die Miete eingebaut worden sind. Weiterhin können als Drainmaterialien **Vliese**, oder **anbieterspezifische Materialien**, wie z.B. Krallenmatten verwendet werden, die als Zwischenlagen in die Miete integriert sind.

Flächenbedarf

Der Flächenbedarf für Regenerationsmieten richtet sich in erster Linie nach dem zu behandelnden Volumen des kontaminierten Materials und der verwendeten Mietenhöhe.

Bauzeit zur Erstellung der Miete

Die Bauzeit einer Miete kann, je nach Flächengröße und Lagenaufbau bis zu 14 Tagen betragen.

Durchmischung

Die Förderung der mikrobiellen Stoffwechselaktivitäten erfolgt durch technische Maßnahmen, wie z.B. häufiges Umwälzen (Fräsen) des Erdreichs.

Bewässerung

Zur Bewässerung der Mieten kommen verschiedene Techniken zur Anwendung. Die Miete kann in einen **Prozeßwasserkreislauf (Feuchtmiete)** integriert sein. Dabei wird die Miete entweder von oben oder von unten mit Wasser berieselt oder besprüht bzw. durchströmt. Das Sickerwasser wird aufgefangen, zu einem Auffangbecken geleitet und nach Aufbereitung wieder dem Berieselungs- bzw. Befeuchtungsprozeß zugeführt oder aber nach Reinigung dem Vorfluter zugeleitet.

Einige Anbieter bewässern ihren Mieten nicht, sondern verwenden den natürlichen Wassergehalt des Bodenmaterials (**Trockenmiete**).

Modifizierte Verfahren bieten eine Mietentechnik an, die mit trockenen Mieten arbeitet. Dabei wird kein Wasser auf den Mieten verrieselt, sondern die Mieten werden durch häufiges Wenden und Homogenisieren ausgetrocknet.

Belüftung

Um in den Mieten ständig ein aerobes Abbaumilieu aufrecht zu erhalten, werden sie in unterschiedlichster Weise belüftet. Die Belüftung kann

- über in die Miete eingebaute Drainrohre,
- über Zwischenlagen aus Kies bzw. Holzhackschnitzel oder ähnlichem Material,
- durch intensives Mischen und Wenden des gesamten Bodenmaterials mittels Spezialmaschinen,
- über einen von unten nach oben geführten Lufteintrag oder
- über Luftpflanzen

erfolgen.

Komponentenzumischung

Der Abbau der Schadstoffe durch Mikroorganismen in einer Miete wird gesteuert durch die Zugabe von:

- **Nährstoffen**

Je nach Verfahrensanbieter werden die Nährstoffe in Wasser **gelöst** und über eine in einen Prozeßkreislauf integrierte Bewässerungsanlage bzw. Berieselungsanlage oder aber **trocken** durch mechanisches Mischen in die Miete eingebracht. Die jeweils zu dosierende Menge der Nährstoffe richtet sich nach dem Bedarf der Mikroorganismen, nach den vorliegenden Schadstoffen und nach Optimierungsversuchen im Labor. In der Regel wird ein Gemisch aus den Elementen Phosphor und Stickstoff in einem bestimmten Verhältnis, das je nach Anbieter eine spezifische Rezeptur aufweist, zudosiert.

- **Trägersubstanzen**

Als Trägersubstanzen für die Mikroorganismen kommen unterschiedliche Materialien in Frage. So werden **Kiefernborke, Baumrinde, Stroh, Torf oder ähnliches Material** im Verhältnis von z.B. 10-20% zum kontaminierten Material nach vorausgegangenem Optimierungsversuchen zugemischt.

- **Oberflächenaktive Substanzen**

Die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen wird bei den Regenerationsmieten nur in Einzelfällen angewendet. Der Hauptgrund dafür liegt darin, daß eine ausreichende Homogenisierung derartiger Zusätze verfahrenstechnisch in den Mieten nur schwer realisierbar ist. Einige Anbieter verzichten ganz auf die Zugabe der oberflächenaktiven Substanzen.

- **Mikroorganismen**

Es werden entweder

- autochthone, schadstoffadaptierte Mikroorganismen
- oder
- allochthone, speziell gezüchtete aber nicht genetisch veränderte Mikroorganismen

dazugegeben.

Die Förderung des mikrobiellen Abbaus erfolgt durch

- Ausnutzung der entstehenden Prozeßwärme und/oder durch Überdachung der Mieten im Sommer und Beheizung derselben im Winter und/oder durch intensives Mischen und Homogenisieren der Bodenmasse.

Emissionen

Emissionen werden bei **überdachten Mieten** aufgefangen und gereinigt. Die gereinigte Abluft wird anschließend in die Atmosphäre abgegeben.

Infrastruktur Strom, Wasser, Luft

Alle auf dem Markt angebotenen Verfahren benötigen eine Stromversorgung während des Betriebs der Miete. Generell ist der Strombedarf flächenabhängig bzw. Kann je nach Einsatz und Größe der Steuerungsaggregate variieren.

Der Wasserverbrauch richtet sich danach, ob eine Prozeßwasserführung bzw. Berieselung angewendet wird. Der Bedarf ist unterschiedlich und flächenabhängig.

Genehmigungsrechtliche Erfordernisse

Wie bei allen anderen Verfahren auch, ist immer zu prüfen, inwieweit Genehmigungen nach

- Abfallgesetz (AbfG)
- Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG)
- Wasserhaushaltsgesetz (WHG)
- sonstige Gesetze die u.U. einzelne Bau- und Anlagenteile betreffen

für den Betrieb von Regenerationsmieten vorliegen müssen.

Wirtschaftliche Aspekte

Durchsatz

Der Durchsatz bei den Verfahrensarten kann sehr unterschiedlich sein und ist flächen- und schadstoffabhängig.

Sanierungsdauer

Die Regenerationsdauer ist im wesentlichen abhängig von

- der Schadstoffart und dem Schadstoffgehalt
- der Schadstoffkonzentration
- der Bodenart / Schichtung
- der zulässigen Restkonzentration
- den angewandten Optimierungs- bzw. Prozeßsteuerungsmaßnahmen.

Sie kann zwischen einigen Wochen bis zu 2 Jahren betragen.

Kosten

Die Kosten sind verfahrens-, boden- und schadstoffspezifisch; sie variieren in Abhängigkeit von den jeweils eingerechneten Faktoren sehr stark. Sie liegen in Größenordnungen ab ca. 200,-DM/t aufwärts und können in Einzelfällen bis zu 800,-DM/t betragen.

6.2.2.3 Bewertung des Verfahrens

Vorteile

Durch die **Mietentechnik** ist der **Abbau von Schadstoffen** im Vergleich zum Landfarming und zu in-situ Verfahren **besser steuer-, kontrollier- und bilanzierbar**. Dies trifft v.a. auf **überdachte bzw. überzeltete Mieten** mit einer **nachgeschalteten Abluftbehandlungsanlage** sowie einer kontrollierten **Sickerwasseraufbereitung** zu. Positiv zu bewerten sind Varianten der Mietentechnik, bei denen Heizschlangen in der überdachten bzw. überzelteten Miete verlegt werden, um durch gezielte Temperatursteuerungen den mikrobiellen Abbau zu begünstigen. Die in die Hallen-/Zelt-Atmosphäre verlagerten Schadstoffe müssen anschließend aufgefangen und über eine Abluftreinigung geleitet werden. Die gereinigte Abluft kann dann in die Atmosphäre entlassen werden.

Weiterhin kann durch die in der Regel technisch **aufwendige Basisabdichtung** eine Verlagerung der Schadstoffe in den anstehenden Untergrund weitestgehend ausgeschlossen werden.

Aufgrund der verfahrens- und steuerungstechnischen Komplexität ist ein **gezieltes Untersuchungsprogramm** zur Erfassung und Bewertung der biologischen bzw. Chemischen Eigenschaften des kontaminierten Materials erforderlich, so daß die Kenntnislage über den verunreinigten Boden zunimmt.

Mieten sind jahreszeitlichen Temperaturschwankungen ausgesetzt. Dieser für die mikrobiologische Aktivität negative Effekt kann durch Einhausung der Mieten und Beheizung im Winter weitgehend ausgeschaltet werden, um gleichmäßige Temperaturbedingungen für die Mikroorganismen zu schaffen.

Nachteile

Nachteilig bei diesem Verfahren ist zunächst die **mechanische Aufbereitung** des kontaminierten Materials. Hier können **leichtflüchtige Schadstoffe** ungehindert in die Atmosphäre ausgasen. Weiterhin können auch beim **Durchfräsen** der Mieten, bei jeder **Zwangsbelüftung** oder bei **Wendevorgängen** mit Spezialmaschinen leichtflüchtige Komponenten in die Gasphase übertreten, was einen mikrobiologischen Abbau vortäuscht. Hier erfolgt lediglich eine **Kontaminationsverlagerung in die Atmosphäre** (Strip-Effekt).

Bei **Trockenmieten** ist es fraglich inwieweit bei Wassergehalten $< 20\%$ in der Miete ein mikrobieller Abbau überhaupt noch stattfindet.

Bei **Feuchtmieten** ist der Ausgasungseffekt nicht so hoch, dafür ist der verfahrenstechnische Aufwand zur Sickerwasserbehandlung aufgrund der größeren Wassermengen erhöht.

In den Mieten können die **mikrobiellen Stoffwechselprozesse** zu einer verstärkten Erwärmung führen und somit die **Ausgasungsrate** fördern. Zum Auftreten von "Diauxieeffekten" siehe Kap. 4.3.2 und Kap.7.4.

Die **Basisabdichtung** wird grundsätzlich bei allen Verfahrensanbietern angewendet und weist insgesamt nur geringe Unterschiede auf. **Unzureichend** sind hier die **Kontrollmöglichkeiten** hinsichtlich der **Dichtigkeit**, so daß mangelhaft verlegte Folien, Beschädigungen durch Nagefraß oder durch mechanische Einwirkungen nicht feststellbar sind.

Hinsichtlich der Feuchtigkeitsregulierung bzw. Der **Bewässerung** sind Unterschiede festzustellen. Einige Verfahren unterscheiden zwischen der auf der Miete stattfindenden biologischen Reinigung des Materials durch mikrobiellen Abbau und der **Prozeßwasserreinigung** in einem nachgeschalteten **Reaktor**. **Hierbei erfolgt die eigentliche Sanierung durch die Reinigung des mit Schadstoffen belasteten Sickerwassers und nicht durch den biologischen Abbau auf der Miete**. Die Zugabe von Mikroorganismen dient lediglich zur Aufrechterhaltung des Anscheins einer biologischen Sanierung und nur untergeordnet dem biologischen Abbau in der Miete.

Hinsichtlich der Zugabe von Mikroorganismen ist zu bemerken, daß die **Zweckmäßigkeit** von angereicherten oder gefriergetrockneten, "jeder Zeit zur Verfügung stehenden Hochleistungs bakterien" **zweifelhaft** ist. Wie in den Kap. 4 und Kap. 7 dargestellt ist, können Mikro-

organismen nur unter **geeigneten Randbedingungen Schadstoffe mineralisieren**. Der Einsatz von sogenannten Hochleistungsbakterien und gefriergetrockneten Mikroorganismen, die in der Lage sein sollen, Schadstoffe bei allen Bedingungen restlos abzubauen, muß demnach sehr kritisch beurteilt werden.

Auch für die Mietentechnik gilt daß **kontaminierte Böden mit hohem Feinkornanteil** Sanierungserfolge kaum erwarten lassen.

Bei **langen Behandlungszeiträumen (> 6 Monaten)** ist die **Regenerationsmiete** durch Ansammlung feinkörniger Materialien am Fuß der Miete „**dicht**„. Dieser Effekt tritt v.a. bei Regenerationsmieten auf, die nur aus kontaminiertem Material bestehen und keine lagigen Unterteilungen haben. Danach muß die Miete **aufgerissen** und **neu aufgebaut** werden, was **erhöhte Kosten** und eine **Verlängerung der Sanierungsdauer** zur Folge hat.

6.2.3 Bioreaktoren

Aufgrund der langen Sanierungsdauer sowie der begrenzten Steuerungsmöglichkeiten bei Regenerationsmieten und beim Landfarming wurden Entwicklungen durchgeführt, durch den Einsatz von Bioreaktoren die Abbauprozesse zu beschleunigen, den Reinigungsgrad zu verbessern, die behandelbare Schadstoffpalette zu erweitern sowie den biologischen Abbau kontrollierbar zu machen.

Bioreaktoren sind abgeschlossene Systeme, in denen die für den mikrobiologischen Sanierungsprozeß wichtigen verfahrenstechnischen Parameter gut gesteuert werden können. Weiterhin sind bei völlig geschlossenen Systemen die unvermeidbaren Emissionen über Abluft und Abwasser besser technisch beherrschbar. Bioreaktoren zeichnen sich aus, durch

- Verbesserung der Prozeßsteuerung,
- optimierte Homogenisierung der Schadstoffe,
- Verbesserung der Zugänglichkeit der Schadstoffe für die Mikroorganismen
- Beschleunigung des Schadstoffabbaus,
- Verwendung speziell kultivierter Mikroorganismen
- Verbesserung der Kontrollierbarkeit des Schadstoffabbaus,

Deshalb wird erwartet, daß

- die Abbauzeiten verkürzt werden können,
- die Reinigungsgrade verbessert werden können sowie
- die im vorgegebenen Zeit- und Finanzrahmen behandelbare Schadstoffpalette erweitert werden kann.

6.2.3.1 Genereller verfahrenstechnischer Ablauf

Bioreaktoren sind in sich geschlossene Behälter zur Behandlung kontaminierten Bodenmaterials mit vollständiger Emissionsfassung. Das kontaminierte Bodenmaterial wird ausgekoffert und - falls erforderlich - zunächst in einer Brech- oder Siebanlage auf die notwendige Körngröße zerkleinert. Anschließend erfolgt die Zugabe schadstoffabbauender Mikroorganismen.

Danach wird das kontaminierte Bodenmaterial-Mikroorganismen-Gemisch dem Bioreaktor zugeführt. Der Abbau der Schadstoffe wird dadurch gefördert, daß Sauerstoff, Wasser, Nährstoffe, Temperatur etc. Optimal dosiert und kontinuierlich überwacht bzw. Gesteuert werden können, so daß quasi optimale Lebensbedingungen für die Mikroorganismen geschaffen werden können.

Für den schnellen Abbau der Schadstoffe ist weiterhin die permanente Durchmischung des kontaminierten Materials mit den zugeführten Substanzen von Bedeutung, damit die Ausbildung eines Schadstoff-Nährstoff-Sauerstoffgradienten innerhalb des Bioreaktors verhindert werden kann.

Eine gezielte Emissionskontrolle der ausgasenden Abbauprodukte ist möglich.

Nach erfolgter Behandlung kann der gereinigte Boden der Wiederverwendung zugeführt werden (s. Abb. 6.2-3).

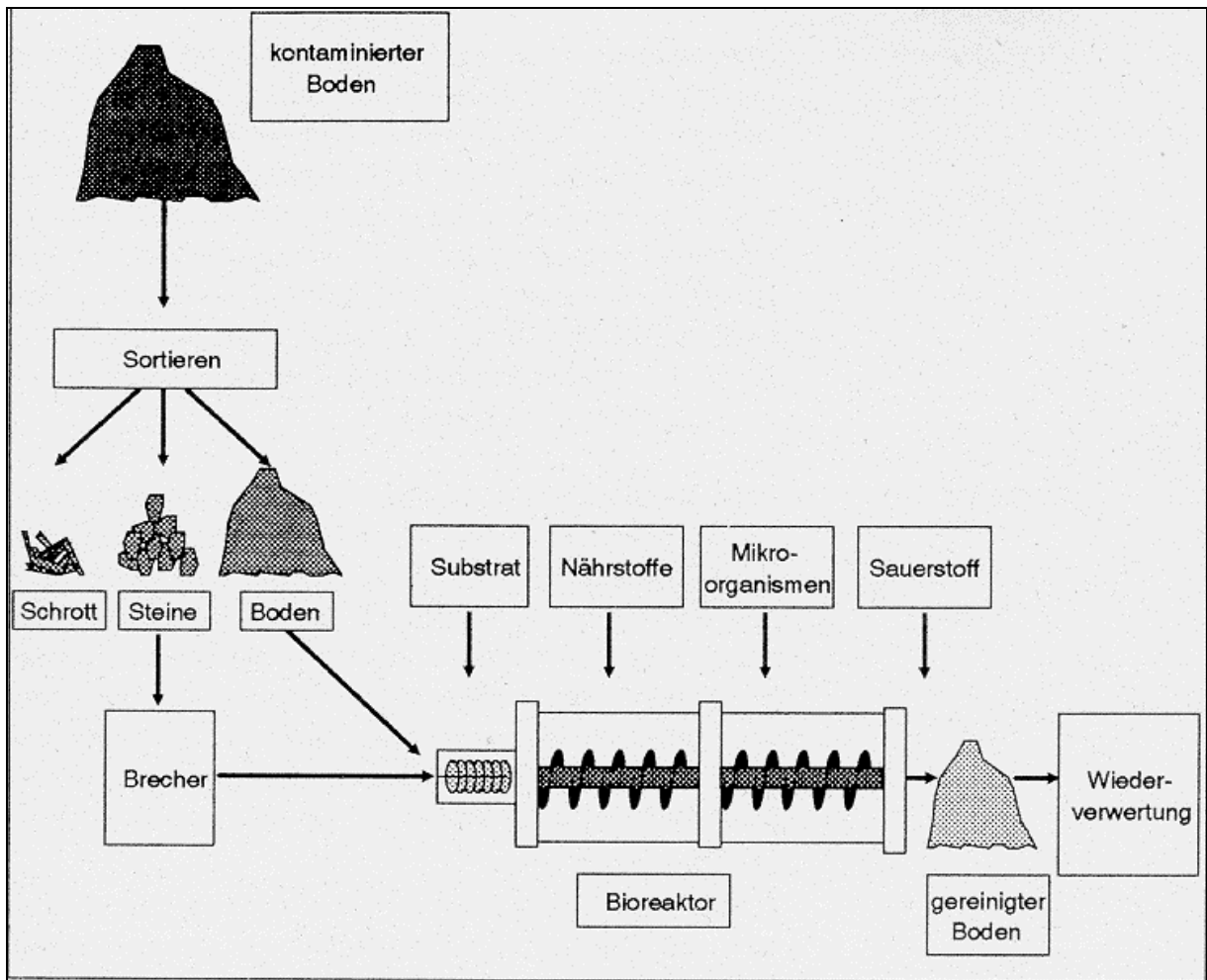


Abb. 6.2-3: Schematische Darstellung der mikrobiologischen Behandlung von kontaminiertem Bodenmaterial in Bioreaktoren

6.2.3.2 Technische Variationsmöglichkeiten

Aufbau der Bioreaktoren

Form der Bioreaktoren

Es werden sehr unterschiedliche Modelltypen von Bioreaktoren im Bereich der mikrobiologischen Bodensanierung derzeit entwickelt und erprobt. Sie bestehen aus verschiedenen technischen Einheiten. Das eigentliche Reaktorgefäß kann innenliegende zentrale Homogenisierungseinheiten bzw. Mischvorrichtungen, Transportschnecken sowie Schneid- und Mischblätter aufweisen. Seitlich angebrachte Inspektionsöffnungen dienen der Probenentnahme bzw. -kontrolle während der Behandlung des kontaminierten Materials. Des Weiteren sind Vorrichtungen zur Einstellung der Behandlungsparameter wie Sauerstoff, Wasser, Temperatur, pH-Wert etc. an zugänglichen Stellen des Bioreaktors angebracht. Einige Bioreaktortypen können zur Stabilisierung der Temperaturverhältnisse im Inneren wärmeisoliert sein.

Horizontale Bioreaktoren

Horizontale Bioreaktoren können eine **Länge bis zu 45 m** mit einem **Fassungsvermögen von etwa 240 m³** aufweisen. Diese Reaktoren sind dann als stationäre Reaktoren im Einsatz. Mobile Einheiten sind wesentlich kleiner mit Längen von etwa **5-6 m** und einem Fassungsvermögen von ca. **10 m³**. Eine technische Variation sind Reaktoren bei denen kein vollständiger Abbau angestrebt wird sondern das behandelte Material anschließend einer Nachrotte unterzogen wird, bevor es der Wiederverwertung zugeführt werden kann.

Vertikale Bioreaktoren

Vertikale Bioreaktoren besitzen zur Homogenisierung des Materials eine innenliegende Rührschnecke für den **vertikalen Transport** des Materials. Äußerlich ähneln sie den aus dem Hochbau bekannten Misch- oder Betonsilos. Über gekapselte Förder- und Verteilerelemente erfolgt die Einbringung des kontaminierten Materials. Über- ober bzw. unterhalb der Reaktoren liegende Meßfühler und Sonden sind die Prozeßparameter Temperatur, pH-Wert, Sauerstoff sowie der Wassergehalt des zu behandelnden Materials steuerbar.

Vertikale Bioreaktoren können eine **Menge von bis zu 40 t** aufnehmen. Je nach Volumen des kontaminierten Materials können mehrere Bioreaktoren zu einer **Dekontaminationseinheit** zusammengeschlossen werden. Hierbei besteht dann die Möglichkeit, unterschiedlich kontaminiertes Material parallel zu reinigen.

Der **Flächenbedarf** beträgt je nach zusammengestellter Anzahl der Bioreaktoren zwischen **20 - 100 m²** für einen einzelnen Bioreaktor und ca. **750 m²** für ein Gruppe von 10 Bioreaktoren.

Bauzeit zur Erstellung der Anlage

Für einen **Neubau** einer Bioreaktoranlage muß mit einer Dauer zwischen **6-9 Monaten** gerechnet werden. Die Verfügbarkeit einer stationären Bioreaktoranlage richtet sich nach der Auftragslage des Anbieters.

Verfahrenstechnik

Durchmischung

Die horizontalen Bioreaktoren weisen Unterschiede in der Durchmischungsart auf. Man unterscheidet

- **statische Bioreaktoren**, d.h. unbewegliche Reaktoren, die innenliegende rotierende Mischvorrichtungen aufweisen und
- **dynamische Bioreaktoren**, die um ihre Längsachse rotieren, wobei die innenliegenden fest montierten Mischvorrichtungen das Material gegenläufig zur rotierenden Wandung bewegen.

Die Mischvorrichtungen können prinzipiell vertikal, geneigt oder horizontal angeordnet sein. Aus der unterschiedlichen Anordnung resultieren demzufolge auch Unterschiede hinsichtlich des Homogenisierungsgrades und der Homogenisierungsgeschwindigkeit.

Bei den vertikalen Bioreaktoren sind bislang nur statische Entwicklungen bekannt. Für die innenliegende vertikale Durchmischung ist dabei ein ausreichend hoher Wassergehalt erforderlich.

Prozeßwasser

Je nach verwendetem Wassergehalt differenziert man die Bioreaktoren in

- **Trockensubstanzreaktoren**, die mit einem kontinuierlichen Wassergehalt zwischen 12%-17% betrieben werden sowie
- **Feuchtreaktoren**, die einen Wassergehalt zwischen 20%-40% des kontaminierten Materials gewährleisten

Der Wassergehalt des kontaminierten Materials ist für die weitere Dosierung des Prozeßwassers ausschlaggebend. Höhere Wassergehalte verbessern die Zugänglichkeit der Schadstoffe für die Mikroorganismen, schaffen aber Probleme in der anschließenden Abwasserbehandlung. Anfallendes Abwasser wird aufgefangen, gereinigt und i.d.R. als Prozeßwasser im Kreislauf geführt; überschüssiges Abwasser wird aus dem Prozeß ausgeschleust.

Belüftung

Innerhalb des Bioreaktors kann sowohl ein **aerober** als auch ein **anaerober Abbau** über die Prozeßparameter eingestellt werden. Dabei wird über Speziallanzen und Meßfühler der Sauerstoffgehalt gezielt gesteuert.

Komponentenzumischung

Der Abbau der Schadstoffe durch Mikroorganismen in einem Bioreaktor wird gesteuert durch die Zugabe von:

- **Nährstoffen**

Je nach Verfahrensanbieter werden die Nährstoffe in Wasser **gelöst** und über eine in einen Prozeßkreislauf integrierte Bewässerungsanlage bzw. Berieselungsanlage oder aber **trocken** durch mechanisches Mischen in den Reaktor eingebracht. Grundsätzlich unterscheidet sich die Zugabe der Nährstoffe bei den Bioreaktoren nicht wesentlich von den Regenerationsmieten.

Jedoch kann aufgrund der besseren Dosierungsvorrichtungen und der besseren Durchmischung in den Reaktoren die Nährstoffversorgung besser gesteuert werden.

- **Trägersubstanzen**

Als Trägersubstanzen für die Mikroorganismen kommen unterschiedliche Materialien in Frage. Es können **Kiefernborke, Baumrinde, Stroh, Torf oder ähnliches Material** im Verhältnis von z.B. 10-20% zum kontaminierten Material nach vorausgegangenem Optimierungsversuchen zugemischt werden. Ob derartige Trägermaterialien in Reaktoren zum Einsatz kommen, ist im Gegensatz zu den Regenerationsmieten einzelfallabhängig. Meist kann auf die Zugabe verzichtet werden.

- **Oberflächenaktive Substanzen**

Die Zugabe von oberflächenaktiven Substanzen wird unterschiedlich gehandhabt. Da die Homogenisierung und Zugabe im Reaktor besser gesteuert werden kann, können die oberflächenaktiven Substanzen über eine Bewässerungs- bzw. Berieselungsanlage oder durch mechanisches Einmischen zugegeben werden. Die Menge und das Verhältnis richten sich nach den Laborbefunden bzw. Nach Optimierungsversuchen.

- **Mikroorganismen**

Es werden entweder

- autochthone, schadstoffadaptierte Mikroorganismen
- oder
- allochthone, speziell gezüchtete aber nicht genetisch veränderte Mikroorganismen

dazugegeben.

Emissionen

Die bei der Behandlung anfallenden Emissionen werden im Reaktor vollständig erfaßt und über Filter bzw. Reinigungsaggregate geleitet. Anschließend kann die gereinigte Luft dann in die Atmosphäre entlassen werden oder aber als Prozeßluft dem Reaktor zugegeben werden.

Infrastruktur

Alle auf dem Markt angebotenen Verfahren benötigen eine Stromversorgung während des Betriebs. Generell ist der Strombedarf reaktorabhängig bzw. kann je nach Einsatz und Größe der Steuerungsaggregate variieren. Der Wasserverbrauch richtet sich danach, wie eine Prozeßwasserführung bzw. Berieselung eingesetzt wird. Der Bedarf ist unterschiedlich und reaktorabhängig.

Da der **Infrastrukturbedarf** bei Bioreaktoren durch verfahrenstechnisch **sehr aufwendige** Einheiten am ausgeprägtesten ist, werden Bioreaktoren bisher überwiegend im stationären off-site Betrieb eingesetzt.

Genehmigungsrechtliche Erfordernisse

Es ist immer im Einzelfall zu prüfen, inwieweit Genehmigungen nach

- Abfallgesetz (AbfG)

- Bundesimmissionsschutzgesetz (BImSchG)
- Wasserhaushaltsgesetz (WHG)
- sonstige Gesetze die u.U. einzelne Bau- und Anlagenteile betreffen

für den Betrieb von Bioreaktoren vorliegen müssen.

Bei stationären Bioreaktoren ist eine abfallrechtliche Genehmigung nach § 7 Abs. 1 AbfG (Planfeststellung) oder § 7 Abs. 2 AbfG (vereinfachtes Genehmigungsverfahren) i.d.R. notwendig.

Wirtschaftliche Aspekte

Durchsatz

Der Durchsatz ist von der Größe des verwendeten Bioreaktors und von den Schadstoffen abhängig.

Dauer der Sanierung

Die Dauer der Sanierung ist von der Größe des verwendeten Bioreaktors, der Menge des belasteten Bodens und von den Schadstoffen abhängig.

Kosten

Da die mikrobiologische Bodensanierung mit Bioreaktoren sich noch im Entwicklungsstadium befindet, sind zu den Kosten bisher kaum verlässliche Daten verfügbar. Es muß aber in etwa mit Kosten **ab etwa 400,- DM/t Boden** gerechnet werden. Je nach Bodenzusammensetzung und Schadstoffart können die Kosten **bis zu 900,-DM/t Boden** ansteigen. In jedem Fall ist sorgfältig zu prüfen, welche kostenbestimmende Faktoren eingerechnet werden müssen.

6.2.3.3 Bewertung des Verfahrens

Vorteile

Der Einsatz von Bioreaktoren für die Altlastensanierung befindet sich noch im Entwicklungs- bzw. Erprobungsstadium. Demzufolge liegen erst wenige Erfahrungsberichte vor, die jedoch **tendenziell** eine **erfolgsversprechende Variante** der biologischen Altlastensanierung aufzeigen. Im Vergleich Landfarming und Regenerationsmieten steht mit den Bioreaktorverfahren im allgemeinen ein **definiertes, abgeschlossenes und kontrollierbares technisches Verfahren** für die biologische Sanierung zur Verfügung. Da der einzubringende Boden kein homogenes Substrat ist, sondern für einen optimierten biologischen Abbau, mechanisch behandelt werden muß, umfaßt der Anwendungsbereich der Bioreaktoren nicht nur grobkörnige Materialien, sondern kann auch gezielt für feinkörnigeres Bodenmaterial eingesetzt werden.

Bioreaktoren bieten, im Gegensatz zu den andern Verfahren den Vorteil, daß auf die **Prozeßsteuerung** und die **Prozeßoptimierung** je nach Bedarf **gezielt und schnell eingewirkt** werden kann. D.h. alle verfahrenstechnischen Parameter wie z.B. Sauerstoffgehalt, Temperatur, pH-Wert, Nährsalzzugabe, Dosierung von Mikroorganismen können kontinuierlich überwacht und bei Bedarf kurzfristig gesteuert werden.

Durch die Anwendung **vertikaler Bioreaktoren** kann auch der **Flächenbedarf reduziert** werden, was sich auf die Sanierungskosten positiv auswirken könnte.

Weiterhin besteht der Vorteil gegenüber den anderen Verfahren durch einen u.U. **parallelen Einsatz mehrerer z.B. vertikaler Bioreaktoren die Sanierungsdauer gezielt zu verkürzen**. Denn dadurch können spezielle mikrobiologische Voraussetzungen für den Abbau einzelner Schadstoffe aus einem bestimmten Schadstoffspektrum geschaffen werden oder unterschiedlich stark kontaminierte Materialien gleichzeitig behandelt werden. Diese Vorgehensweise läßt Verkürzungen **der Sanierungsdauer** auch eine **Kostensparnis** erwarten.

Weiterhin ist aufzuführen daß **Emissionen erfaßt** werden können, und die **Reinigung und Bilanzierung vollständig und kontrolliert durchführbar** sind.

Nachteile

Bei **Trockenreaktoren** kann sich der **geringe Wassergehalt** u.U. **negativ** auf die biologischen **Abbauprozesse** auswirken. Hier kann es zu zeitlichen Verzögerungen der Abbaugeschwindigkeit kommen.

Nachteilig bei **Feuchtreaktoren** ist der Anfall von **nicht unerheblichen Mengen an Prozeßwässern**, die hohe Schadstoffkonzentrationen aufweisen können. Die Reinigung der Wasser erfordert einen zusätzlichen hohen technologischen Aufwand.

Die Handhabung der verbleibenden **Wassermenge** in dem gereinigten Bodenmaterial bereitet zur Zeit noch technische Schwierigkeiten. Das aufgeschlämmte Material kann i.d.R. nur durch **Nachtrocknen entwässert** werden, was sehr **energieaufwendig** ist und sich **kostensteigernd** auswirkt.

Nachteilig ist weiterhin, daß der **Homogenisierungsvorgang** im Reaktor derzeit noch **entwicklungsbedürftig** ist. Da die Homogenisierungs- bzw. Mischvorrichtungen vertikal geneigt oder horizontal angeordnet sein können, resultiert aus der unterschiedlichen Anordnung ein unterschiedlicher Homogenisierungsgrad bzw. Eine unterschiedliche Homogenisierungsgeschwindigkeit.

Vertikale Bioreaktoren implizieren den vertikalen Transport des kontaminierten Materials, der sich z.Zt. noch negativ auf den angestrebten Homogenisierungsgrad auswirkt.

Bei Systemen mit vorausgehender mechanischer Aufbereitung und einer anschließenden **Nachrotte** in Beeten, sind **Emissionen zu unterbinden**, denn da das der Nachrotte zugeführte Material noch kontaminiert ist, können die leichtflüchtigen Bestandteile u.U. in die Atmosphäre ausgasen.

Bei der **Beaufschlagung der kontaminierten Materials mit Zuschlagstoffen** oder mit **Biomüll** muß der **Sanierungserfolg grundsätzlich hinterfragt** werden. Es ist kritisch anzumerken, daß hier eine **Verdünnung der Schadstoffkonzentration** stattfindet, die u.U. einen **großen biologischen Abbau vortäuscht**.

Einige Verfahrensanbieter pressen Mikroorganismen über eine Druckschleuse in das kontaminierte Material ein, um den direkten Kontakt der Mikroorganismen zum kontaminierten

Material zu erreichen. Inwieweit diese Maßnahme tatsächlich ein schnelleres und gleichmäßigeres Heranführen der Mikroorganismen an die Schadstoffe ermöglicht, ist zweifelhaft.

Bezüglich der Vor- und Nachteile der Zugabe allochthoner Mikroorganismen wird auf das Kap. 7 verwiesen.

6.3 Zusammenfassende Bewertung biologischer Sanierungsverfahren

Biotechnologische Sanierungsverfahren haben in der jüngsten Zeit zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dabei werden von den Verfahrensanbietern im allgemeinen folgende Kriterien als besonders vorteilhaft genannt

- niedrige Kosten
- geringer Energieverbrauch
- rekultivierbare, mikrobiologisch aktive Endprodukte
- Entsorgung der Kontamination durch Mineralisation
- Aktivierung natürlicher autochthoner Mikroorganismenpopulationen ohne den Einsatz gentechnisch veränderter Mikroorganismen
- Möglichkeiten der in-situ Sanierung.

Dennoch sind mit diesen Behandlungsverfahren nicht nur Vorteile verbunden. Generell nachteilig wirken sich aus:

- eine lange Sanierungsdauer
- die Notwendigkeit einer Vorversuchsphase zur Ermittlung der optimalen Bedingungen für den mikrobiologischen Abbau
- Einsatzmöglichkeiten nur bei mikrobiell abbaubaren Kontaminationen
- Hemmung des Abbauprozesses prinzipiell abbaubarer Substanzen durch Anwesenheit für die Mikroorganismen toxischer Komponenten
- erschwerte Kontroll- und Überwachungsmöglichkeiten und die Aufrechterhaltung des geeigneten Milieus.

6.3.1 In-situ Verfahren

In-situ Sanierungsverfahren bieten für die praktische Anwendung folgende Vorteile:

- Einsatz bei schlecht zugänglichen Kontaminationen, die einen Aushub nicht erlauben (z.B. unter Gebäuden)
- gleichzeitiges Behandeln der ungesättigten und gesättigten Zone
- Verringerung von Umweltgefährdungen durch Nutzung des Untergrundes als „Reaktor“
- Vermeidung von solchen Verflüchtigungen und Ausgasungen leichtflüchtiger Schadstoffe, die beim Aushub der Kontamination entstehen können; eine Ausnahme bilden die unter Nr. 6.1.1 genannten Oberflächenbehandlungsverfahren, da hier Emissionen nicht auszuschließen sind

- Kostensenkung, da die Lagerung des Aushubs unter Berücksichtigung der entsprechenden Sicherheitstechnik und Arbeitsschutzvorschriften entfällt.

Neben den o.a. Vorteilen sind für die in-situ Sanierungsverfahren auch einige wesentliche Nachteile aufzuzählen

- ausschließliche Anwendbarkeit der in-situ Sanierungsverfahren auf Grundlage eines umfassenden geologischen/hydrogeologischen Gutachtens
- ausschließliche Anwendbarkeit bei ausreichender Durchlässigkeit des anstehenden Gesteins ($k > 10^{-4}$ m/s), Porengrundwasserleiter
- möglichst genaue Erfassung der Stofftransportverhältnisse im Grundwasserleiter durch sehr aufwendige Voruntersuchungen (Tracer-, Pumpversuche etc.)
- erfolgreiche Anwendbarkeit nur bei ausreichend homogener Verteilung der Kontamination

Anwendbarkeit nur bei Verhinderung der Ausbreitung der Schadstoffe in die Umgebung

- Verstopfungen des Porenraums durch unkontrolliertes Bakterienwachstum
- Verstopfungen des Porenraums durch Verockerungen bzw. Oxid-Ausfällungen bei Verwendung ungeeigneter Materialien der Injektionsbrunnen
- Verbleib von Restkonzentrationen, die nicht abbaubar sind
- Einsatz des Sanierungsprozesses nur über lange Zeitspannen um Effektivität zu erlangen
- Langzeitauswirkungen entstehender Abbauzwischenprodukte sind häufig unbekannt
- Kontroll- und Steuerungsmöglichkeiten der Abbauprozesse sind nur bedingt gegeben und kurzfristig kaum wirksam
- Sehr hoher Überwachungsaufwand.

6.3.1.1 Ungesättigte Zone

Die mikrobiologische in-situ Sanierungstechnologie befindet sich derzeit noch überwiegend in der **Entwicklungsphase**.

Der Einsatz ist von den hydrogeologischen, mikrobiologischen und schadstoffspezifischen Parametern des jeweiligen Standortes abhängig.

Bei diesen Sanierungsverfahren ist kritisch zu vermerken, daß große Schwierigkeiten bei der **optimalen Einstellung und Kontrolle der geeigneten Milieubedingungen** bei inhomogen strukturiertem Untergrund bestehen. Insbesondere ist es problematisch, den direkten Kontakt zwischen Nährstoffen, Sauerstoff, Mikroorganismen und Kontaminanten im Kontaminationsbereich zu erzielen. Mögliche Schwierigkeiten können sich aus den unterschiedlichen Konzentrationen der Verunreinigungen sowie der heterogenen Zusammensetzung der organischen Schadstoffe im Boden ergeben (s. Kap. 5 und Tab. 4.3-3). Es dominiert die Zugabe von Nährstoffen und Bakterien, die das Problem der mangelnden Durchströmbarkeit des Untergrundes jedoch nicht eliminieren; auch "Hochleistungsbakterien" versprechen in der Regel mehr, als in der Praxis de facto nachzuweisen ist.

Auch die **Kontrollierbarkeit des Abbauprozesses** und damit letztendlich die Unsicherheit des Nachweises des Sanierungserfolges bereiten noch große Schwierigkeiten.

Demzufolge sind allgemein verbindliche Aussagen zum Abbauvermögen und zum Kostenaufwand nicht machbar. Deshalb sind **pauschale Angaben von Anbietern** grundsätzlich **kritisch zu bewerten** und können allenfalls als Orientierungsgrößen herangezogen werden.

Für weite Teile der Bundesrepublik sind die **Voraussetzungen** für die Anwendung biologischer in-situ Sanierungsverfahren im **Bereich der ungesättigten Zone** als eher ungünstig einzustufen, da die hier anzutreffenden Böden eine allgemein starke Verdichtung aufweisen und aufgrund ihres hohen Schluff- bzw. Tongehaltes ein zu geringes Porenvolumen und damit eine zu geringe Durchlässigkeit aufweisen.

6.3.1.2 Gesättigte Zone

Die zur Grundwassersanierung mit einem Spülkreislauf konzipierten Verfahren befinden sich im Gegensatz zu den in-situ Verfahren für den ungesättigten Bereich bereits in einem entwickelterem Stadium. Allerdings sind auch diesen Verfahren hinsichtlich der Durchströmbarkeit, Benetzbarkeit, Wasserlöslichkeit bzw. Der Stofftransportes bedingt durch geologische/hydrogeologische Randbedingungen (s. Kap. 2) Grenzen gesetzt. Da der Grundwasserleiter aber als ein offenes System zu verstehen ist, gestalten sich in-situ Verfahren für die gesättigte Zone als äußerst schwierig (s. Nr. 6.3.1).

Ein Schadensherd kann von Mikroorganismen immer nur von der Peripherie her abgebaut werden. Erst mit zunehmender **Dauer der Sanierung** dringen sie mit dem **Abbau** der Kontaminanten in das **Zentrum des Schadens** vor. Eine rasche Sanierung ist daher nicht möglich.

Nachteilig ist auch, daß die beim mikrobiellen Abbau entstehenden **Zwischenprodukte besser wasserlöslich** sein können als die Ausgangssubstanzen und demzufolge in tiefere Untergrundbereiche transportiert werden können.

Problematisch können auch verbleibende **Restkontaminationen im Untergrund** sein, die u.U. nicht abgebaut werden.

Da im Untergrund das Sauerstoffangebot fast immer als limitierender Faktor anzusehen ist, muß demzufolge Sauerstoff durch verfahrenstechnische Maßnahmen wie z.B. Begasung oder in gelöster Form in den Untergrund eingetragen werden. Dies erfolgt durch Spülkreisläufe mit **Bodenbelüftung, Ozonung oder durch Zugabe anderer Sauerstoffträger**, wie z.B. Nitrat oder Wasserstoffperoxid. Lösungsmittel, aber auch Sauerstoffträger können eine unterirdische Verstopfung bewirken, wenn die Intensivierung der mikrobiellen Aktivität zu einem **unkontrollierten Zuwachs an Biomasse** oder zur Ausgasung von Sauerstoff führt.

Um diese unerwünschten Nebenerscheinungen zu umgehen und dennoch eine Beschleunigung des Abbauprozesses zu erreichen, wurden **Konzepte mit integrierten on-site Bioreaktoren zur Wasseraufbereitung** entwickelt. Die Kontamination wird aus dem Grundwasserleiter abgepumpt und in einen Bioreaktor zur Reinigung und Aufbereitung geleitet. Diese Verfahrenskombination **kann aber gemäß der Definition eines in-situ Sanierungsverfahrens nicht mehr zu den in-situ Technologien gezählt werden**, da hier der Kontaminationsherd an

die Erdoberfläche verlagert wird und eine on-site Behandlung durchgeführt wird. Weiterhin sind dieser Verfahrenskombination auch Grenzen gesetzt, da der Erfolg einer solchen Technologie von der **Erreichbarkeit und Ausspülbarkeit aller Kontaminanten** aus dem Untergrund **abhängt**.

Für jeden spezifischen Schadensfall muß demzufolge eine genaueste hydrogeologische, geologische und mikrobiologische Vorerkundung durchgeführt werden. Aufgrund dieser Untersuchungen ist dann abzuwägen, ob eine in-situ Sanierungsmaßnahme für den konkreten Standort überhaupt in Erwägung gezogen werden kann.

In-situ Sanierungsverfahren können daher **nur bei guten Voraussetzungen** hinsichtlich Hydrogeologie, Grundwasserhydraulik bzw. Abbaubarkeit der Schadstoffe Aussicht auf Erfolg haben und werden daher auf ein eng begrenztes Einsatzgebiet beschränkt bleiben.

6.3.2 On-/Off-site Verfahren

Die zur Zeit auf dem Markt angebotenen Lösungen unterscheiden sich in der Art der Optimierung der beschriebenen Milieufaktoren sowie der Prozeßsteuerung. Die Behandlungskosten hängen stark von den standortspezifischen Rahmenbedingungen sowie letztendlich auch von der Sanierungsdauer ab. Die Erhöhung der Leistungsfähigkeit und die Beschleunigung der Sanierungsdauer zur Senkung der Kosten ist Gegenstand intensiver Entwicklungen.

Bei den on-/off-site Verfahren ist das Dreiphasensystem Boden nicht als unveränderter Konstante anzusprechen, da durch den Aushub des kontaminierten Materials das natürliche Gefüge bzw. Der natürliche Schichtenaufbau zerstört wird. Die Bodenstruktur kann durch mechanische Vorbehandlung so verändert werden, daß eine **annähernd gleichmäßige Verteilung der Schadstoffe** im kontaminierten Material vorliegt. Aufgrund dieser Homogenisierung ist ein **verbesserter Kontakt zwischen Schadstoff und Mikroorganismen** möglich, so daß insgesamt die Sanierungstechnik besser an die spezifischen Schadstoff und Bodenverhältnisse angepaßt werden kann. Weiterhin besteht der Vorteil der **optimierbaren Prozeßsteuerung und Prozeßkontrolle**, was eine Verkürzung der Sanierungsdauer zur Folge haben kann.

Wie bei allen on-/off-site Sanierungstechnologien können beim **Aushub** des kontaminierten Materials sowie beim **Be- und Entladen** der Transportfahrzeuge jederzeit Gase, Staub und kontaminierte Flüssigkeiten emittieren. Des weiteren können **Emissionen** während des **Transportes** zur Behandlungsanlage aufgrund von Verwehungen oder Abtropfen von Flüssigkeiten auftreten. Jegliche Art von Emissionen sind daher unter Berücksichtigung der gesetzlichen Vorschriften und unter Verwendung geeigneter dicht verschließbarer Transporteinrichtungen sicher zu unterbinden.

Grundsätzlich ist ein **erhöhter Aufwand** zur **Vermeidung von Sekundärkontaminationen des Wassers**, der Luft und des Bodens bzw. Der unmittelbaren Umgebung erforderlich. Hieraus resultieren **erhöhte Kosten** der on-/off-site Sanierung für das Auskoffern, den Transport und die Wiederverfüllung. Dieser Nachteil kann möglicherweise durch eine verbesserte Reinigungsleistung kompensiert werden.

Nachteilig bei den on-/off-site Verfahren sind weiterhin die anfallenden und mit Schadstoffen sowie Abbauprodukten belasteten **Sickerwasser- bzw. Prozeßwassermengen**, die einer entsprechend aufwendigen Wasserreinigung unterzogen werden müssen.

Im Rahmen des Reinigungsbetriebes kommt der **Bodendurchmischung** eine zentrale Rolle zu. Unabhängig davon, ob es sich um Reaktoren oder Regenerationsmieten handelt, liegt hier ein **verfahrenstechnischer Schwerpunkt aller Anbieter** vor. Daher muß hier gerade vor dem Hintergrund der Emissionserfassung und -behandlung seitens des Sanierungspflichtigen große Sorgfalt von den Verfahrensanbietern gefordert werden.

Welches Verfahren eingesetzt werden soll, ist unter Berücksichtigung aller möglichen Randbedingungen kritisch zu prüfen. **Sanierungsangebote von Firmen die möglichst kurze Sanierungszeiten zum Abbau aller vorliegenden Kontaminanten versprechen, sind kritisch zu prüfen.** Des weiteren sollten **Referenzen** eingeholt und hinterfragt werden, damit geprüft werden kann, ob sich das **angebotene Verfahren überhaupt für die vorliegende Kontamination eignet.**

Insbesondere bei **größeren Bodenmengen sind andere Sanierungstechnologien** in die **Überlegungen mit einzubeziehen!**

7. Maßnahmen zur Beschleunigung des biologischen Abbaus bei in-situ bzw. On-/off-site Verfahren : Möglichkeiten, Wirkungen und Nebenwirkungen der Zugaben

Die Möglichkeiten, Wirkungen und Nebenwirkungen der einzelnen Maßnahmen zur Beschleunigung des biologischen Abbaus sind bei in-situ und on-/off-site Verfahren grundsätzlich gleich. Sie sind jedoch bei einigen Maßnahmen unterschiedlich gewichtet. Die für die Wahl und den Erfolg der Maßnahmen wesentlichen Unterschiede sind nachfolgend erläutert:

- **In-situ Verfahren**

Bei der in-situ Sanierung von Schadensfällen in tieferen Schichten ist der Kontakt zwischen Agentien, Mikroorganismen und Kontaminanten der limitierende Faktor. Die Gefahr einer unerwünschten Ausbreitung muß berücksichtigt werden. Für die Methode des Landfarming (Pflügen) gilt im Prinzip das gleiche.

- **On-/Off-site Verfahren**

Ein enger Kontakt zwischen zugegebenen Agentien und Mikroorganismen ist möglich. Der Austrag zugegebener Agentien kann verhindert werden.

Die folgenden Abschnitte sollen als Hilfe bei der Beurteilung des Sinns von geplanten Maßnahmen dienen und eine Abschätzung zu erwartender Wirkungen und Nebenwirkungen ermöglichen. Dafür werden die wesentlichen Punkte und ihre Wichtung on-/off-site und in-situ tabellarisch gegenübergestellt.

Die möglichen Maßnahmen ergeben sich aus den Tab. 4.1-2 und 4.2-1, in denen die maßgeblichen Faktoren zusammengestellt worden sind. Eine weitere häufig eingesetzte Maßnahme ist die Zugabe von Mikroorganismen unterschiedlicher Herkunft.

7.1 Sauerstoff und Sauerstoffträger

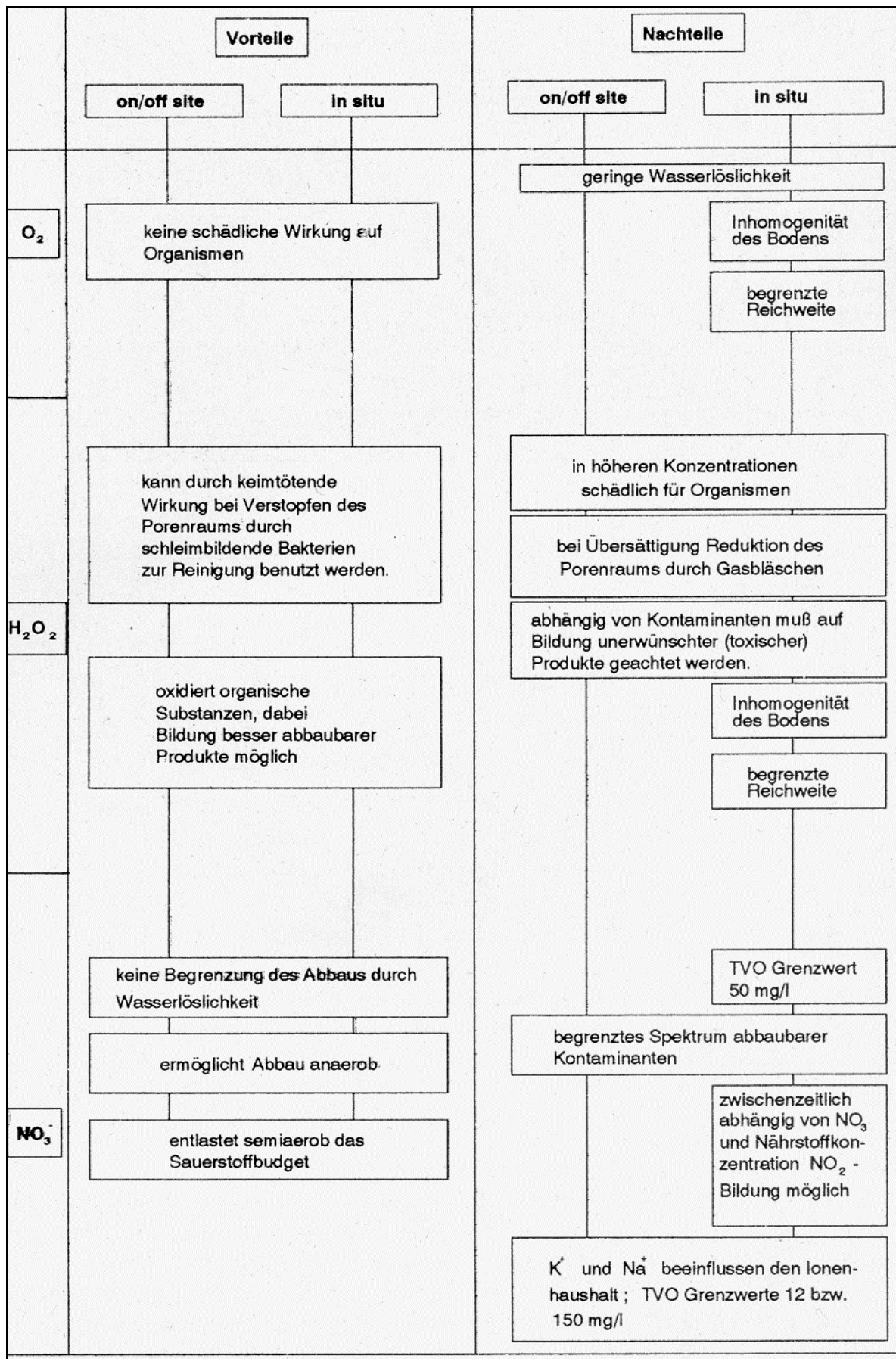
Der Abbau organischer Substanzen kann durch Eintrag von **Sauerstoff bzw. Sauerstoffträgern** im anaeroben oder semiaeroben Boden oder Grundwasser wesentlich beschleunigt werden (Abb. 4.1-1, Tab. 4.1-1).

Das Spektrum der Stoffe, deren Abbau gefördert wird, ist in Tab. 7.1-1 aufgelistet.

In der Praxis werden Preßluft oder Sauerstoff (O_2), Wasserstoffperoxid (H_2O_2) und das Kalium- oder Natriumsalz des Nitrates (NO_3^-) verwendet. Der Einsatz der Stoffe ist mit Vor- und Nachteilen verbunden, die sich direkt oder indirekt auf die Biologie auswirken (Tab. 7.1-2). Wichtig ist, daß flüchtige Kontaminanten bei allen Belüftungsverfahren ausgetrieben werden können, so daß bei unzureichender Steuerung abiotische Abreicherung biologischen Abbau vortäuschen kann.

Tab. 7.1-1: Eintrag von Sauerstoff oder Sauerstoffträgern in anaerobes Milieu: Liste der abbaubaren Stoffe

	Zugabe von O ₂ , H ₂ O ₂	Zugabe von NO ₃ ⁻
Kontaminanten		
Aliphaten	+	-
Aromaten	+	+
niedrig chlorierte LCKW	+	-
		prakt. Bedeutung fraglich
hoch chlorierte LCKW	-	-
		prakt. Bedeutung fraglich
Teilabbau/Umbauprodukte		
R-COOH	+	+
R-OH	+	+
sonstige	+	-
	(soweit abbaubar)	prakt. Bedeutung fraglich
natürlich vorhandene organische Substanzen		
Kohlenhydrate	+	+
Aminosäuren	+	+
Huminstoffe	(+)	(+)



Tab. 7.1-2: Vor- und Nachteile des Einsatzes von O_2 , H_2O_2 und NO_3^- , die sich auf die Biologie auswirken

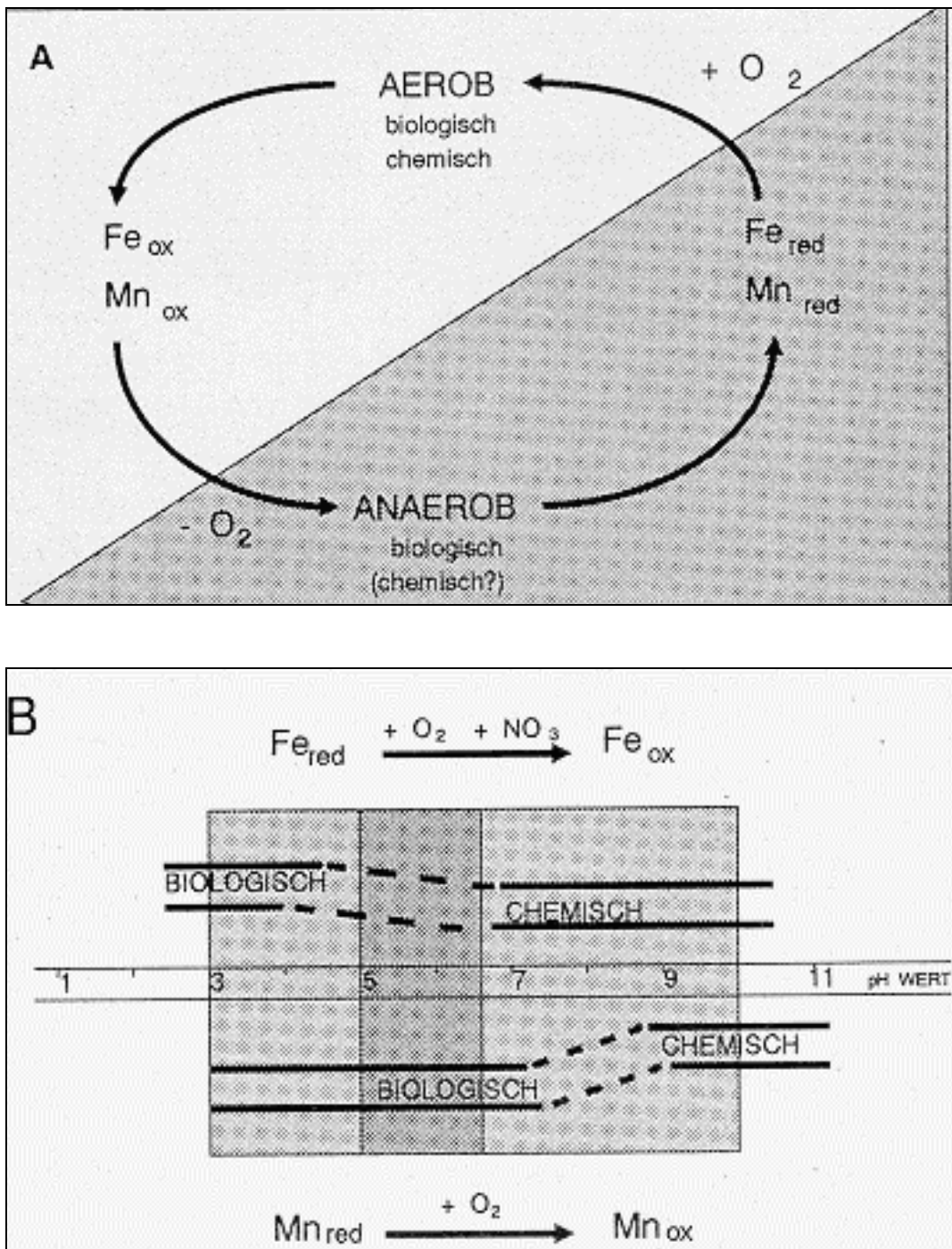


Abb. 7.1-1: Kreisläufe des Eisens und des Mangans; A: Beziehung zwischen Sauerstoffgehalt und den biologisch und chemisch katalysierten Redox-Reaktionen des Eisens ($Fe_{red} \leftrightarrow Fe_{ox}$) und des Mangans ($Mn_{red} \leftrightarrow Mn_{ox}$). Dunkle Fläche: anaerob; B: Beziehung zwischen pH-Wert, chemischer und biologischer Oxidation des Eisens und des Mangans; hellere Fläche: Bereiche der pH-Werte in Böden Mitteleuropas; der Schwerpunkt liegt zwischen pH 5 und 7; und im Grundwasser zwischen pH 4 und 8

Der Sauerstoff bzw. Die Sauerstoffträger werden im reduzierenden Milieu durch verschiedene Zehrungsprozesse verbraucht (Tab. 7.1-3). Die Zehrung durch Oxidation von reduziertem Eisen und Mangan ist dabei von besonderer Bedeutung. Die Metallionen werden abhängig vom pH-Wert des Milieus biologisch oder rein chemisch oxidiert (Abb. 7.1-1).

Die oxidierten Eisen- und Manganoxide bzw. -hydroxide flocken aus. Dabei werden andere Metalle mitgefällt. In den Präzipitaten wurden Na, K, Mg, Ca, Cu, Ni, Zn, Co, Cr und Pb nachgewiesen. Wenn das Milieu reduzierend wird, gehen die Komplexe wieder in Lösung und die Metalle werden freigesetzt. D.h., daß an den **sauerstoffgesteuerten Eisen- und Mangankreislauf ein Kreislauf von Leicht- und Schwermetallen gekoppelt ist.**

Tab. 7.1-3: Sauerstoff und Sauerstoffträger zehrende Prozesse beim Eintrag in reduzierendes Milieu

	O ₂ , H ₂ O ₂	NO ₃ ⁻
biologischer Abbau von		
Kontaminaten	+	(+), -
Teilabbauprodukten	+	+
natürlich vorhandene organische Substanzen wie Kohlenhydrate, Aminosäuren, Huminstoffe	+	+
Methan	+	?
biologische Oxydation von		
Ammonium	+	-
reduziertem Eisen	+	+
reduziertem Mangan	+	?
chemische Oxydation von		
reduziertem Eisen	+	?
reduziertem Mangan	+	?

H₂O₂ zusätzlich

Oxydation von R - C = C - R Kontamination

Oxydation von R- C = C - R Bestandteilen der Huminstoffe

Als weitere anorganische Komponente kann Ammonium bei Sanierungen wesentlich zur Sauerstoffzehrung beitragen. Ammonium wird beim Abbau von stickstoffhaltigen, organischen Substanzen wie Proteine gebildet. Es kann sich bei Schadensfällen - als Folge von Teilabbau der Kontaminanten - in reduzierendem Milieu akkumulieren. In Anwesenheit von Sauerstoff wird Ammonium durch autotrophe und durch heterotrophe Mikroorganismen oxidiert. Daneben dient es als Stickstoffquelle für die Synthese von Aminosäuren.

Ammonium und Nitrat sind in einem Kreislauf verbunden (Abb. 7.1-2). Aerob wird Ammonium zu Nitrat oxidiert, das anaerob Denitrifikanten (Tab. 4.1-1) als Ersatz für Sauerstoff dient (Denitrifikation Abb. 7.1-2). Für die Praxis ist wichtig, daß im sauerstoffarmen, semiaeroben Milieu beide Prozesse gleichzeitig ablaufen können.

Die Bedeutung der Zugabe von **Nitrat** bei der Sanierung von Schadensfällen, d.h. die **tatsächliche Wirkung** wird in der Praxis häufig verzerrt dargestellt. Der Einsatz von Nitrat in-situ ist aufgrund der Problematik der Grundwassernutzung umstritten. Bei on-site Verfahren, in denen gewährleistet ist, daß kein Austrag erfolgt, stellt sich das Problem nicht. Um die **Entscheidung** bei der **Wahl der Sauerstoffträger** zu erleichtern, werden ihre Wirkungen zum Abschluß vergleichend gegenübergestellt. Sauerstoff hat in reduzierendem Milieu zwei Wirkungen:

- Er ermöglicht die biologische und chemische Oxidation von reduzierten anorganischen Verbindungen und Ionen (Tab. 7.1 -3).
- Er ermöglicht den aeroben Abbau von Kontaminanten.

Für die zweite, die eigentliche Hauptfunktion steht der zugeführte Sauerstoff (O_2 , H_2O_2) jedoch erst dann voll zur Verfügung, wenn das Milieu nicht mehr reduzierend ist.

Nitrat hat bei Sanierungen im reduzierenden Milieu zwei eindeutig nachgewiesene Wirkungen:

- Es ermöglicht die biologische Oxidation von Eisen (II) zu Eisen (III).
- Es ermöglicht den Abbau der in Tab. 7.1-1 aufgeführten organischen Substanzen mit Alkoholen (R-OH) und Säuren (R-COOH) als für die Praxis wichtige Gruppen.

Das heißt, daß **Nitrat** z.B. bei Schadensfällen mit Mineralölkohlenwasserstoffen vor allem indirekt am Abbau der Kontaminanten beteiligt ist. Seine **Hauptfunktion ist die Entlastung des Sauerstoffbudgets in reduzierendem Milieu**. Der in das anaerobe Milieu eindiffundierende Sauerstoff wird sofort durch die oben aufgeführten Prozesse gezehrt (scheinbare Anaerobiose), und der Abbau aerob angreifbarer Kontaminanten durch Oxidation zu Säuren oder Alkoholen kann eingeleitet werden. Die Produkte können dann bei Sauerstoffdefizit von Denitrifikanten mit Nitrat weiter verwertet werden. Das pH-Optimum der Denitrifikation liegt schwerpunktmäßig bei pH 7-8.

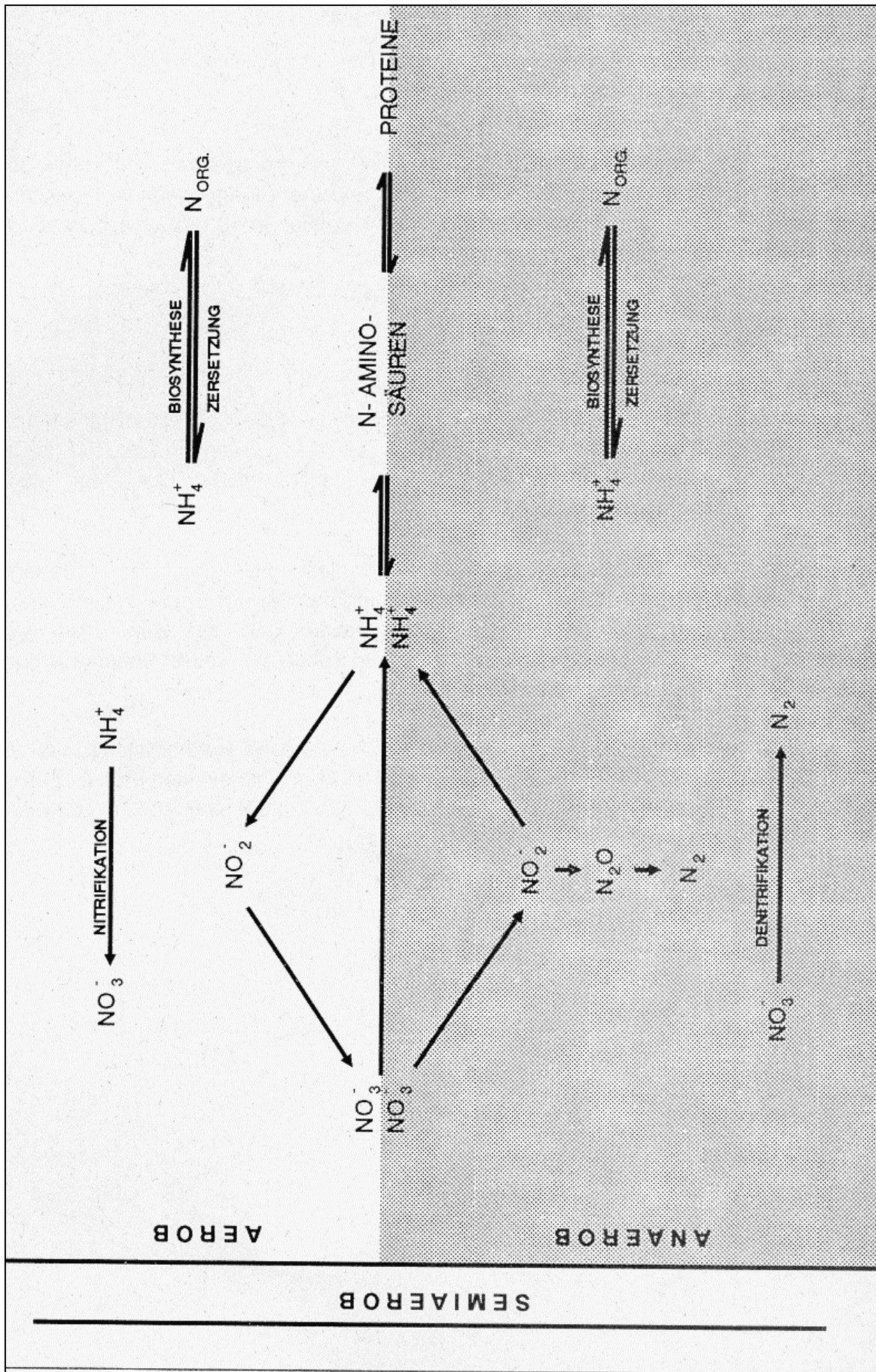


Abb. 7.1-2: Biologische Umsetzung des anorganisch und organisch gebundenen Stickstoffs

7.2 Anorganische Nährsalze und pH-Wert

Mikroorganismen benötigen zum Wachstum ein breites Spektrum von Elementen (Kap. 4.1 bis 4.3). Die Spurenelemente sind meist in ausreichender Menge vorhanden. Von den Hauptelementen können neben Kohlenstoff vor allem Stickstoff und Phosphor limitierend sein. In den Zellen beträgt das Verhältnis von

$$\begin{array}{rcccc} & \text{C} & & : & \text{N} & & : & \text{P} \\ \text{etwa} & 100-200 & & : & 10 & & : & 3 \end{array}$$

Daraus ergibt sich für die Sanierungspraxis unter der Voraussetzung, daß etwa 50% des organischen Kohlenstoffs veratmet und ein Teil des zugegebenen anorganischen Phosphates (PO_4^{3-}) aufgrund von Adsorption nicht verfügbar ist, ein für das Wachstum von Mikroorganismen optimales Verhältnis von

$$\begin{array}{rcccc} & \text{C} & & : & \text{N} & & : & \text{P} \\ \text{rund} & 250 & & : & 10 & & : & 3 \end{array}$$

Der mengenmäßige Bedarf kann aus dem durchschnittlichen Gewicht einer Bakterienzelle, der Zellzahl und dem behandelten Volumen abgeschätzt werden. Im Einzelfall ist zu prüfen, welche Kationen und Anionen wie z.B. NH_4^+ oder NO_3^- , PO_4^{3-} , Ca^{2+} , Mg^{2+} als Mineralsalze zugegeben werden müssen.

Über die Zugabe von Mineralsalzen soll der pH-Wert gesteuert werden. Diese Steuerung ist jedoch von der geochemischen Zusammensetzung des Bodens sowie seiner Pufferkapazität abhängig. Bei Böden mit geringer Pufferkapazität kann z.B. eine Kalkung des Bodens den pH-Wert in gewissen Grenzen anheben. Böden mit großen Pufferkapazitäten können in ihrem pH-Wert nicht verändert werden.

Die Vor- und Nachteile der Maßnahmen sind in Tab. 7.2-1 gegenübergestellt. Kationen können als Ionenaustauscher dienen. Daher ist bei ihrer Zugabe der Einfluß auf den Ionenhaushalt, speziell die Möglichkeit einer Freisetzung von Schwermetallen, zu prüfen.

	Vorteil	Nachteil
	on/off site	in situ
Mineral-salz-Zu-gabe (all-gemein)	beseitigt Abbauhemmung bei Mangel	Verluste durch Adsorption möglich speziell bei NH_4^+ , PO_4^{3-} Versalzung bei Überdüngung unterschiedliche Mobilität kann ungleiche Verteilung zur Folge haben
pH-Wert	stabilisiert Milieu für Bakterien	verschlechtert Lebensbedingungen für Pilze
neutral	stabilisiert säurelabile organische Substanzen wie Huminstoffe verhindert Freisetzung von Metallionen	verschlechtert Milieu für Bakterien
sauer	verbessert Milieu für Pilze gezielte Anreicherung spezieller Gruppen möglich	Freisetzung von Metallen bei besserer Löslichkeit in saurem Milieu Freisetzung von Metallen aus Huminstoffen möglich

Tab. 7.2-1: Vor- und Nachteile der Zugabe von anorganischen Nährsalzen und pH-Regulation

7.3. Temperatur und Feuchtigkeit

Die **Temperatur** ist ein wichtiges Regulativ für den Abbau von Kontaminanten. Sie beeinflusst die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen (Abb. 4.1-1, Tab. 4.2-1). Im Freiland, d.h. bei "Selbstreinigung" wurden die höchsten Abbauleistungen für Mineralöle bei 16°-24°C gefunden. Auch bei niedrigeren Temperaturen war Abbau meßbar. Das Wachstum der Mikroorganismen war allerdings verlangsamt. In einer Untersuchung zum Abbau von Gasöl setzte der Abbau bei 10°C mit einer zeitlichen Verzögerung von 4-5 Tagen ein, während er bei 25°C schon nach einem Tag begann. Bei einem Vergleich des Abbaus von PCB bei 8° und 18°C zeigte sich ein unerwartet schwacher Temperatureffekt, wenn ausreichend organische Nährstoffe (Cosubstrate) vorhanden waren.

Zu hohe oder zu niedrige Temperaturen wirken selektiv auf die Zusammensetzung von Mikroorganismengemeinschaften (Abb. 4.1-2 und 4.2-1). Verschiebungen in der Artzusammensetzung können ein verändertes Muster der Abbauleistungen zur Folge haben. Bei einer Temperaturerhöhung muß geprüft werden, ob der Vorteil der schnelleren Stoffumsetzungen durch eine Verschlechterung bestimmter Abbauleistungen aufgehoben wird. Untersuchungen mit Kohlenwasserstoffen zeigten, daß bei unterschiedlichen Temperaturen unterschiedliche Stoffgruppen bevorzugt angegriffen werden.

Mit einer **Temperaturerhöhung** steigt nicht nur die Abbauleistung, sondern auch der Sauerstoffverbrauch. Gleichzeitig nimmt die Wasserlöslichkeit des **Sauerstoffs** ab, da der Gasdruck zunimmt. Ein Temperaturanstieg wirkt sich auch auf die **Kontaminanten** aus. Die Viskosität nimmt ab, so daß zähflüssige Stoffe mobiler und "besser" wasserlöslich werden. Durch Zunahme des Gasdrucks steigt die Ausgasrate. Und schließlich steigt die Reaktivität von polaren Kontaminanten wie z.B. Phenolen und Formaldehyd, d.h. ihre Bereitschaft, unter Bildung von Derivaten (Polymerisations- und Umbauprodukte) zu reagieren. Die Prozesse können bei Bodensanierungen mit unzureichender Kontrolle einen biologischen Abbau vortäuschen. Die Vor- und Nachteile einer Temperaturerhöhung sind in Tab. 7.3-1 gegenübergestellt.

Um on-/off-site befriedigende **biologische Abbauleistungen** zu erzielen, muß nicht nur ein für die beteiligten Mikroorganismen **günstiger Temperaturbereich** eingehalten, sondern auch für **ausreichende Feuchtigkeit** gesorgt werden. Im Boden wird eine Wassersättigung von 50-80% als optimal angesehen (Kap. 4.1 bis 4.3).

Die verschiedenen Sanierungsverfahren unterscheiden sich in der Steuerbarkeit der beiden Parameter. Außerdem unterscheiden sich die von Firmen angebotenen Verfahren in der Qualität der Steuerung. Bei der Sanierung von Böden besteht - abhängig von der technischen Ausführung, dem Problembewußtsein bei der Prozeßplanung und der Sorgfalt der Überwachung - die Gefahr, daß durch den Eintrag von Sauerstoff (Belüftung von unten, häufiges Wenden) eine Erhöhung der Temperatur bei unzureichender Feuchtigkeit die abiotische Eliminierung stärker fördert als den biologischen Abbau. In Tab. 7.3-2 sind die Möglichkeiten der Steuerung von Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt bei verschiedenen technischen Verfahren aufgelistet und ihren Nebenwirkungen bei der **biotechnologischen Sanierung** gegenübergestellt.

Tab. 7.3-1: Vor- und Nachteile der Temperaturerhöhung bei on-/off-site Verfahren

Stoffwechselaktivität

Vorteil	Nachteil
Temperaturerhöhung verhindert eine Inaktivierung bis Absterben der Mikroorganismen bei Kälte und Frost	zu hohe Temperaturen wirken hemmend bis letal
Temperaturerhöhung beschleunigt die Stoffwechselaktivität und damit den Abbau von Kontaminanten	der Sauerstoffbedarf nimmt zu
	der Gasdruck des Sauerstoffs steigt, die Wasserlöslichkeit nimmt ab

Mikroorganismengemeinschaften

Temperaturanstiege (Intervalle von rd. 10°C) wirken sich auf die Populationszusammensetzung aus, als Folge ist eine Veränderung im Spektrum der Abbauleistungen möglich.

Vorteil	Nachteil
Temperaturerhöhung kann die Vermehrung von kontaminantenabbauenden Mikroorganismen beschleunigen	Temperaturerhöhung verschlechtert die Lebensbedingungen für autochthone Mikroorganismen aus tieferen Bodenschichten und Grundwasser
Bei Abkühlung nach Aufheizphase können inaktivierte Organismen und hitzeresistente Dauerformen wieder aktiv werden	Temperaturen > 40°-50°C wirken sich negativ auf die standorteigene Mikroflora aus: sie wird geschädigt und nur hitzeresistente Arten überleben z.B. durch Bildung von Dauerformen wie Sporen
	aufgrund von Populationsverschiebungen Verminderung der Zahl der Arten (Diversität), dadurch Verringerung des Spektrums der angreifbaren Kontaminanten möglich (hohe Diversität = breites Spektrum von Abbauleistungen)

Eigenschaften der Kontaminanten bei Temperaturerhöhung

Vorteil	Nachteil
Zunahme der Reaktivität	beschleunigt Polymerisierung, sonst. Umbau, Zerfall u.a.
Abnahme der Viskosität verbessert Abbaubarkeit	erhöhte Mobilität, Austrag möglich
Verminderung des Gasdrucks	

erhöhte Flüchtigkeit, fördert Ausgasen

Tab. 7.3-2: Regulation von Temperatur und Bodenfeuchte zur Verbesserung des mikrobiellen Abbaus von Kontaminanten: Sanierungsverfahren, Steuerung und abiotische Prozesse

	Steuerung	Nebenwirkungen
In situ Temperatur	wirkungsvolle Steuerung kaum / nicht möglich	
Bodenfeuchte	Regulierung möglich, Problem der Reichweite	
Landfarming Temperatur	Regulierung bedingt mögl. (Überzeiten)	Ausgasen flüchtiger Komponenten
Bodenfeuchte	Steuerung nach Überzelten möglich	Mobilisierung und Verschleppung ohne Untergrundabdichtung
Mieten Temperatur	Steuerung durch Abdecken, Erwärmung durch Zugabe organischer Nährstoffe (Verbrennungswärme)	Ausgasen flüchtiger Komponenten, die bei der Vorbereitung des Bodens verblieben sind, möglich
Bodenfeuchte	Steuerung nach Abdeckung möglich	zu hoch - Ausspülen, zu niedrig - Ausgasen möglich
Rotten Temperatur	Steuerung durch Abdecken, Aufheizen, durch Zugabe or- ganischer Nährstoffe Verbren- nungswärme hoch	Ausgasen flüchtiger Komponenten, die bei der Vorbereitung des Bodens verblieben sind; Veränderungen der Stoffeigenschaften wesentlich
Bodenfeuchte	Steuerung nach Abdeckung möglich	mit Kondenswasser Ausspülen
Bioreaktoren Temperatur	Steuerung möglich	Ausgasen durch Undichtigkeiten und falsche Materialien bei Reaktoren zur Grundwasserreinigung
Feuchte	Steuerung möglich	
Biofilter Temperatur	Steigerung durch organische Trägerstoffe (Kompost o.ä.)	
Feuchte	Regulation möglich	bei unzureichender Feuchte nur Ad- sorption → Ausgasen

7.4 Organische Substanzen : definierte und undefinierte Nährstoffe, Tenside, Zuschlagstoffe

Im Rahmen der Maßnahmen zur Beschleunigung des biologischen Abbaus werden auch verschiedene Gruppen organischer Substanzen mit unterschiedlichen Zielen eingesetzt.

Definierte Nährstoffe wie Methan, Propan, Aromaten werden zur Anreicherung von Mikroorganismen verwendet, die bestimmte Kontaminanten abbauen können (vgl. Tab. 4.32). Die Nährstoffe werden meist in geschlossenen Systemen (Fermentern) zugegeben. In den USA wurden Methan und Sauerstoff in einen Grundwasserleiter injiziert, um LCKW-abbauende Bakterien anzureichern.

Undefinierte Nährstoffe sind Nährbouillon (Hauptbestandteil "Fleischbrühe"), Melasse, Stroh usw.. Bei Sanierungsverfahren kann Nährbouillon in Nährschaum enthalten sein oder bei der Zugabe von Mikroorganismen-Kulturen als Bestandteil des Mediums eingeschleppt werden. Melasse und andere Gemische aus Naturstoffen werden bei Kompostierungsverfahren (Rotten) zugesetzt. Die Stoffe werden bei Schadensfällen mit Kontaminanten wie Mineralölkohlenwasserstoffen, die als C+E-Quelle (Kap. 4.1 bis 4.3) genutzt werden können, eingesetzt, um das Wachstum der Mikroorganismen unspezifisch zu beschleunigen. Bei Schadensfällen mit Kontaminanten, deren (Teil-)Abbau keine Energie liefert, können sie als Cosubstrate dienen, die das Wachstum der Mikroorganismen ermöglichen (Cometabolismus bei verschiedenen CKW, PAK u.a., Kap. 5). Stroh kann zusätzlich zur Anreicherung von Lignin- und damit aromatenabbauenden Pilze verwendet werden (Kap. 5.3).

Tenside werden in on/off-site Verfahren eingesetzt, um die Abbaubarkeit kaum wasserlöslicher Kontaminanten zu erhöhen. Tenside sind längerkettige Kohlenwasserstoffe mit einem hydrophilen Endstück. Da die eingesetzten Tenside biologisch abbaubar sein sollen, sind sie zusätzliche organische Nährstoffe, die zugeführt werden.

Organische Zuschlagstoffe, hauptsächlich Borke und/oder Stroh, werden in Mietenverfahren zur Auflockerung des Bodens verwendet. Die Borke soll zusätzlich als Sorbens ("Trägersubstanz") für Kontaminanten - vorrangig Mineralölkohlenwasserstoffe - und Bakterien dienen und einen beschleunigten Abbau im Biofilm ermöglichen. Stroh enthält als verhältnismäßig gut abbaubaren Bestandteil Cellulose, und Lignin als schwer abbaubare Gerüstsubstanz. Borke ist ein Gemisch von überwiegend hochmolekularen Stoffen wie Lignin, Polyphenolen, Gerbstoffen, Terpenen, Fetten, Wachsen, Harzen, verschiedene Polysacchariden - Cellulose, Stärke, Pektin - und Monosacchariden. Auch Borke ist biologisch nicht völlig inert. Das heißt, daß auch die Zuschlagstoffe in gewissem Ausmaß als C+E-Quelle genutzt werden können.

Neben den aufgeführten organischen Substanzen gibt es zusätzlich noch **unfreiwillige**, nicht im Rahmen von Maßnahmen zugeführte Substrate: die natürlich vorhandenen Substanzen, Teilabbau- und Umbauprodukte der Kontaminanten und Co-Kontaminanten bei Mischkontaminationen.

Die **vier Gruppen von organischen Substanzen** haben als potentielle Nährstoffe für die Mikroorganismen **gemeinsame Eigenschaften**, die sich positiv oder negativ auf den Sanierungsverlauf auswirken können (Tab. 7.4-1). Außerdem kann der Eintrag der organischen Substanzen mit unerwünschten Nebenwirkungen verbunden sein, deren Bedeutung mit zunehmender Konzentration der organischen Substanzen steigt (Tab. 7.4-2).

Die in den Tabellen 7.4-1 und 7.4-2 gegenübergestellten Wirkungen zeigen, daß sich organische Substanzen in einigen Fällen - abhängig von den Eigenschaften der Kontaminanten - positiv auswirken können. Die Tabellen zeigen aber auch, daß jeder Eintrag von organischen Stoffen spezielle Probleme mit sich bringt, die bisher in der Praxis nicht oder nur unzureichend berücksichtigt werden. Daraus folgt, daß die Art der zugegebenen Stoffe und ihre Wirkung **mit biologischem und chemischem Sachwissen und Kompetenz** fallspezifisch geplant und geprüft werden muß. **Die Rechtfertigung durch technische Aspekte allein reicht nicht aus.**

Tab. 7.4-1: Wirkung von zugegebenen oder vorhandenen organischen Substanzen auf den Abbau von Kontaminanten

organische Substanzen: definierte und undefinierte Nährstoffe, Tenside, organische Zuschlagstoffe, vorhandene organische Substanzen einschließlich Co- Kontaminanten bei Mischkontamination

Abbau der Kontaminanten	
Förderung	Hemmung/Verzögerung
unspezifische Förderung des Wachstums von Mikroorganismen, einschließlich Kontaminanten abbauende durch Erhöhung des Nährstoffangebots möglich	entsprechend ihrer Abbaubarkeit werden die "Nährstoffe" nacheinander verwertet (zuerst die leicht und zuletzt die schwerabbaubaren)
können den Angriff von Kontaminanten ermöglichen, deren (Teil-)Abbau keine Energie liefert (Cometabolismus)	
können die Induktion von Enzymen ermöglichen, die für den Abbau der Kontaminanten benötigt werden	
können die Anreicherung von Mikroorganismen mit speziellen Abbauleistungen ermöglichen	

Tab. 7.4-2: Zugabe von organischen Stoffen: Wirkungen und Nebenwirkungen. Die Bedeutung der Nebenwirkungen nimmt mit steigender Konzentration der zugegebenen Stoffe zu. (-: negative Wirkung, --: negative Wirkung stärker zu beachten)

Wirkung	Nebenwirkungen
allgemein (Stoffgruppen wie Tab. 7.4-1)	
Förderung und Verzögerung / Hemmung des Abbaus von Kontaminanten möglich (on/off site und in situ)	kann zur Reduktion (Verstopfen) des Porenraums führen durch Anreicherung schleimbildender Bakterien und durch gesteigerte CO ₂ - Produktion (in situ --, on/off site -)
	durch Zunahme der Exkretion auch Zunahme der Menge des gebildeten Humus der durch Bindung den Abbau von Kontaminanten erschweren kann (vergl. Nebenwirkungen der Humusbildung) (in situ-, on/off site--)
	Bindung von Kontaminanten durch biogene Substanz kann bessere als die tatsächlichen Abbauleistungen vortäuschen (in situ -, on/off site --)
	Zugabe gut verwertbarer organischer Substanzen kann zu beachtlicher Aufheizung durch Stoffwechselwärme führen (Folgen: vergl. Temperatur) (on/off site --)
Tenside zusätzlich	
bei Verbesserung der Wasserlöslichkeit erhöhte Abbaubarkeit	erhöhte Mobilität ermöglicht Verschleppung durch Transport (in situ --, on/off site -)
	keine emulgierende Wirkung durch unzureichende Durchmischung (in situ --)
	Tenside können inhibitorisch wirken (in situ -, on/off site -)
Borke und Stroh zusätzlich	
lockert den Boden auf und bildet Aufwuchsfläche für Biofilm	verschlechtert Wiederverwertbarkeit des Bodens durch Konsistenz
verringert Toxizität von Kontaminanten und Schwermetallen durch Sorption	verringert die Zugänglichkeit von Kontaminanten, dadurch schlechtere Abbaubarkeit
	Scheinabbau durch Bindung möglich
	zeitlich verzögert Freisetzung gebundener Stoffe möglich

7.5 Mikroorganismen als Saatgut

Neben den abiotischen Milieufaktoren gibt es als biotischen, den Abbau der Kontaminanten **limitierenden Faktor die standorteigene (autochthone) Mikroflora**.

- Die Zahl der Kontaminanten abbauenden Mikroorganismen kann für einen wirkungsvollen Stoffumsatz zu klein sein.
- Abbauende Mikroorganismen können anscheinend fehlen, da ihre Zahl und Aktivität unter der Erfassungsgrenze liegt.
- Abbauende Mikroorganismen können auch tatsächlich fehlen, wenn das Milieu inhibitorisch/toxisch ist oder die Kontaminanten nur von selten vorkommenden Spezialisten angegriffen werden können.

Die Wahl der Maßnahmen zur Förderung des Abbaus hängt von den Ursachen der Limitierung ab, wie Abb. 7.5-1 in einer schematischen Übersicht zeigt. Bei einer Verbesserung der Milieubedingungen können sich innerhalb der autochthonen Mikroflora Kontaminanten abbauende Gemeinschaften anreichern. Der Zeitbedarf variiert abhängig vom Schadensfall. Eine Alternative bildet die Zugabe von gezüchteten Mikroorganismen. Ihr Einsatz kann bei Stoffen, die nur von Spezialisten angegriffen werden, sinnvoll sein.

Der Einsatz von gezüchteten Mikroorganismen wird mit folgenden **Argumenten propagiert**:

- Die Zugabe von Mikroorganismen soll den Abbau in der Anfangsphase der Sanierung beschleunigen und so den Zeitraum der Anreicherung von autochthon, abbauenden Populationen überbrücken.
- Die zugegebenen Kulturen produzieren Biotenside und beschleunigen so den Abbau schwer wasserlöslicher Kontaminanten.
- Die zugegebenen Kulturen können bestimmte persistente Umweltchemikalien abbauen.

Vor der Entscheidung für eine Zugabe sollte jedoch der tatsächliche Nutzen dieser Maßnahme zweifelsfrei geklärt werden.

Der Eintrag von Mikroorganismen ist neben der Zufuhr von Sauerstoff bzw. Sauerstoffträgern und Mineralsalzen, die in der Praxis am häufigsten ergriffene Maßnahme zur Beschleunigung des Abbaus von Kontaminanten. Der Sinn dieser Maßnahme ist nicht immer klar. Denn besonders bei älteren Schäden durch relativ gut abbaubare Kontaminanten mit Selbstreinigungspotential, d.h. Stoffen, die bei geeigneten Milieubedingungen auch ohne Maßnahmen abgebaut werden können, wie Mineralölkohlenwasserstoffe, ist das Vorhandensein von autochthon abbauenden Populationen zu erwarten. Bei verschiedenen Chloraromaten, wie Holzschutzmitteln, Herbiziden, Pestiziden und Produkten ihrer Herstellung und anderen Stoffen, für die es keine Hinweise auf ein Selbstreinigungspotential im Freiland gibt, kann dagegen der Einsatz von Spezialkulturen u.U. sinnvoll sein.

Für einen **erfolgreichen Einsatz von gezüchteten Mikroorganismen** müssen verschiedene Voraussetzungen erfüllt sein:

- Die Mikroorganismen müssen - speziell beim Einsatz in-situ - den Ort der Kontamination erreichen.

- Die Mikroorganismen müssen überlebensfähig sein und erfolgreich mit den autochthonen Populationen konkurrieren können.
- Die Mikroorganismen müssen nach Austrag die erwarteten Abbauleistungen auch tatsächlich erbringen.

Diese Anforderungen können am ehesten in on/off-site Reaktoren mit immobilisierten Bakterien bei kompetenter Realisierung, d.h. unter Mitarbeit von Biologen erfüllt werden.

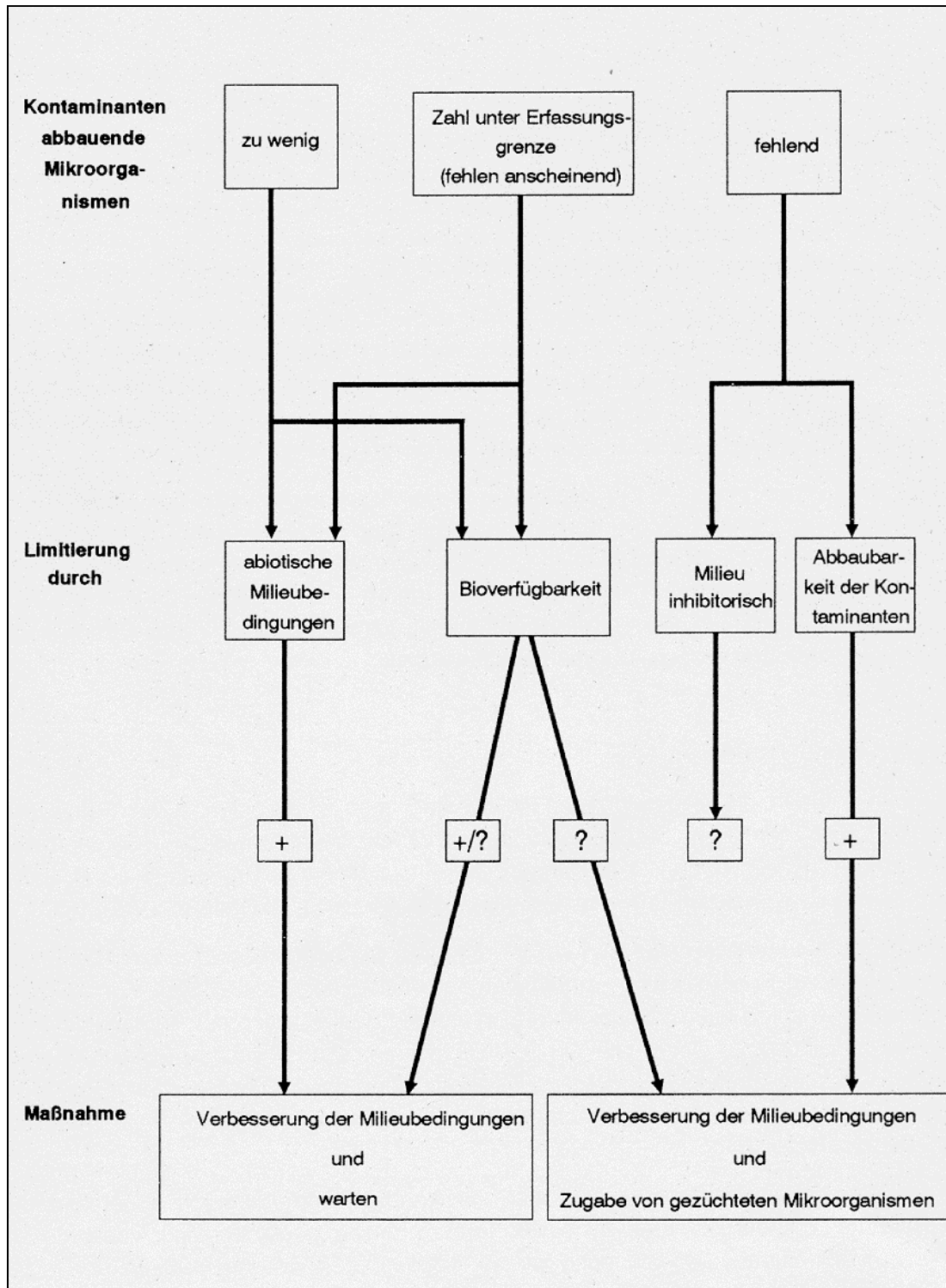


Abb. 7.5-1: Abbau von Kontaminanten, limitierender Faktor Mikroorganismen: Ursachen und mögliche Maßnahmen (+ Maßnahme sinnvoll, ? fraglich, ob Maßnahme sinnvoll).

Wenn die Voraussetzungen nicht erfüllt sind, ist eine Zugabe von Mikroorganismen überflüssig. Ob und inwieweit die Voraussetzungen erfüllt werden können, ist in der Praxis eine **Frage der Art der Kulturen und ihrer Vorbehandlung** vor der Zugabe. Bei Sanierungen werden Misch- und Reinkulturen unterschiedlicher Herkunft und Präparation als "Saatgut" verwendet (Tab. 7.5-2). Jede der Präparationen hat Vorzüge und Nachteile in Bezug auf ihren Einsatz.

Trockenpräparate

Die Präparate bestehen aus gefriergetrockneten (lyophilisierten) Zellen, die unbegrenzt lagerfähig sind. Das Spektrum der Stoffwechsel- und damit der Abbauleistungen, das sich bei in längerer Kultur lebender Zellen verändern kann, bleibt unverändert erhalten. Die verschiedenen Bakterienarten eignen sich unterschiedlich gut für diese Konservierungsart, und normalerweise wird die optimale Methode individuell für jeden Stamm bestimmt.

Durch Rehydrieren werden die Zellen wieder aktiviert. Erfahrungsgemäß läßt sich dabei jedoch immer nur ein gewisser Prozentsatz der Zellen wiederbeleben. Bei Reinkulturen kann dieser Effekt ausgeglichen werden. In Mischkulturen läßt sich die Reaktivierbarkeit der einzelnen Art kaum überprüfen. Wenn bei synergistischem Abbau Glieder der Kette ausfallen, wird die Abbauleistung nicht mehr der ursprünglichen entsprechen.

Angaben über die Herkunft, die Bedingungen der Anreicherung und das Spektrum der physiologischen Leistungen der Trockenpräparate sind im allgemeinen nicht zugänglich ("Betriebsgeheimnis"). Die Frage nach ihrer Konkurrenzfähigkeit ist ebenso offen wie die nach den Abbauleistungen in der Praxis. Daher muß die Verwendungsfähigkeit der Trockenpräparate vor dem Einsatz mit Probenmaterial aus dem zu sanierenden Bereich und einer adäquaten chemischen Analytik geprüft werden.

Aktive (lebend-) Kulturen

Alternativ können die angereicherten Mikroorganismen in Flüssigkulturen (Fermenter) oder festen Medien (Platten oder Schrägagarröhrchen) gehalten werden. Hierdurch wird die Frage der Reaktivierbarkeit umgangen. Bei empfindlicheren Gruppen, wie z.B. Flavobakterien können sich die Stoffwechselleistungen in der Kultur verändern.

Die Kulturen wurden/werden meist aus Proben des Schadensfalls oder aus Proben mit einem ähnlichen Spektrum von Kontaminanten angereichert (Tab. 7.5-1). Für die Wirksamkeit der Kulturen beim Einsatz sind auch hier die Bedingungen der Anreicherung und der Haltung wichtig. Zu diesen Punkten, dem Spektrum der Stoffwechsel/Abbauleistungen und der Fähigkeit zur Anpassung an die Gegebenheiten bei der Sanierung werden häufig nur sehr allgemeine Angaben gemacht. Daher sind auch hier vor dem Einsatz gründliche Voruntersuchungen nötig.

Theoretisch ist zu erwarten, daß die aus dem kontaminierten Standort angereicherten, autochthonen Mikroorganismen am besten für den Einsatz geeignet sind - wobei hier die Frage, ob die Zugabe wirklich nötig ist, sorgfältig geprüft werden muß. In der Praxis werden die verschiedenen Mikroorganismenkulturen meist unter Bedingungen angereichert und gehalten, die nicht den Milieubedingungen beim Einsatz entsprechen. Als Folge können die zugegebenen Mikroorganismen inaktiv sein oder werden. Auch für den erfolgreichen Wettbewerb um anor-

ganische Nährsalze müssen die gezüchteten Organismen an den Lebensraum mit seinen Konkurrenten angepaßt sein.

Für die Zucht und Haltung von Mikroorganismen gibt es grundsätzlich zwei Möglichkeiten:

- Kultur bei angepaßter Temperatur in Mineralsalzlösung (= Mineralmedium) oder Boden/Bodenextrakt mit den Kontaminanten als einzige organische Nährstoffquelle.
- Kultur im nährstoffreichen, komplexen Nährmedium wie z.B. Nährbouillon als organische Nährstoffquelle.

Tab. 7.5-1: Herkunft und Art des "Saatgutes" Mikroorganismen (M: Mischkultur, R: Reinkultur)

Art und Herkunft	bei Einsatz
Trockenpräparate	
M, R: Herkunft unterschiedlich, nach Isolation getrocknet in Stammsammlung gelagert, vor Einsatz durch Flüssigkultur reaktiviert	standortfremd (allochthon)
aktive (lebend-) Kulturen	
M, R: Angereichert aus verschiedenen Schadensfällen, nach Anreicherung (M) bzw. Isolation (R) auf festen Nährböden oder in Flüssigkultur gelagert, vor Einsatz Vermehrung in Flüssigkultur	standortfremd (allochthon)
M, R: Angereichert aus zu sanierendem Schadensgebiet, nach Anreicherung (M) bzw. Isolation (R) auf festen Nährböden oder in Flüssigkultur gelagert, vor Einsatz Vermehrung in Flüssigkultur	standorteigen (autochthon)

Die Kultur mit den Kontaminanten als Wachstumssubstrat ist ein sicherer Weg zur Erhaltung der Abbauleistungen. Die Verwendung von Nährbouillon ist dagegen einfacher und weniger arbeitsaufwendig. Daher wird häufig diese Möglichkeit der Kultur - erkennbar an Farbe und Geruch - gewählt, obwohl die Gefahr besteht, daß sich die Mikroorganismen infolge des hohen Angebots an leicht verwertbaren Stoffen "desadaptieren" und die Kontaminanten nicht mehr ohne weiteres als Nährstoffe akzeptieren. Bei Mischkulturen ist außerdem zu erwarten, daß sich die Arten anreichern, die am schnellsten mit dem Nährstoffgemisch wachsen können - eine Fähigkeit, die nicht notwendigerweise mit der Fähigkeit zu wirkungsvollem Abbau der Kontaminanten gekoppelt ist. D.h. daß bei **unsachgemäßer/inadäquater Kultur** der Mikroorganismen und **fehlender sorgfältiger Kontrolle der Ist- und der Soll-Abbauleistungen** die Frage der Herkunft der Mikroorganismen bedeutungslos wird und der Sinn des Einsatzes dieses "Saatgutes" fragwürdig ist.

Der Einsatz gezüchteter Mikroorganismen ist immer von Maßnahmen zur Verbesserung der Milieubedingungen begleitet. Diese Maßnahmen stimulieren auch die standorteigene Mikroflora, so daß sich Kontaminanten abbauende Populationen anreichern können. In der Pra-

xis kann die Frage, welche Mikroorganismen am Abbau beteiligt sind - die zugegebenen oder die standorteigenen - meist nicht klar beantwortet werden, da - mit wenigen Ausnahmen - keine oder nur Pseudokontrollversuche durchgeführt werden. Der sichere Nachweis der Wirksamkeit ist jedoch die Voraussetzung für einen sinnvollen Einsatz dieser Maßnahme. In nicht kommerziell orientierten Untersuchungen zu dieser Frage wird die Bedeutung der standorteigenen Population betont. Eine Verkürzung der Anfangsphase wurde bei Kohlenwasserstoffen und PAK beobachtet; die Gesamtabbauleistung blieb jedoch gleich.

Bei der Sanierung von Schadensfällen, in denen der Einsatz gezüchteter Mikroorganismen eine zentrale Maßnahme bildet, kann der erhoffte/versprochene Erfolg von der tatsächlichen Wirkung abweichen. Die möglichen Ursachen sind abschließend in Tab. 7.5-2 zusammengestellt. Die in der Tabelle aufgelisteten Punkte gelten nicht für definierte Bioreaktoren, die bei entsprechender Konzipierung die Ausnahme bilden.

Tab. 7.5-2: Zugabe gezüchteter Mikroorganismen: mögliche Ursache für eine schlechtere als die erwartete Wirkung der Maßnahme und zu beachtende Fragen

on-/off site	In situ
	kein ausreichender Eintrag in den Schadensbereich

Mikroorganismen sind nicht ausreichend an das Milieu und die Bedingungen bei der Sanierung angepaßt, so daß sie sich nicht vermehren können oder inaktiv werden.

on-/off site	In situ
Bedingungen	
Temperatur	Temperatur
Nährstoffkonzentration	Nährstoffkonzentration
(können nicht erfolgreich mit autochthoner Mikroflora um Bioelemente konkurrieren)	(können nicht erfolgreich mit autochthoner Mikroflora um Bioelemente konkurrieren)

Die Abbauleistungen der Mikroorganismen decken sich nicht - oder nur unzureichend - mit dem Substanzspektrum der Kontaminanten in dem zu sanierenden Schadensfall.

Fragen:

- Über welchen Zeitraum sollen, wenn überhaupt, Mikroorganismen zugegeben werden?
- Wer baut die Kontaminanten ab, die zugegebenen oder die standorteigenen Mikroorganismen?
- Welche Möglichkeiten der Kontrolle werden angeboten um die Fragen zu beantworten?

8. Mikrobiologische Untersuchungen bei der biotechnologischen Sanierung

8.1 Mikrobiologische Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen: Übersicht

Die für biologische Sanierungen erforderlichen mikrobiologischen Untersuchungen gliedern sich in Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen. Den Untersuchungen vorausgehen muß die Prüfung auf die Einsetzbarkeit biologischer Verfahren.

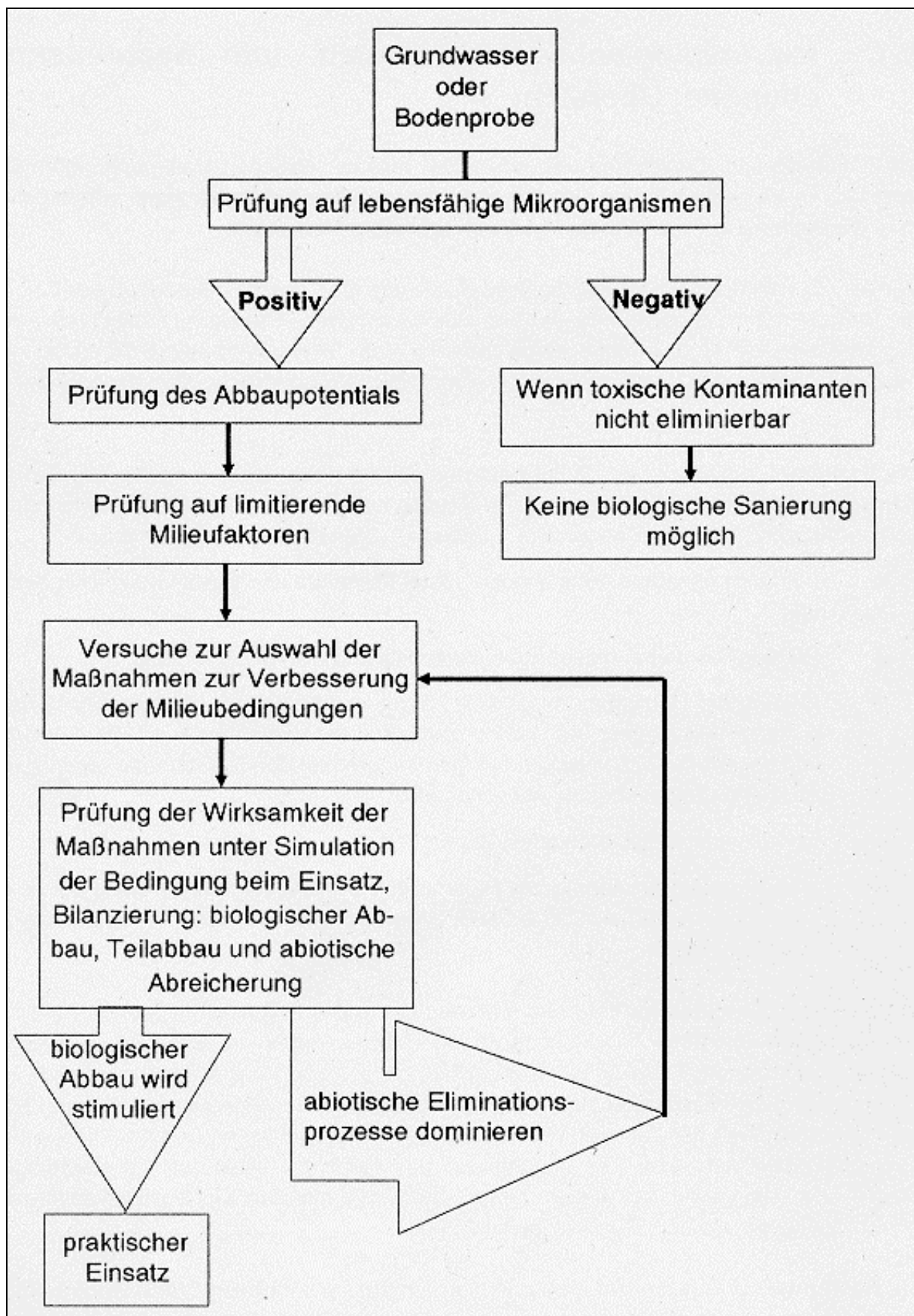
Vor der Entscheidung für eine biologische Sanierung muß geprüft werden, ob der Einsatz der Biologie möglich und sinnvoll ist. Eine biotechnologische Sanierung setzt voraus, daß das kontaminierte Areal belebt oder belebbar ist (Tab. 8.1 -1). Wenn die Untersuchungen positive Resultate ergeben, kann mit den eigentlichen Voruntersuchungen begonnen werden.

Die **Voruntersuchungen**, auf die im nächsten Kapitel näher eingegangen wird, sind ein Kernstück der biologischen Sanierung. Ihr Umfang richtet sich nach der Art des Schadens und der Art der Sanierung - in-situ oder on/off-site -. Die Untersuchungen umfassen

- Bestandsaufnahme der standorteigenen Mikroflora und Bestimmung ihrer Aktivität
- Prüfung des vorhandenen Abbaupotentials und der Abbauleistung
- Prüfung der Limitierung des Abbaus durch abiotische Milieufaktoren einschließlich dem "Milieufaktor" Art und Konzentration der Kontaminanten (Tab. 4.2-1) mit den physikalisch-chemischen Feldparametern und den Ergebnissen organischer Analysen (Erkundung) als Ausgangspunkt
- Versuche zur Optimierung des Abbaus
- Simulation der Sanierung zur Prüfung der Wirksamkeit und Wirkung der Maßnahmen unter Berücksichtigung der Prozesse Mineralisierung, Teilabbau, abiotische Elimination.

In den **Begleituntersuchungen** wird während der Sanierung geprüft, "ob sich die Mikroorganismen wohl fühlen". Die Untersuchungen dienen neben der Messung der anorganischen Feldparameter und Schadstoffanalysen der Kontrolle der Maßnahmen und sind ein Indikator für den biologischen Sanierungsverlauf. Die Routineuntersuchungen sollten die Bestimmung der Zahl und der Aktivität der Mikroorganismen und die Prüfung des Abbaupotentials umfassen. Der Umfang und das zeitliche Raster der Untersuchungen hängen von dem gewählten Sanierungsverfahren, den Maßnahmen zur Stimulation der Mikroorganismen und dem Sanierungsverlauf ab.

Die **Nachuntersuchungen** dienen der Feststellung des mikrobiellen Status bei Abschluß der Sanierung und dem Vergleich mit dem Ausgangszustand. Der Schwerpunkt liegt auf der Bestandsaufnahme der Mikroflora und ihrer Aktivität. Das Spektrum der Untersuchungen sollte sich an dem der entsprechenden Voruntersuchungen orientieren.



Tab. 8.1-1: Biologische Sanierung: Flußdiagramm der Voruntersuchungen

8.2 Voruntersuchungen

Die **Voruntersuchungen** bestehen aus aufeinander aufbauenden Abschnitten. Als erstes müssen in Verbindung mit der Bestandsaufnahme der autochthonen Mikroflora folgende Fragen zum Abbaupotential geklärt werden:

- gibt es Kontaminanten abbauende Mikroorganismen, wenn ja wie viele
- mit welcher Geschwindigkeit bzw. wie weit werden die Kontaminanten abgebaut
- welche Kontaminanten werden bei Mischkontaminationen abgebaut.

Die Prüfung dieser Fragen ist grundsätzlich wichtig, denn die Ergebnisse bilden den "**biologischen Nullwert**" für die Sanierungsmaßnahmen. In Verbindung mit Versuchen zur Verbesserung der Milieubedingungen ermöglichen sie die Beantwortung der Frage, ob eine Zugabe von Mikroorganismenkulturen wirklich erforderlich ist (vergl. Kap. 7.5).

Abbildung 8.5-1 (Kap. 8.4) zeigt einen Modellversuch als Beispiel, in dem eine **Zugabe von Mikroorganismen sicherlich überflüssig** ist. Schon der unkontaminierte Boden enthält eine kleine Population kohlenwasserstoffabbauender Bakterien. Bei Zugabe von Kerosin nimmt ihre Zahl um das zehntausendfache zu. Eine Verbesserung der Milieubedingungen durch Anheben des pH-Wertes von pH 4.3 auf pH 7.5 und Zugabe von N- und P-Salzen läßt ihre Zahl weiter auf 10^{10} Zellen/g Boden steigen.

Die Geschwindigkeit des Abbaus von Kontaminanten kann aus den in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten Gründen unter dem möglichen Optimum liegen. Daher muß vor jeder biologischen Sanierung geprüft werden:

- welche Faktoren den Abbau der Kontaminanten limitieren
- welche der in Kap. 7 aufgeführten Maßnahmen für eine Verbesserung der Abbauleistungen eingesetzt werden müssen und
- wie wirksam die Maßnahmen bei Simulation der Sanierung sind.

Zusätzlich muß geprüft werden, wie vollständig der Abbau ist und ob sich unerwünschte Teilabbauprodukte anreichern. In diesem Rahmen sollte auch geprüft werden, inwieweit die gewählten Maßnahmen oder Verfahrensschritte eine abiotische Abreicherung begünstigen, damit das Konzept entsprechend korrigiert werden kann (Tab. 8.1 -1).

Grundsätzlich ist bei Untersuchungen zur Optimierung des Abbaus eine sorgfältige Versuchssplanuung wichtig. Kontrollversuche und die begleitende chemische Analytik sollten einen breiten Raum einnehmen, um zu gewährleisten, daß nur sinnvolle Maßnahmen eingesetzt werden.

Bei den Untersuchungen kommt der Temperatur eine besondere Bedeutung zu. Sie ist für die Aussagekraft der Resultate von entscheidender Bedeutung. In Voruntersuchungen für eine in-situ Sanierung sagen z.B. bei 20-30°C gemessene Abbauraten nichts über die tatsächliche, bei 10-14 °C zu erwartende Abbaugeschwindigkeit aus. Das gleiche gilt - nur umgekehrt - für die Versuchstemperaturen von 20-30°C bei on/off-site Verfahren, in denen der Boden durch die Stoffwechsellätigkeit der Mikroorganismen aufgeheizt wird (vgl. Kap. 4 und Kap. 7).

Voruntersuchungen zur Optimierung der biologischen Sanierung, die mehr als nur eine Alibi-funktion haben, erhöhen erst einmal die Kosten. Ihr prozentualer Anteil an den anfallenden Gesamtkosten ist jedoch ein relativ geringer aber gut investierter Teil,

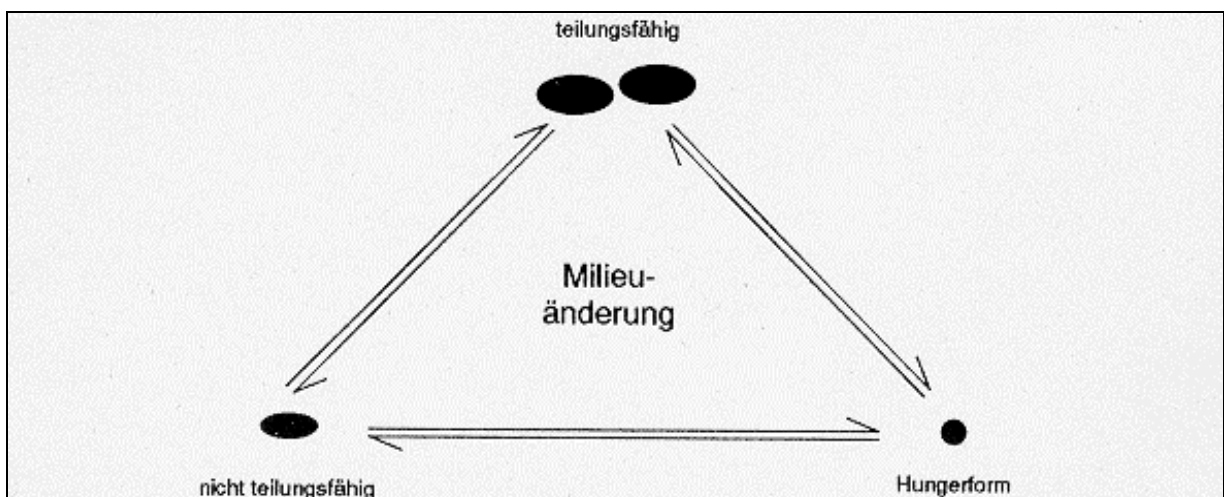
- wenn als Konsequenz keine überflüssigen Maßnahmen eingesetzt werden,
- wenn die Art und Menge der Zugaben auf den Schadensfall zugeschnitten sind und nicht nach dem Gießkannenprinzip verfahren wird und
- wenn das Schwergewicht der Sanierung auf einer möglichst weitgehenden Elimination der Kontaminanten (mit dem Endziel Mineralisierung) verlagert wird.

8.3 Mikrobiologische Methoden, Einführung und Übersicht

Mikroorganismengemeinschaften und ihre Abbauleistungen sind der Ausgangspunkt für biologische Untersuchungen im Rahmen von Sanierungsverfahren. Die Gemeinschaften sind heterogen, denn

- sie sind aus verschiedenen **Arten** zusammengesetzt, die unterschiedliche physiologische Merkmale wie Stoffwechsellleistungen und Nährstoffansprüche haben,
- der physiologische **Zustand** der einzelnen Zellen ist, abhängig von den Milieubedingungen, unterschiedlich.

Nach ihrem physiologischen Zustand lassen sich die Organismen in zwei Gruppen unterteilen, in stoffwechselaktive und -inaktive. Zu den metabolisch aktiven gehören teilungsfähige, nicht teilungsfähige und Hungerzellen mit sehr niedriger Aktivität. Zu den inaktiven Zellen gehören Ruheformen wie z.B. Sporen (4.3). Die Zellen können bei Verbesserung oder Verschlechterung der Milieubedingungen von einer Form in die andere übergehen, wie die Skizze zeigt.



Die bei **Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen** eingesetzten Methoden müssen beides berücksichtigen, die physiologischen Zustände der einzelnen Zellen und die unterschiedliche Artenzusammensetzung. Es gibt jedoch **keine** Methode, mit der beides gleichzeitig erfaßt werden kann. Daher müssen **immer** Methodenkombinationen eingesetzt werden, die sich ergänzende Informationen liefern. Die Auswahl der einzelnen Methoden hängt von den zu be-

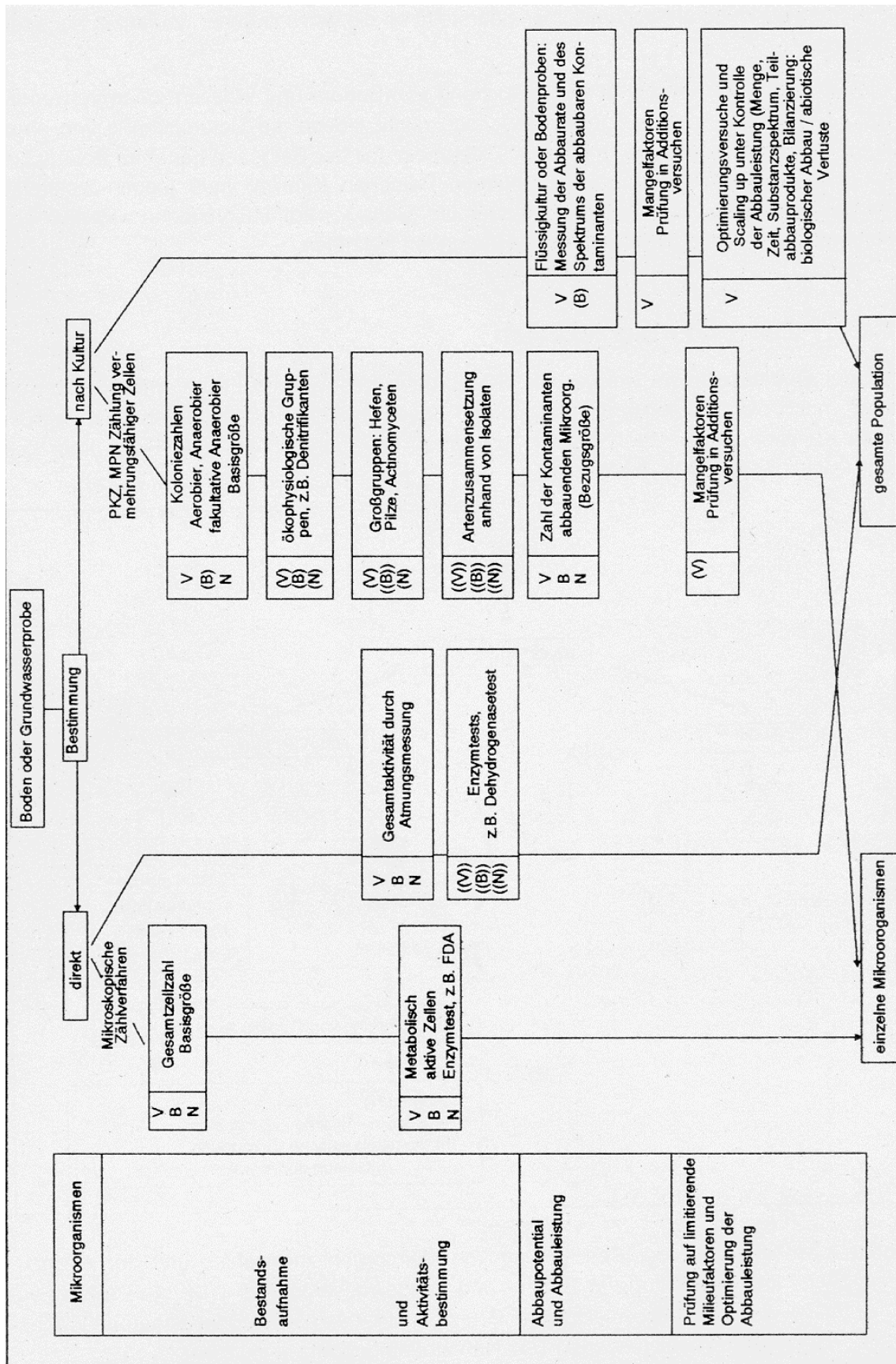
antwortenden Fragen ab. Als Basisparameter und Bezugsgrößen sollten grundsätzlich Gesamtzellzahlen und Aktivität gemessen werden.

Die mikrobiologischen Methoden und die Möglichkeiten eines sinnvollen Einsatzes bei Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen sind in Tab. 8.3-1 zusammengestellt. Die Methoden lassen sich unterteilen in

- direkte Bestimmungen, die nach der Probennahme durchgeführt werden, und in
- Kulturverfahren, bei denen die Bestimmungen während oder nach Inkubation (= Standzeit oder Wachstum unter definierten Bedingungen) durchgeführt werden.

Mit direkten Bestimmungen und mit Kulturverfahren können Untersuchungen auf der Ebene von Einzelorganismen und der Mikroorganismengemeinschaft durchgeführt werden (Tab. 8.3-1). In den folgenden Kapiteln werden die Methoden der Bestandsaufnahme, der Aktivitätsbestimmung, der Prüfung des Abbaupotentials, der Abbauleistung und ihrer Optimierung charakterisiert. Außerdem wird auf die Aussagekraft und Grenzen der Bestimmungen eingegangen.

Die in der Tab. 8.3-1 aufgeführten Methoden bilden nur einen Teil des Spektrums der mikrobiologischen Methoden. Sie wurden ausgewählt, da sie zu den von Firmen mit mikrobiologischer Begleitung eingesetzten Standarduntersuchungen gehören und im Rahmen der in der Praxis gegebenen Möglichkeiten einsetzbar sind. Auf die mit diesen Methoden erhaltenen Ergebnisse stützen sich die wesentlichen Aussagen und die ergriffenen Maßnahmen bei Sanierungsprojekten. Weitere Methoden wie z.B. biochemische Bestimmungen von Biomasseparametern werden vereinzelt angeboten. Sie sind jedoch als indirekte Meßgrößen von untergeordneter Bedeutung.



Tab. 8.3-1: Biotechnologische Sanierung: mikrobiologische Bestimmungen bei Vor (V)-, Begleit (B)- und Nachuntersuchungen (N). Ohne Klammer: Mindest-Untersuchungsprogramm, () Auswahl der Bestimmungen hängt ab von Fall und Verfahren, (() Bestimmung ist nur in Ausnahmefällen wichtig

8.4 Methoden der Bestandsaufnahme

Methoden der **Bestandsaufnahme** werden in Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen eingesetzt. Die Übersicht (Tab. 8.3-1) zeigt, daß sie zahlenmäßig den größten Teil der Bestimmungen bilden. Dabei liegt der Schwerpunkt auf Zählverfahren nach Kultur, die durch Verwendung unterschiedlicher Nährstoffe an die verschiedenen Varianten angepaßt werden.

Die Methoden werden bei der Untersuchung von Boden- und Wasserproben verwendet. Bei Schadensfällen in der gesättigten Zone reicht jedoch die Untersuchung von abgepumptem Grundwasser allein nicht aus, denn ein Teil der Bakterien haftet an Bodenpartikeln. Die Fraktion der partikelgebundenen Bakterien (Biofilm) muß jedoch zumindest stichprobenartig erfaßt werden, da sie für die (Schad-) Stoffumsetzungen wichtiger sein kann als die im Grundwasser frei schwimmenden Bakterien.

8.4.1 Zell- und Koloniezahlen

Mit der **Gesamtzellzahl** werden alle Mikroorganismen in einer Probe einschließlich der toten, noch nicht zersetzten (autolysierten) Zellen erfaßt. Die Mikroorganismen werden nach Konzentrierung oder Verdünnung, Färben und Filtration auf dem Filter unter dem Mikroskop gezählt (Abb. 8.4-1).

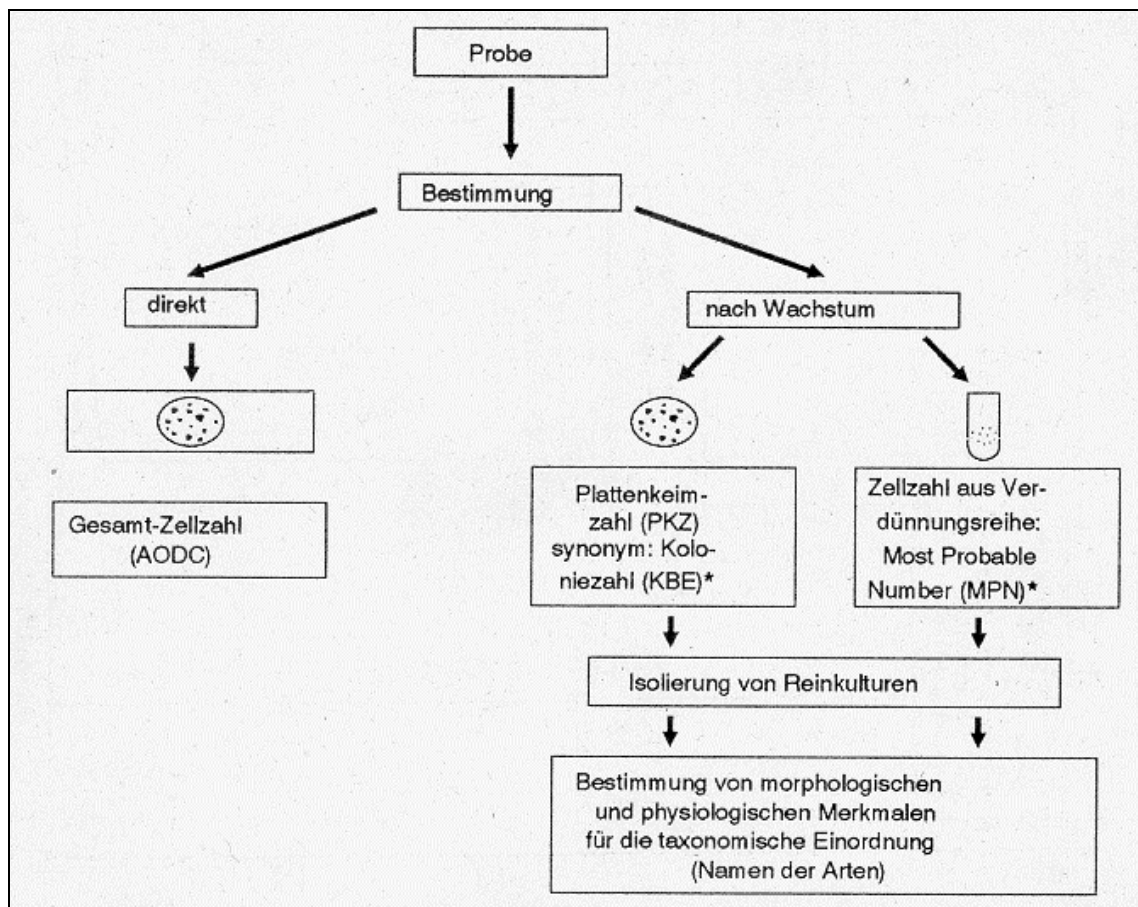


Abb. 8.4-1: Methoden der Bestimmung von Mikroorganismenzahlen und der Artenzusammensetzung in Boden- und Grundwasserproben; * für die Prüfung auf stoffwechselphysiologische Gruppen wird das aerobe oder anaerobe Wachstum mit verschiedenen Testnährstoffen geprüft

Bei dem heute gängigsten Verfahren werden die Zellen mit einem Fluoreszenzfarbstoff, Acridine Orange gefärbt (AODC). Die Zellen leuchten unter dem Mikroskop grün oder rot, und man hoffte, diesen Farbunterschied zur Unterscheidung aktiver (grün) und inaktiver (rot - tot) Formen benutzen zu können. Leider zeigte sich, daß keine Beziehung zwischen Farbe und Aktivität der Zellen besteht. Bei Bodenproben können mitgefärbte Partikel störend wirken.

Die wichtige Bestimmung der Gesamtzellzahl als Basisgröße gehört im Gegensatz zu den folgenden Zählverfahren noch nicht zum "Standardrepertoire" bei Sanierungsuntersuchungen.

Die **vermehrungsfähigen Zellen** können als **koloniebildende Einheiten (KBE)** durch Bestimmung der auf Platten wachsenden Zellen (= **Plattenkeimzahl, PKZ**) oder als in Verdünnungsreihen wachsende Bakterien mit der **Most Probable Number (MPN)** - Methode erfaßt werden (Abb. 8.4-1). In der Sanierungspraxis werden schwerpunktmäßig Bestimmungen, die auf der Koloniezählung (PKZ) beruhen, eingesetzt. Die Zellen werden nach Verdünnen der Proben auf einem Nährboden, der meist mit Agar verfestigt ist, ausplattiert. Nach dem Bebrüten (Lagerung der Platten bei definierter Temperatur) werden die gewachsenen Kolonien gezählt.

Die Aussagekraft der so erhaltenen Zahlen aerober, anaerober, fakultativ anaerober Bakterien wird durch die folgenden Punkte eingeschränkt:

- Die **Art der organischen Nährstoffe**, die dem Nährboden zugegeben werden. Denn nicht alle Mikroorganismen können alle Substrate abbauen. Z.B. können nur etwa 30% aller Bakterienarten Glucose verwerten, d.h. daß eine PKZ mit Glucose als einzigem Substrat zu einer Unterbestimmung der Zahl der vermehrungsfähigen Bakterien führt.
- Die **Konzentration der organischen Nährstoffe**, denn neben Bakterien, die mit hohen und mit niedrigen Nährstoffkonzentrationen wachsen können, gibt es Arten, die an hohe Nährstoffkonzentrationen angepaßt sind (zymogene bzw. copiotrophe Bakterien). Im nährstoffarmen Milieu gibt es an niedrige Substratkonzentrationen angepaßte, oligotrophe Bakterien, die mit einem nährstoffarmen Medium erfaßt werden (Tab. 4.1 -2 und 4.2-1, Kap. 4).
- Die **Bebrütungstemperatur**, denn sie kann selektionierend wirken, wie u.a. bei einer Untersuchung Petroleum abbauender Bakterien festgestellt wurde. Die Autoren WALKER und COLWELL (1976) fanden abhängig von der Temperatur folgende Werte für die **Koloniezahlen** von Kohlenwasserstoff abbauenden Bakterien.

Koloniezahl/ ml bei Bebrütungstemperatur	5°C	15°C	25°C
Probe 1	0	200	200
Probe 2	900	90	100

- Die **Bebrütungsdauer**, da sich Zellen - besonders in Freilandproben - unterschiedlich schnell vermehren. Je höher Bebrütungstemperatur und Nährstoffkonzentration sind, desto größer sind die zeitlichen Unterschiede in der Wachstumsgeschwindigkeit der Kolonien. Daher sollten die Kolonien nach 7, 14 und rd. 30 Tagen gezählt werden.

Mit der Plattenkeimzahl können nur etwa 0,1 -10% der Zellen erfaßt werden (Abb. 8.4-2). Der tatsächliche Anteil der lebenden, d.h. metabolisch aktiven und damit am Stoffabbau beteiligten Zellen ist bedeutend höher. Er kann zwischen 40% und 90% liegen, wie Untersuchungen mit radioaktiv markierten Nährstoffen zeigen. Daher ist der in **der Praxis verwendete Begriff "Lebendkeimzahl" oder "Keimzahl" irreführend** und es sollten nur die Begriffe Plattenkeimzahl oder Zahl der koloniebildenden Einheiten verwendet werden.

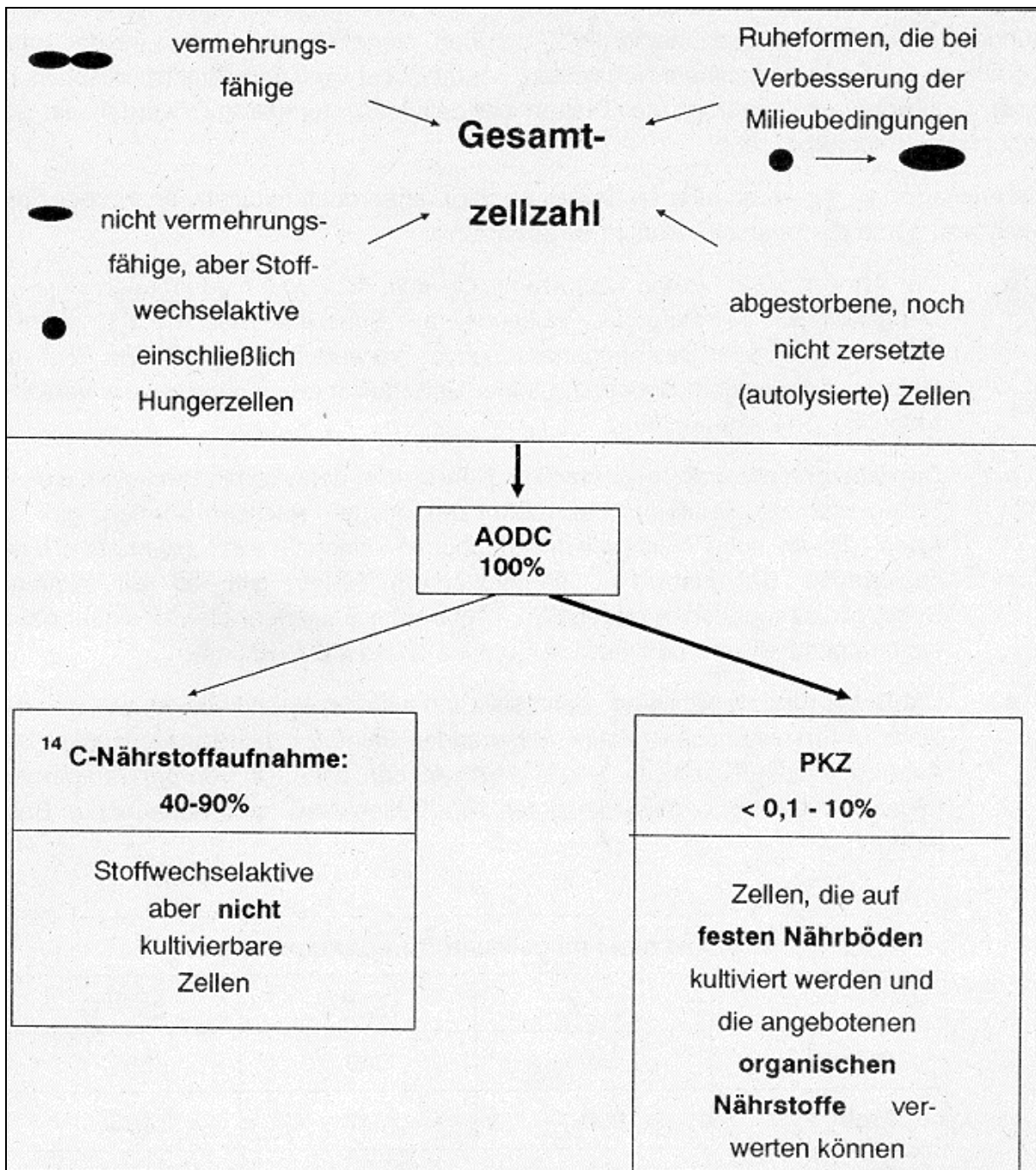


Abb. 8.4-2: Physiologischer Zustand der Mikroorganismen: welche Teile einer Population werden mit der Zell- und Koloniezahlabstimmung erfasst?

Für die Diskrepanz zwischen lebenden, auf Platten wachsenden Mikroorganismen und der Gesamtzellzahl gibt es drei Ursachen:

- Die Bakterien unterscheiden sich in ihren Nährstoffansprüchen, so daß kein Nährboden allen Arten in einer Wasser- oder Bodenprobe gerecht werden kann.
- Bei Nährstoffmangel können nicht mehr alle Bakterien einer Art zu Kolonien auswachsen, wie Hungerversuche zeigen. In einer Untersuchung mit einer Reinkultur (*Vibrio* sp.) bildeten bei ausreichender Nährstoffversorgung alle Bakterien (100%) Kolonien. Nach 40 Hungertagen sank die Zahl auf 50% und nach 70 Tagen bildeten

nur noch 0,3% der Zellen Kolonien. Das gleiche zeigt Abb. 8.5-1 (Kap. 8.5), in der die Zahlen der aktiven Bakterien höher sind als die Koloniezahlen.

- Nicht alle Bakterien können auf den festen Medien wachsen, da sie ein flüssiges Medium benötigen.

Mit der MPN-Methode wird das Problem des Wachstums auf festem Nährboden umgangen. Doch auch mit dieser Methode erfaßt man bei Nährstoffzugabe nicht alle vermehrungsfähigen Bakterien.

Die aufgeführten Einschränkungen der Aussagekraft der Methoden können durch problemorientiertes Arbeiten reduziert, aber nicht aufgehoben werden. Trotzdem kann auf Koloniezahlbestimmungen bei der Bestandsaufnahme nicht verzichtet werden. Denn sie sind einfach durchzuführen und liefern Ergebnisse, die bei routinemäßigem Einsatz Veränderungen des Milieus und der Zusammensetzung der Mikroorganismengemeinschaft anzeigen.

8.4.2 Ökophysiologische und taxonomische Gruppen

Bei der Einteilung von Mikroorganismen in ökophysiologische Gruppen werden verschiedene Arten auf Grund gemeinsamer StoffwechsellLeistungen zusammengefaßt. Die folgenden Mikroorganismengruppen können - abhängig von Schadensgebiet und Verfahren bei biotechnologischen Sanierungen als Indikator für das Milieu bzw. wegen ihrer Rolle in biogeochemischen Kreisläufen wichtig sein:

Aerob Ammonium oxidierende (Nitrifikanten), Eisen oxidierende, Mangan oxidierende, Schwefel (S^-) oxidierende Mikroorganismen.

Anaerob Nitrat reduzierende (Denitrifikanten), Eisen reduzierende, Mangan reduzierende, Sulfat reduzierende Mikroorganismen.

Für die Prüfung auf ökophysiologische Gruppen wird das Wachstum mit der MPN Methode oder als PKZ auf definierten Testmedien bestimmt. Auch hier ist bei heterotrophen Mikroorganismen zu beachten, daß nicht alle organischen Nährstoffe allen Vertretern einer Gruppe das Wachstum ermöglichen. Bei der Bestimmung von Denitrifikanten werden mit den am häufigsten verwendeten Substraten, Nährbouillon und Glucose, z.T. stark voneinander abweichende Zahlen erhalten. Neben den ökophysiologischen Gruppen können auch taxonomische Einheiten wie Actinomyceten und Großgruppen wie Pilze und Hefen in analogen Verfahren bestimmt werden. Bei in-situ Sanierungen sollten zumindest die aufgeführten Gruppen, die nur ein kleiner Teil des Spektrums sind, in das Programm der Vor- und Nachuntersuchungen einbezogen werden. In Begleituntersuchungen können Tests auf ausgewählte Gruppen als Indikatoren für die Wirksamkeit von Maßnahmen speziell bei Zufuhr von Sauerstoff oder Sauerstoffträgern - eingesetzt werden.

8.4.3 Artenzusammensetzung (Reinkulturen)

Eine weitere Möglichkeit der Analyse der Mikroorganismengemeinschaft und ihrer StoffwechsellLeistungen bilden Untersuchungen auf der Ebene der Arten. Dabei werden bei den üblichen Verfahren Reinkulturen (Abb. 8.4-1) durch wiederholtes Ausplattieren einzelner

Kolonien gewonnen, d.h. nur die Mikroorganismen werden erfaßt, die unter den Bedingungen wachsen können.

Gerade der Anteil der natürlichen Bakteriengemeinschaften, der nicht mit den Standardtechniken isoliert werden kann, besitzt nach neueren Untersuchungen die größte genetische Diversität. Genetische Diversität heißt für die **Sanierungspraxis** das vorhandene Potential zum Abbau eines breiteren Spektrums von Kontaminanten. Bei der (sehr arbeitsaufwendigen) Untersuchung der Artenzusammensetzung in einem Schadensfall ist die Frage offen, ob wirklich die für die Stoffumsätze wichtigen Arten erfaßt wurden - und damit ist auch der Sinn solcher Untersuchungen fragwürdig. Die gezielte Prüfung auf einzelne Arten kann u.U. beim Einsatz von gezüchteten Mikroorganismen sinnvoll sein.

8.5 Methoden der Aktivitätsbestimmung

Die **Aktivität** ist in Verbindung mit der Gesamtzellzahl eine wichtige Meßgröße bei biologischen Sanierungen, denn sie ist ein Indikator für die Lebensbedingungen. Messungen der **Bodenatmung** zeigen das Vorhandensein von Hemmstoffen, wie z.B. toxischen Co-Kontaminanten an. In Begleituntersuchungen während der Sanierung ermöglichen Aktivitätsbestimmungen eine unspezifische Kontrolle der Wirksamkeit der Maßnahmen. Sie können auch auf eine Anreicherung von inhibitorischen Metaboliten hinweisen, die in ergänzenden Untersuchungen - chemische Analysen und Toxizitätstests - bestätigt werden muß. Die Methoden der Aktivitätsbestimmung (Tab. 8.3-1) unterscheiden sich in Spezifität und Aussagekraft.

8.5.1 Gesamtaktivität

Die **Aktivität** der Mikroorganismen kann in der Praxis als Respirations-(Atmungs-)rate durch Messung des O₂-Verbrauchs oder der CO₂-Freisetzung bestimmt werden. Dieser **Summenparameter** ist ein sicherer Indikator für die Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen in Kulturen. Wenn die untersuchte Probe noch andere Organismen enthält, wird die Summe der einzelnen Aktivitäten gemessen, wie bei der **Bodenatmung**. Die Genauigkeit der Bestimmung hängt von der Höhe der Respirationsrate ab. Eine empfindlichere, aber für die Praxis weniger geeignete Methode der Bestimmung der Gesamtaktivität ist die Messung der Stoffwechselwärme durch Mikrokalometrie.

8.5.2 Enzymaktivitäten als Indikatoren der Gesamtaktivität

Biochemie: Enzyme sind Proteine, die Auf-, Ab- und Umbaureaktionen in Organismen katalysieren und durch ihre Aktivität den Stoffwechsel regulieren. Die **Enzymaktivität** ist definiert als **Menge des umgesetzten Substrats pro Zeiteinheit und Menge Enzymprotein**. In der Biochemie wird der Umsatz eines zugegebenen Substrats durch eine bekannte Menge Enzymprotein in Enzymtests meist photometrisch bestimmt. Enzymtests sind spezifisch und liefern schon bei niedrigen Konzentrationen sehr genaue Meßergebnisse. Standardisierte Tests sind relativ schnell und einfach durchzuführen.

Praxis: Auf Grund ihrer Vorteile scheinen Enzymtests eine vielversprechende Alternative zu herkömmlichen Bestimmungen der Stoffwechselaktivität von Mikroorganismengemeinschaften.

ten bei der Abwasserbehandlung und im Freiland zu sein. Atmungsmessungen könnten durch Dehydrogenase-, Esterase- oder Phosphatasebestimmungen als indirektes Maß der Aktivität ersetzt werden. Enzymtests auf spezielle Stoffwechsellleistungen, wie z.B. Amylase- und Lipasetests, können als Ergänzung zur Bestandsaufnahme von ökophysiologischen Gruppen verwendet werden.

Der erste und am häufigsten routinemäßig in der Praxis eingesetzte Test ist der **Dehydrogenasetest**. Dabei übertragen Dehydrogenasen aus organischen Substanzen abgespaltenen Wasserstoff auf farblose Tetrazoliumsalze. Die Menge der durch die Reduktion der Salze gebildeten roten Formazane hängt ab von der Menge und der Aktivität der Dehydrogenasen in den Zellen und kann photometrisch bestimmt werden. Sie wird auf die eingesetzte Biomasse oder Zellzahl bezogen und dient als Maß für die Aktivität der untersuchten Organismengemeinschaft.

Die so in Enzymtests quantifizierte "**Aktivität**" unterscheidet sich jedoch wesentlich von der wirklichen, der Definition entsprechenden Enzymaktivität, deren Anspruch auf Genauigkeit suggeriert wird. Denn die **Bezugsgröße der ökologischen Aktivität** ist **nicht** das **Enzymprotein**, sondern die in **Zusammensetzung und Aktivität heterogene Mikroorganismengemeinschaft**. Das folgende Modellbeispiel soll die Probleme verdeutlichen, die sich daraus für die Interpretation der Meßergebnisse ergeben:

Befund: gemessene **Dehydrogenaseaktivität** ist niedrig.

Mögliche Ursachen:

- die Mikroorganismen sind kaum aktiv (alle!), da die Probe Hemmstoffe enthält;
- einige Mikroorganismen sind sehr, andere kaum aktiv, da die Milieubedingungen nicht für alle Arten gleich (un-) günstig sind;
- nicht alle Arten reagieren im Test, da ihre Dehydrogenase das verwendete Tetrazoliumsalz nicht als Substrat erkennt und umsetzt.

Das Beispiel zeigt, daß **Enzymmessungen in Mikroorganismengemeinschaften** kein wirklicher **Ersatz** für die herkömmlichen Aktivitätsmessungen sind. Der Einsatz von Enzymtests kann bei bestimmten Fragestellungen und überlegter Auswahl sinnvoll sein; Voraussetzung ist, daß der Test die Informationen liefern kann, die er liefern soll.

Nur für Leser, die mehr über Enzyme wissen wollen: Enzyme werden nach den Reaktionen, die sie katalysieren, in 6 Großgruppen unterteilt. Innerhalb der Großgruppen werden sie unter genauer Bezeichnung der Reaktion und des Substrats, das sie umsetzen, weiter klassifiziert, z.B.

Großgruppe	Hydrolasen	Enzyme, die Substrate hydrolysieren
Gruppe	Carboxylesterhydrolasen	Enzyme, die Ester aus organischen Alkoholen und Säuren spalten
Enzyme	Lipasen	Enzyme, die nur Fettsäuren spalten
	Esterasen	Enzyme, die verschiedene organische Ester spalten

Die einzelnen Enzyme unterscheiden sich stark in ihrer Spezifität. Es gibt hochspezifische Enzyme, die nur ein Substrat umsetzen, und weniger bis unspezifische Enzyme, die nicht das gesamte Molekül, sondern nur ein gemeinsames Strukturmerkmal "erkennen". Die unspezifischen Enzyme, vor allem Esterasen und alkalische Phosphatasen (Spaltung von Phosphorsäureestern) gehören zur "Grundausstattung" aller Organismen und reagieren auf ein breites Spektrum von organischen Substanzen. Die weniger spezifischen Enzyme setzen Stoffgruppen um: Lipasen - Lipide, Proteasen - Proteine, Amylasen - Amylose (Bestandteil der Stärke) usw.

8.5.3 Mikroskopische Zählung metabolisch aktiver Mikroorganismen nach Färbung mit Hilfe von Enzymreaktionen

Die oben dargestellten Reaktionen von Enzymen können auch zum Nachweis einzelner Organismen in einer Probe benutzt werden. Voraussetzung ist eine Farbreaktion, die gut erkennbar ist, denn hier ist die Zelle das Reagenzglas, dessen Färbung eine positive oder eine negative Reaktion anzeigt und das Mikroskop das Photometer. Die erste hierfür eingesetzte Reaktion war die **Dehydrogenasereaktion**, bei der die positiven roten Zellen unter dem Mikroskop gut erkennbar sind. Da die Tetrazoliumsalze auch durch bestimmte Bestandteile inaktiver Zellen reduziert werden können, liefert die Methode keine wirklich zuverlässigen Zählergebnisse. Eine weitere Möglichkeit ist die Kopplung von Enzymsubstraten an Fluoreszenzfarbstoffe. Nach enzymatischer Spaltung der Substrat-Farbstoff-Bindung können die leuchtenden, positiven Zellen wie bei der AODC-Methode gezählt werden.

Ein Substrat, das zur Bestimmung der Zahl der stoffwechselaktiven Mikroorganismen verwendet wird, ist Fluoreszeindiacetat (**FDA**). Seine Esterbindung kann durch weit verbreitete, unspezifische Esterasen in metabolisch aktiven Zellen gespalten werden. Voraussetzungen für die Bestimmung sind, daß FDA von den Mikroorganismen aufgenommen und hydrolysiert wird - und daß der Fluoreszenzfarbstoff nicht aus den Zellen diffundiert.

Mit der FDA-Methode werden nach der Literatur annähernd alle metabolisch aktiven Zellen erfaßt. Damit ermöglicht die FDA-Methode, den großen Teil der am Stoffwechselgeschehen beteiligten Bakterien zu erkennen, der mit der Bestimmung der sogenannten "Lebendkeimzahl" (PKZ) nicht erfaßt wird (vgl. Abb. 8.4-2). Die Möglichkeiten und Grenzen der Methode illustriert Abb. 8.5-1 (Versuch s. Legende).

In einer unbelasteten Bodenprobe (Abb. 8.5-1, Tab. 7.1 -1) ist die Zahl der koloniebildenden Bakterien bedeutend niedriger als die Zahl der metabolisch (FDA-) aktiven. Durch Zugabe von Kerosin als Nährstoff (Abb. 8.5-1, Tab. 7.1 -2) verbessern sich die Lebensbedingungen nicht nur für die kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien, sondern für die Bakterien allgemein, und der Anteil der koloniebildenden Zellen steigt auf etwa 50% der metabolisch aktiven Zellen. Zwischen 4 und 10 Wochen verschlechtern sich die Lebensbedingungen anscheinend wieder, denn die Zahlen der mit Kulturverfahren erfaßten Bakterien (aerob koloniebildende PKZ, kohlenwasserstoffabbauende MPN) sinken. Auch die Zahlen der aktiven Zellen nehmen ab. Sie stabilisieren sich jedoch auf einem höheren Niveau. Zehn Wochen nach Zugabe von Kohlenwasserstoffen und Mineralsalzen (Abb. 8.5-1, Tab. 7.1 -3) ist die Zahl der FDA-metabolisch aktiven Zellen kleiner als die Zahl der vermehrungsfähigen (PKZ) Zellen, die da

sie ja wachsen metabolisch aktiv sein müssen. Dieses Ergebnis weist auf eine Störung/Hemmung der enzymatischen Bestimmung hin.

Das Beispiel belegt **zwei für den Einsatz mikrobiologischer Methoden wichtige Befunde:**

Mit Zählverfahren, die auf der Kultur der Mikroorganismen beruhen, wird nur ein Teil der an den Stoffumsätzen beteiligten Zellen erfaßt (vergl. 8.4.1).

Bei mikrobiologischen Untersuchungen muß wie bei der chemischen Analytik immer eine Kombination sich im Informationsgehalt ergänzender Methoden eingesetzt werden, um eventuelle Störungen zu erkennen.

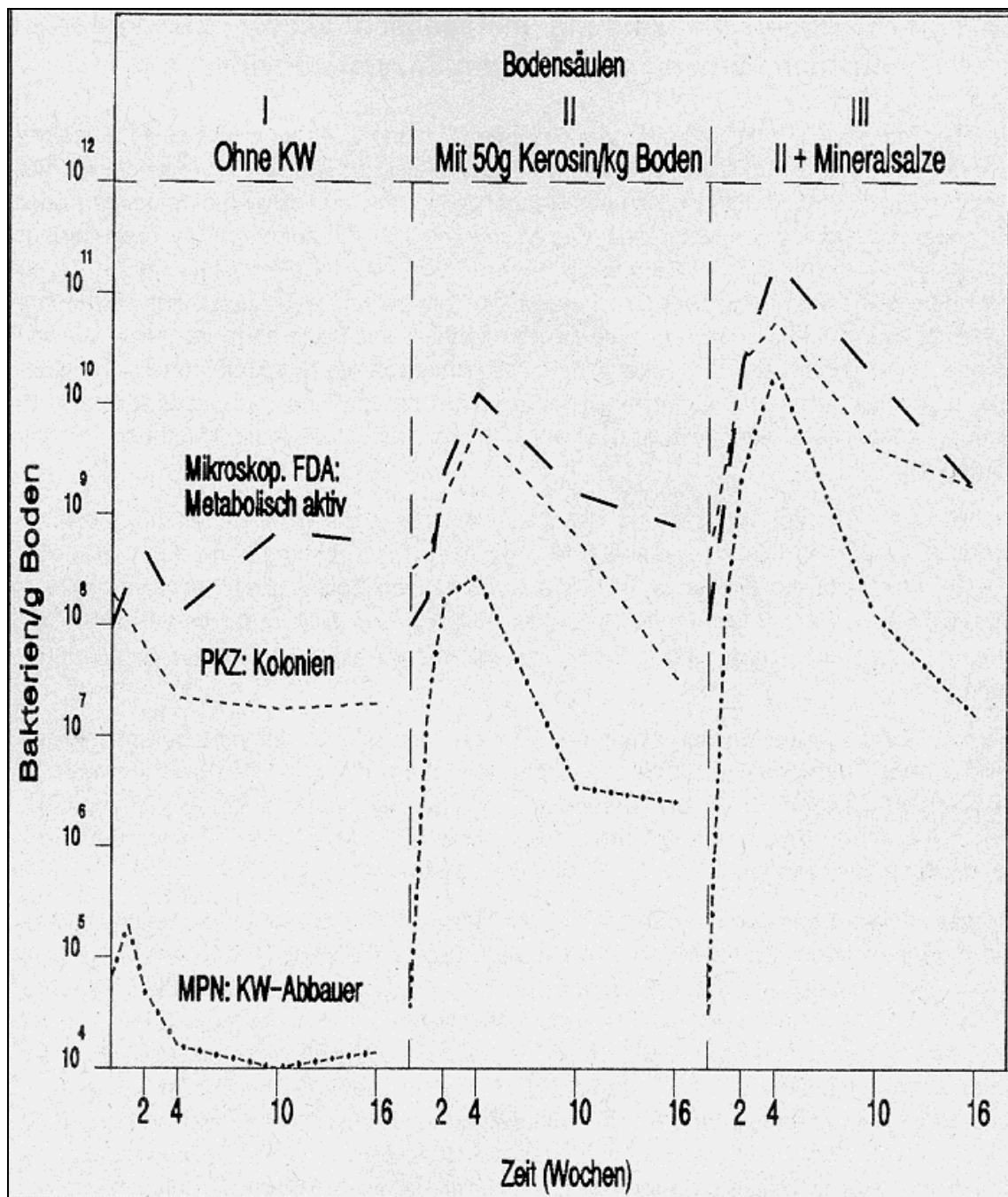


Abb. 8.5-1: Einsatz mikrobiologischer Zählverfahren bei der Untersuchung des Abbaus von Kerosin, logarithmischer Maßstab. (Methoden s. Text Kap 8.3)

----- Zahl der metabolisch aktiven, Esterase positiven Bakterien (FDA-Epifluoreszenzmikroskopie)

--- --- Zahl der koloniebildenden Bakterien (aerob, PKZ auf Nähragar)

--- . --- Zahl der kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien (MPN mit Kerosin und Resazurin als Indikator: Sauerstoffzehrung bei Abbau verursacht Farbänderung des Mediums). **Beachte Anstieg von 10 000 auf 300 000 000 Zellen/g Boden !**

Versuch

Belüftete Bodensäulen (Lehmboden: 36% Sand, 40% Silt, 24% Ton, pH 4.3 aus unbelastetem Gebiet) 2,5 x 25 cm; Füllhöhe 15 cm, Bodenfeuchte eingestellt auf 50% der Wasserhaltekapazität; 4 Monate Inkubation bei 27°C.

Versuchsbeschreibung: Fortsetzung

I. Kontrolle ohne Zusätze

II. mit Kerosin (50g/kg Boden)

III. mit Zugabe von Ni, Pi (NH_4NO_3 und K_2HPO_4) und Einstellen des pH-Wertes auf pH 7,5 mit CaCO_3 ; KW wie II

Zusammensetzung des Kerosins: 83% Aliphaten, 15,7% Aromaten, 1,3% polare Verbindungen, Kohlenstoffbereich $\text{C}_9 - \text{C}_{17}$

Anfangsanstieg der Zellzahlen in der Kontrolle (I) durch Mobilisierung von organischen Nährstoffen bei Einstellen der Bodenfeuchte, während des Anstiegs der Zellzahlen in II und III 50% der Abnahme der Kohlenwasserstoffe (Substanzspektrum nicht untersucht); Abnahme der Zellzahlen nach 4 Wochen: Ursache nicht untersucht, die Autoren vermuten Sauerstoffmangel und daß die verbleibenden Kohlenwasserstoffe schwer abbaubar sind (nach SONG und BARTHA 1990)

8.6 Bestimmung von Abbaupotential und Abbauleistung

Die Untersuchungen zur Bestimmung des vorhandenen Potentials für den Abbau der Kontaminanten und der Abbauleistung kann auf zwei Ebenen erfolgen; auf der Ebene von Einzelorganismen und auf der Ebene der Mikroorganismengemeinschaft (Tab. 8.3-1, Abb. 8.6-1).

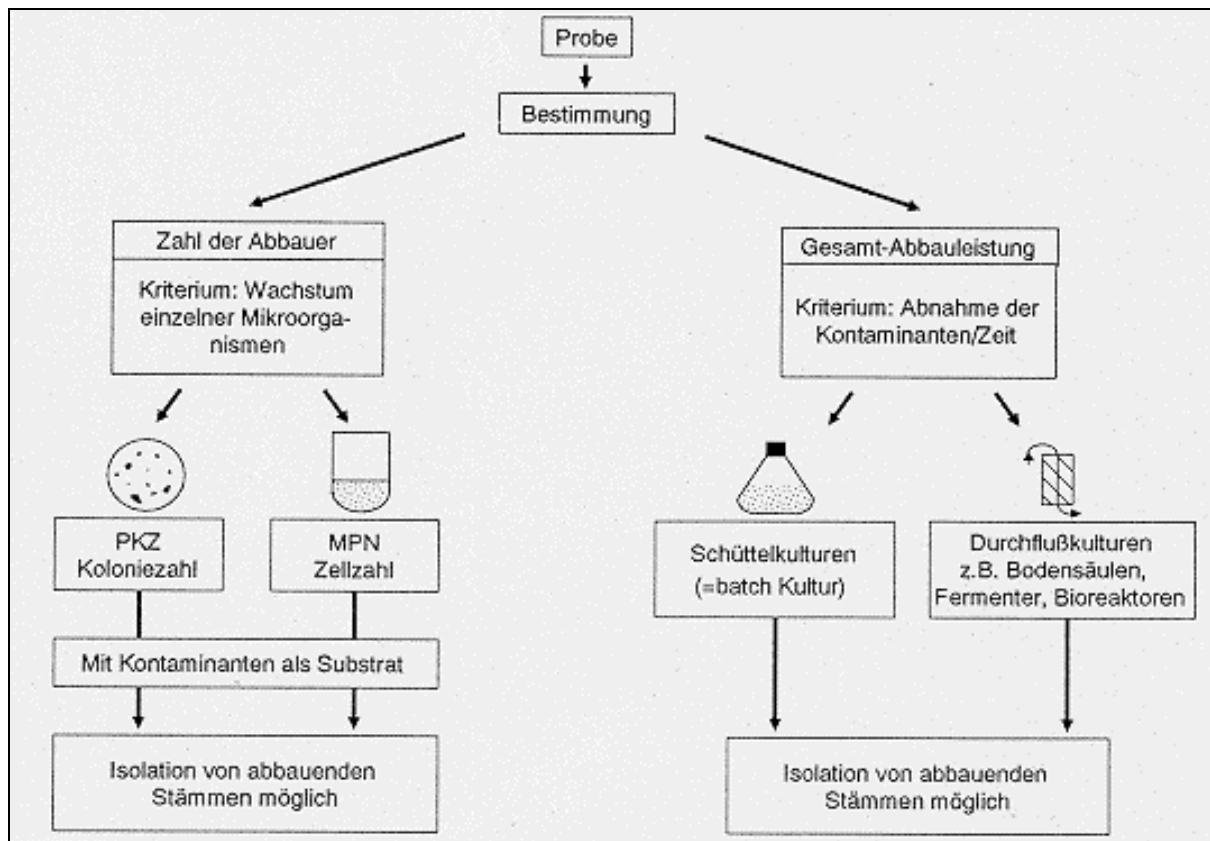


Abb. 8.6-1: Methoden der Untersuchung des Abbaupotentials und des Abbaus von Kontaminanten in Boden- und Grundwasserproben

Einzelorganismen: Die **Zahl der abbauenden Mikroorganismen** wird wie bei der Bestandsaufnahme der stoffwechselphysiologischen Gruppen als Koloniezahl (PKZ) oder mit der MPN-Methode bestimmt, wobei die Kontaminanten als einzige organische Nährstoffquelle angeboten werden. Die Vermehrung der Zellen ist das einzige Kriterium für den Abbau. Bei der PKZ ist die Größe der Kolonien ein gewisser Indikator für die Intensität des Abbaus von Kontaminanten. Die Verfahren können auch bei der Kontrolle des Sanierungsverlaufs eingesetzt werden. Kontaminanten abbauende Stämme (Reinkulturen), die nach Massenzucht von Firmen für Sanierungen angeboten werden, können nach Wachstum (Tab. 8.3-1) und Ausplattieren, wie in Abb. 8.6-1 gezeigt, aus Kolonien isoliert werden.

Die Aussagekraft der Arbeiten auf dieser Ebene ist durch die in Kap. 8.4.1 und 8.4.3 aufgeführten Gründe eingeschränkt. Die bei der Zählung der Kontaminanten abbauenden Mikroorganismen erhaltenen Resultate sind jedoch als grobe Orientierungswerte, die die Aussagen: viel, wenig, Zu- oder Abnahme ermöglichen eine nützliche Bezugsgröße, wie Abb. 8.5-1 zeigt.

Mikroorganismengemeinschaft: Die für die Sanierung **wesentlichen Faktoren: Abbaurate und Spektrum der angreifbaren Kontaminanten** können nur durch Messung ihrer Abnahme/ Zeit in Proben aus dem Schadensgebiet bestimmt werden. Die Abbauleistung der standorteigenen Mikroflora mit ihren Wechselwirkungen, d.h. das **insgesamt vorhandene und nutzbare Abbaupotential** muß abhängig vom Schadensort (Boden oder Grundwasser) in Batch-, Durchfluß-, oder Perkolationsverfahren erfaßt werden (Abb. 8.6-1). Die möglichen Methoden werden exemplarisch im nächsten Kapitel dargestellt.

8.7 Methoden bei Voruntersuchungen zur Optimierung des Abbaus der Kontaminanten

Die zu untersuchenden Fragen wurden in Kap. 8.1 und 8.2 dargestellt. Die Wahl der Methoden hängt von Sanierungsort und Sanierungsverfahren ab. Daher werden hier nur die grundsätzlichen Möglichkeiten skizziert. Bei der Durchführung der Untersuchungen, die in Tab. 8.3-1 zusammengestellt sind, wird nach dem Prinzip von klein(en) Laborkulturen) nach groß(en) Ansätzen) in Fermentern oder Bodensäulen verfahren (scaling up). Die Prüfung auf Mangelfaktoren kann auf vororientierenden Additionsversuchen mit der PKZ- oder MPN-Methode oder in Batch-Kulturen aufbauen (Abb. 8.6-1). Die weiteren Untersuchungen zum Abbau der Kontaminanten unter verbesserten Milieubedingungen müssen in angepaßten Systemen durchgeführt werden. Neben der Messung von anorganisch- und organisch/chemischen Parametern sollte die Wirkung der Maßnahmen anhand von gezielt ausgewählten mikrobiologischen Indikatoren (Kap. 8.4 - 8.6) kontrolliert werden. Bei Bodensäulen, die perkoliert werden, kann die Untersuchung des Eluates Hinweise auf Teilabbau geben, da die Produkte oft/meist besser wasserlöslich sind als die Ausgangssubstanzen. Das Verhältnis von DOC:BSB zeigt summarisch die biologische Abbaubarkeit der eluierten organischen Substanzen an.

Für die Durchführung der Untersuchungen im Rahmen des "scaling up" gibt es verschiedene Methoden. Sie lassen sich unterteilen in diskontinuierliche Verfahren, die den überwiegenden Teil der in Voruntersuchungen eingesetzten bilden, und in kontinuierliche Verfahren.

Bei **diskontinuierlichen Verfahren** wird die abzubauenende Substanz bei Versuchsbeginn zugegeben, wenn sie nicht in der Probe enthalten ist. Der Verlauf des Abbaus wird in Teilproben verfolgt, die in regelmäßigen Abständen genommen werden. Die einfachsten Versionen sind Kultur in **Erlenmeyerkolben** (Abb. 8.6-1) und in **Rollrandgläsern** bei Bodenproben. Die Sauerstoffversorgung beruht auf Diffusion beim Schütteln der Kulturen. Gezielt steuerbar sind Fermenter und **Perkolationssäulen** (Lysimeter). Hier können durch reguliertes Durchströmen neben dem Sauerstoffgehalt auch der pH-Wert reguliert und Mineralsalze zugegeben werden. Mit dem Modebegriff "**Mikrokosmos**" wird einfach nur die diskontinuierliche Kultur von Boden oder Sedimentproben (Kosmos) in kleinem Maßstab (Mikro) bezeichnet.

Bei **kontinuierlichen Verfahren** werden die Kulturgefäße kontinuierlich mit Luft und Wasser, das Nährstoffe und die abzubauenenden Substanzen enthält, durchströmt. Die Geschwindigkeit von Zu und Ablauf wird so gewählt, daß sich das System nach Einstellung in einem Fließgleichgewicht befindet und die Bakterien so schnell nachwachsen, wie sie ausgewaschen werden. Das Verfahren wird z.B. für die Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit des Wachstums, der Bestimmung von Abbauraten in Abhängigkeit von Milieufaktoren oder bei

Anwesenheit konkurrierender Substrate oder Hemmstoffe eingesetzt. Der klassische Vertreter ist der **Chemostat**. **Bioreaktoren** funktionieren nach dem gleichen Prinzip. Einen Sonderfall bilden **Festbettraktoren** und **Bodensäulen**, bei denen die Auswaschung der Bakterien durch Immobilisierung im Biofilm eingeschränkt ist. Hier orientiert sich die Durchflußrate an der Qualität (Schadstoff-Freiheit) des ablaufenden Wassers, wobei die Abbauleistung bei schwer-abbaubaren Stoffen mit Verlangsamung der Durchflußzeit steigt.

9. Hinweise für Ausschreibungen und Angebotsprüfung

9.1 Allgemeine Aspekte

Nach der Festlegung des Sanierungsziels für einen Schadensfall unter Berücksichtigung der Faktoren, wie z.B.

- Standortverhältnisse (Geologie / Hydrogeologie, Hintergrundbelastung etc.)
- Schadstoffpotential (Menge, Konzentration, Art)
- Ausbreitungsbedingungen der Kontamination
- Vorhandene bzw. geplante Nutzungen

sollte in einer Vorauswahl festgelegt werden, ob mikrobiologische Sanierungsverfahren oder Verfahrenskombinationen verschiedener Technologien der Problematik des jeweiligen Schadensfalles gerecht werden können bzw. welche Sanierungsverfahren für den betrachteten Einzelfall nicht in Frage kommen.

Als Ergebnis der Vorauswahl sollten Angaben zur

- Anwendbarkeit und Wirksamkeit des Sanierungsverfahrens, bezogen auf den Einzelfall
- Verfügbarkeit und zeitlicher Ablauf
- Flächenbedarf
- Emissionen
- mögliche Nebeneffekte oder Folgeprobleme sowie
- erforderliche Nachsorge

gemacht werden können. Weiterhin sind hier Referenzen der Anbieter bzw. Erfahrungen aus bereits abgeschlossenen, vergleichbaren Sanierungsfällen von Bedeutung und sollten bei der Beurteilung hinzugezogen werden.

Die endgültige Auswahl eines bestimmten Sanierungsverfahrens setzt eine detaillierte Prüfung der in die engere Auswahl gekommenen Sanierungsverfahren voraus. Hier sind besonders die folgenden Kriterien zu berücksichtigen

- **Anwendbarkeit des Sanierungsverfahrens auf geologische und hydrogeologische Verhältnisse sowie auf Art und Konzentration der Schadstoffe im Untergrund (s. Geologie)**
 - Technischer Stand des Sanierungsverfahrens (s. Kap. 6)
 - Einsatzmöglichkeiten des Sanierungsverfahrens im Hinblick auf den konkreten Einzelfall bzw. die speziellen Standortgegebenheiten
 - Ermittlung des benötigten Flächenbedarfs z.B. bei on-site Verfahren für Maschinen, Anlagen etc.

- Prüfung der Zugänglichkeit des zu sanierenden Geländes (Eigentumsverhältnisse, Wegsamkeiten für Fahrzeuge)
- Verfügbarkeit von Transportwegen für den Antransport der Anlagenteile und den Abtransport der anfallenden Reststoffe
- Verfügbarkeit von Ableitungsmöglichkeiten anfallenden Prozeßwassers der mikrobiologischen on-site Verfahren (Kläranlage)
- Voraussichtliche Sanierungsdauer bis zum Erreichen des festgelegten Sanierungsziels
- Verfügbarkeit des Sanierungsverfahrens für den geplanten Sanierungszeitraum.
- **Prüfung des ausgewählten Sanierungsverfahrens im Hinblick auf die Erreichbarkeit des festgesetzten Sanierungsziels**
 - Hierbei ist zu prüfen, welche Restkonzentrationen nach Einsatz des mikrobiologischen Sanierungsverfahrens verbleiben und ob diese tolerierbar sind.
- **Bewertung der Umweltverträglichkeit des ausgewählten Sanierungsverfahrens**

Es sollten die umweltrelevanten Auswirkungen des Sanierungsverfahrens unter folgenden Gesichtspunkten untersucht werden

 - Auftreten möglicher Emissionen z.B. Gase, Abwasser, Lärm etc. im Hinblick auf die Grundbelastung im Umfeld des Schadensfalles
 - Verlagerung der Schadstoffe von einem in ein anderes Medium (z.B. vom Wasser in die Luft)
 - Nutzungsbeschränkungen durch die Sanierungsmaßnahme und nach Abschluß durch dauerhaft installierte Einrichtungen u.a. wie Abwehrbrunnen bei einer hydraulischen Maßnahme.
- Bei der Bewertung der Umweltverträglichkeit mikrobiologischer Sanierungsverfahren stehen weiterhin folgende Aspekte im Vordergrund
 - in-situ Verfahren der gesättigten Zone
 - vollständige Erfassung des kontaminierten Grundwasserstromes
 - sowie Behandlung und der Verbleib des kontaminierten Prozeßwassers
 - Umweltverträglichkeit der zudosierten Behandlungsgemische bzw. -lösungen
 - on-/off-site Verfahren
 - Umweltbelastung durch Auskofferung, Transport und Behandlung des kontaminierten Materials
- **Prüfung der rechtlichen Erfordernisse für die Anwendung mikrobiologischer Sanierungsverfahren**
- **Kosten-Nutzen-Analyse zur Dokumentation der Wirtschaftlichkeit des geplanten Sanierungsverfahrens.**

9.2 Geologie

Eine interdisziplinäre Zusammenarbeit verschiedenster Spezialisten ist notwendig, um für einen konkreten Schadensfall das geeignete Sanierungsverfahren zu bestimmen. Zu diesen Fachdisziplinen gehören u.a.:

- Geologie/Hydrogeologie
- Bodenmechanik ; Erdbautechnik
- Bohr- und Brunnenbautechnik
- Mikrobiologie
- Toxikologie
- Chemie und Verfahrenstechnik.

Der Erfolg mikrobiologischer Sanierungsverfahren kann nur im Zusammenspiel zwischen Forschung, Untersuchung und der ingenieurmäßigen Umsetzung gewährleistet werden. Für Ausschreibungen und Angebotsprüfungen sind daher die nachfolgenden Aspekte von wesentlicher Bedeutung.

Bei Ausschreibungen für geologische Untersuchungen des zu sanierenden Untergrundes ist grundsätzlich darauf zu achten, daß ein Geologe/Hydrogeologe die Ausschreibung begleitet und für die gesamte Planung und Durchführung der Vor- und Begleitarbeiten hinzugezogen wird. Generell sind die allgemein technischen Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV), für Erdarbeiten, Bohrarbeiten bzw. für Bauarbeiten jeder Art, den entsprechenden DIN-Vorschriften zu entnehmen. Diese sind nachfolgend aufgeführt. Zu beachten sind u.a.:

- **DIN 1960**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen Teil A:
Allgemeine Bestimmung für die Vergabe von Bauleistungen
- **DIN 1961**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil B: Allgemeine Bestimmung für die Ausführung von Bauleistungen
- **DIN 18300**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV) ; Erdarbeiten
- **DIN 18301**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV); Bohrarbeiten
- **DIN 18302**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV) ; Brunnenarbeiten
- **DIN 18303**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV); Verbauarbeiten

- **DIN 18304**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV);
Rammarbeiten
- **DIN 18305**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV); Was-
serhaltungsarbeiten
- **DIN 18309**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV) ; Ein-
preßarbeiten
- **DIN 18336**
VOB Verdingungsordnung für Bauleistungen
Teil C: Allgemein Technische Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV); Ab-
dichtungsarbeiten

Weiterhin sollten auch die nachfolgend aufgeführten Merkblätter des DVGW-Regelwerks für die Gestaltung der Ausschreibungsunterlagen herangezogen werden:

- **DVGW-Merkblatt W 111**
Technische Regeln bei der Ausführung von Pumpversuchen bei der Wassererschlie-
ßung
- **DVGW-Merkblatt W 113**
Ermittlung, Darstellung und Auswertung der Korngrößenverteilung wasserleitender
Lockergesteine für geologische Untersuchungen und für den Bau von Brunnen.
- **DVGW-Merkblatt W 452**
Unterlagen für Ausschreibungen zur Ausführung von Wasserversorgungsanlagen.
Bohrbrunnen

9.2.1 Vorarbeiten

Die Sichtung vorhandener Unterlagen hinsichtlich der geologischen Verhältnisse des betref-
fenden Standortes, z.B. Akten und Unterlagen der verschiedenen Fachdienststellen, diverse
Kartenwerke etc. sollte von Beginn an von einem das Projekt betreuenden Geologen
/Hydrogeologen durchgeführt werden. Im Rahmen eines Vorgutachtens sollten die Ergeb-
nisse der Recherche dokumentiert werden. Hierbei sind neben ersten Aussagen zur geologi-
schen/hydrogeologischen Situation des Untergrundes auch erste Kartendarstellungen u.a. wie

- Geologische Übersichtskarte (Darstellung aller bisher ermittelten Informationen)
- Geologische Detailkarte (falls genügend Datenmaterial aus der Recherche vorhanden
ist)
- Lagepläne
- erste Profildarstellungen (falls alte Bohrprofile herangezogen werden können)
- (Abgedeckte) Hydrogeologische Karten mit Darstellung der bisher bekannten Grund-
wassersituation

- erster Entwurf einer Grundwassergleichenkarte mit Angaben zur Abstromrichtung des Grundwassers (falls genügend Datenmaterial vorhanden ist)

anzufertigen.

Auf Basis des Vorgutachtens sollte der betreuende Geologe schon abschätzen können, ob eine mikrobiologische in-situ Sanierung an dem betreffenden Standort überhaupt durchgeführt werden kann und für die weitere Vorgehensweise mit dem Auftraggeber den Untersuchungsumfang festlegen. Hierzu zählen u.a. Bohransatzpunkte, Meßstellenausbau für hydraulische Maßnahmen sowie Schluck- und Entnahmebrunnen, wenn z.B. eine Sanierung der gesättigten Zone vorgesehen ist.

9.2.2 Untersuchungen vor Ort

Während der Sondier- bzw. Bohrarbeiten sollte der Geologe vor Ort anwesend sein, um die Durchführung und den Fortgang der Arbeiten zu beaufsichtigen und zu dokumentieren. Hier sind zur Eingrenzung des Schadensherdes Rasterbohrungen zu empfehlen. Gleichzeitig ist ein detailliertes Schichtenverzeichnis anzulegen und bei Bedarf je laufendem Meter oder bei jedem Schichtwechsel Bodenproben zu entnehmen. Die Probenahme sollte stets äußerst sorgfältig von einem versierten Fachmann durchgeführt werden, um eine Beeinträchtigung der Analysenergebnisse zu vermeiden. Weiterhin ist darauf zu achten, daß repräsentatives Probenmaterial gewonnen wird. Nach erfolgter Probenahme sind die Proben zu beschreiben und anschließend zur Analyse des Schadstoffgehaltes an ein chemisches Untersuchungslabor weiter zu reichen.

9.2.3 Endgutachten

In einem umfassenden Endgutachten sollten die Ergebnisse unter Angabe und Beurteilung aller Fakten zusammengestellt und die im Rahmen der Vorarbeiten angefertigten Kartenwerke ergänzt werden. Anschließend sollte eine detaillierte gutachterliche Aussage über die Untergrundsituation erstellt werden. In Zusammenarbeit mit einem Mikrobiologen sollte nun untersucht werden, ob biotechnologische in-situ Sanierungsverfahren an diesem Standort eingesetzt werden können oder ob das kontaminierte Material durch on-/offsite Verfahren behandelt werden muß.

Grundsätzlich sollte bei der Prüfung der Firmenangebote hinsichtlich Bohr- und Brunnenarbeiten darauf geachtet werden, daß die betreffende Firma, die mit der Durchführung der Bohr- und Untersuchungsarbeiten beauftragt wird, entsprechende Referenzen auf dem Gebiet der Altlastensanierung vorweisen kann.

9.3 Chemisch-analytische Vorgehensweise für die Untersuchungen von Altlasten

Bei Ausschreibungen für chemisch-analytische Untersuchungen ist grundsätzlich darauf zu achten, daß nur kompetente Analysenlabors in die engere Auswahl gelangen. Es ist in der Regel sinnvoll, nur solche Labors auszuwählen, die alle vorgeschriebenen und geplanten Untersuchungen selbst in Eigenverantwortung durchführen können. Darüber hinaus ist es häufig zweckmäßig, das Analysenlabor auch mit der gesamten Probenahme von Boden- und Wasserproben zu beauftragen, da dann der Gesamtkomplex Probenahme/Analytik in einer Hand liegt. Auf diese Weise kann die Entnahme von Boden- und Wasserproben besser mit den Erfordernissen der Analytik (Werkstoffproblematik, Konservierung, etc.) in Einklang gebracht werden. Auf der anderen Seite können auch zwei separate Auftragnehmer für Probenahme und Analytik ausgewählt werden, wenn besondere Umstände vorliegen. Voraussetzung für richtige und aussagekräftige Analyseergebnisse ist dann eine sehr eingehende Abstimmung zwischen Probenahme- und Untersuchungslabor.

Bereits vor der Vergabe der Probenahme- und Laborarbeiten sollte festgelegt werden, welches beteiligte Unternehmen bzw. Büro für die Auswertung und Bewertung der Analysenbefunde verantwortlich ist. Es erscheint wenig sinnvoll, zusätzlich eine zweite oder dritte Stelle damit zu beauftragen, die nicht bereits in die Untersuchungskonzeption integriert ist. Generell sollte zumindest die Erstauswertung und Erstbewertung der Analysendaten durch einen analytisch erfahrenen Chemiker oder einen ähnlich fachkundigen Wissenschaftler erfolgen bzw. dieser sollte maßgeblich an der Auswertung und Bewertung der Untersuchungsbefunde beteiligt werden. Die separate Auswertung und Interpretation von Analyseergebnissen durch Ingenieurbüros ohne weitgehende Abstimmung mit dem die Daten liefernden Analysenlabor sind grundsätzlich abzulehnen.

Boden- und Wasserproben sollten nicht wahllos nach vorgegebenen Parameter- bzw. Substanzlisten analysiert, sondern gezielt auf sogenannte Leitparameter untersucht werden. Hierbei wird u.a. unter Kostengesichtspunkten ein stufenweises Vorgehen empfohlen. In der Tabelle 9.3-1 ist die zu untersuchende Parameterpalette für die Erkundung und Untersuchung ehemaliger Gaswerks- und Kokereistandorte als Beispiel aufgeführt.

Neben den Einfachparametern (Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Trübung), die z.T. vor Ort zu messen sind, interessieren in Wasserproben vor allem Ammonium, Eisen und Mangan sowie Chlorid, Sulfat und Nitrat. Bei ehemaligen Gaswerksgebieten ist bekanntermaßen auch die Untersuchung auf Cyanid, insbesondere komplex gebundenes Cyanid (Luxmasse), von erheblicher Bedeutung. Ebenso wird häufig aufgrund ihrer Toxizität auf verschiedene Schwermetalle (Arsen, Cadmium, Chrom, Nickel, Blei und Quecksilber) untersucht, obwohl diese Elemente hier weniger relevant sind. Die Bestimmung der Leitparameter in Bodenproben erfolgt entweder in einem wäßrigen Eluat (Anionen) oder nach Aufschluß (Schwermetalle).

Bei der Untersuchung auf organische Leitparameter beschränkt man sich zunächst häufig aus Kostengründen - auf die Bestimmung summarischer Parameter z.B. DOC (TOC), Kohlenwasserstoffe und Gesamtphenole. Bei positiven Befunden oder bei besonders auffälligen Proben

werden dann Einzelsubstanzuntersuchungen - insbesondere auf gaswerks- und kokereispezifische Stoffe - durchgeführt.

Dazu zählen vor allem aromatische Kohlenwasserstoffe wie z.B. BTX-Aromaten und höher kondensierte Aromaten einschließlich der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK). Weiterhin können Phenole, Kresole und andere Verbindungen in speziellen Fällen von Bedeutung sein. Spezialuntersuchungen auf PCBs etc. werden in der Regel nur bei begründetem Verdacht (z.B. Transformatorunfall) durchgeführt. Wie bereits erwähnt, sind die Untersuchungen auf organische Einzelstoffe, die heute meist mittels Gaschromatographie (GC), Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) oder Flüssigkeitschromatographie (HPLC) erfolgen, oftmals sehr teuer, so daß schon aus Kostengründen eine sinnvolle Auswahl der zu untersuchenden Proben und Parameter unbedingt erforderlich ist.

Tab. 9.3-1: Leitparameter für die Erkundung und Untersuchung von ehemaligen Gaswerks- und Kokereigelände

Parameter	Bodenproben	Wasserproben
anorganisch		
allgemein	-	Temperatur, Leitfähigkeit, pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Trübung (Vor Ort)
Kationen	Fe, Mn, NH ₄ , (Ca, Mg)	Fe, Mn, NH ₄ , Ca, Mg, Na, K
Anionen	Cl, SO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , CN	Cl, SO ₄ , NO ₃ , NO ₂ , PO ₄ , CN
Schwermetalle	evtl. As, Cd, Cr, Ni, Pb, Hg	As, Cd, Cr, Ni, Pb, Hg
organisch		
summarische Parameter	DOC (TOC), CSB, SAK (254) (Eluat), AOS, (AOX) Kohlenwasserstoffe	DOC (TOC), CSB, SAK (254), AOS, (AOX) Gesamtphenole Kohlenwasserstoffe org. geb. Stickstoff
Einzelsubstanzen	Aromatische KW (BTX-Aromaten, PAK)	Aromatische KW (BTX-Aromaten, PAK) Phenole
Spezialuntersuchungen	PCB, N- und S-Verb. etc.	PCB, N- und S-Verb. etc.

Bei der Angebotsprüfung ist darauf zu achten, daß die entsprechenden Leitparameter für die jeweiligen kontaminierten Standorte bedacht worden sind. Aus Kostengründen wird ein stufenweises Vorgehen empfohlen.

Abschließend soll für die Angebotsprüfung noch festgehalten werden, daß nicht immer die billigsten Angebote für Probenahme- und Laborarbeiten bevorzugt werden sollten. Maßgebende Kriterien sind vielmehr **Seriosität, Referenzen, Erfahrungen** und **Kenntnisse der Altlastenproblematik** etc., die im Endeffekt bei der Angebotsprüfung entscheidend sein sollten.

Außerdem ist darauf hinzuweisen, daß das Analysenlabor bereits auch eine erste Auswertung und Interpretation der Untersuchungsbefunde vornehmen sollte und nicht nur Tausende von

Einzeldaten abliefern. Die Gesamtbewertung muß selbstverständlich in Abstimmung mit allen Beteiligten vorgenommen werden.

9.4 Mikrobiologie

Bei der Prüfung eines Firmenangebotes zur biologischen Sanierung ist die erste und zentrale Frage, ob - oder inwieweit - ein Mikrobiologe an Vor- und Begleituntersuchungen beteiligt ist. Denn bei einer biologischen Sanierung ohne jederzeit verfügbare, kompetente mikrobiologische Begleitung ist ein hauptsächlich auf der Aktivität der Mikroorganismen beruhender Sanierungserfolg nicht gesichert, auch wenn das Sanierungsziel erreicht wird.

Weitere grundsätzliche Aspekte für die Prüfung eines Firmenangebots sind:

- Die Frage, ob eine biologische Sanierung aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften oder einer mangelhaften biologischen Abbaubarkeit der Kontaminanten sinnvoll ist (Kap. 5; Übersicht Kap. 5.11).
- Die Frage, welche der geplanten Untersuchungen und Maßnahmen sinnvoll, welche überflüssig und welche notwendigen Untersuchungen oder Maßnahmen aus Gründen der Kostenersparnis oder fehlender Mitarbeiter nicht vorgesehen sind.
- Die Frage der Kontrollversuche: sind die vorgesehenen Kontrollen echte Kontrollen, z.B. bei der Prüfung auf die Beschleunigung des Abbaus bei Zugabe gezüchteter Mikroorganismen. Beispiel Untersuchung: Boden + Mineralsalze + Mikroorganismen; unechte Kontrolle: nur Boden; echte Kontrolle: Boden + Mineralsalze.
- Der Aspekt der Voruntersuchungen, bei denen nicht gespart werden sollte, da spätere überflüssige oder wenig erfolgreiche Maßnahmen teurer werden. Der Einblick in die noch nicht aufbereiteten Daten sollte gefordert werden.

Die für in-situ und on-/off-site Sanierungen gängigen biologischen Voruntersuchungen und möglichen Maßnahmen zur Beschleunigung des biologischen Abbaus sind in Kap. 7 und Kap. 8 dargestellt. In Kap. 7 sind die Vor- und Nachteile, gesicherte und ungesicherte Wirkungen, Möglichkeiten und Grenzen der Maßnahmen und damit auch der Verfahren aufgeführt und tabellarisch gegenübergestellt. Bei der Prüfung eines Firmenangebotes sollten die Anmerkungen zu den entsprechenden Punkten in den zugehörigen Abschnitten zusammengestellt und, wenn auf dieser Basis noch keine eindeutige Entscheidung möglich ist, bei dem Anbieter kritisch hinterfragt werden. Benutzerbeispiel: Mieten oder Rotten s. Kap. 7.3, Temperatur und Feuchtigkeit und Kap. 7.4 Organische Substanzen; definierte und undefinierte Nährstoffe, Tenside und Zuschlagstoffe.

9.5 Verfahrenstechnik

Bei Prüfung der Firmenangebote mikrobiologischer Sanierungsverfahren sollten wichtige Punkte beachtet werden

- **Technischer Stand des angebotenen Sanierungsverfahrens**
Aufgrund der vorliegenden Informationen bzw. der Angaben im Angebot ist der technische Entwicklungsstand zu überprüfen. Ganz besonders sollte auf Erfahrungen bei der bisherigen Anwendung geachtet werden. Hier wird deutlich, ob sich ein Sanierungsverfahren in der Modellphase oder in der Pilotanwendung befindet oder be-

reits praktisch erprobt ist. Liegen umfassende Kenntnisse und Informationen nicht vor, sollte bei dem jeweiligen Anbieter weitergehende Referenzen bzw. Informationen eingeholt werden.

- **Anwendbarkeit und Wirkungsweise**

Grundsätzlich ist zu untersuchen, ob das Sanierungsverfahren auf die vorliegende Kontamination anwendbar ist. Dazu sollten die Kriterien aus dem Kap. 3.3 "Bioverfügbarkeit der Schadstoffe" bzw. aus dem Kap. 5 "mikrobiologische Bodenreinigung ausgewählter Kontaminationen" herangezogen werden.

- **Verfahrenskontrolle**

Hierbei sollte untersucht werden, ob das festgesetzte Sanierungsziel durch Kontrolluntersuchungen belegt werden kann. Werden in-situ Sanierungsmaßnahmen durchgeführt, ist z.B. mittels C_{org} -Messungen zu überprüfen, ob anstelle eines Abbaus eine Verlagerung der Kontaminanten in tiefere Schichten stattgefunden haben könnte. Weiterhin sollte beachtet werden, daß bei den Mietenverfahren durch Bodenvorbereitungsmaßnahmen (Homogenisierung, Zerkleinerung etc.) leichtflüchtige Schadstoffe ausgasen können und so ein erfolgreicher Abbau vorgetäuscht wird. Grundsätzlich sollten mögliche Emissionen leichtflüchtiger Schadstoffe durch entsprechende Maßnahmen kontrolliert und in Grenzen gehalten werden. Auch die Verdünnung der Schadstoffe durch Zugabe verschiedener Zuschlagstoffe kann eine bessere als die tatsächliche Sanierungsleistung vorgetäuscht werden.

9.6 Arbeitsschutz

Arbeiten in kontaminierten Bereichen bergen neben dem bei Bauarbeiten latent vorhandenen Gefahrenniveau ein zusätzliches Gefährdungspotential. Verunreinigter Boden bzw. kontaminiertes Grundwasser können z.B. bei Aushubarbeiten für Tiefbaumaßnahmen zufällig angetroffen werden oder als vermutete bzw. bekannte Kontamination im Zuge von Sicherungs- bzw. Sanierungsmaßnahmen vorliegen. In beiden Fällen sind zusätzliche Maßnahmen zu treffen, die präventiv dem Schutz sowohl der Beschäftigten als auch der unmittelbaren Umgebung der Baustelle dienen.

Für die Beschreibung erforderlicher Schutzmaßnahmen ist zunächst einmal der **Auftraggeber** im Rahmen der Leistungsbeschreibung verantwortlich. Bei Ausschreibungen von Arbeiten für Sanierungsmaßnahmen eines kontaminierten Standortes sind immer die sehr kostenintensiven Arbeitsschutz- und Sicherheitsmaßnahmen zu berücksichtigen.

Wichtigste **Voraussetzung** für die Festlegung notwendiger Arbeits- und Emissionsschutzkonzepte ist eine detaillierte Untersuchung des Gefahrenpotentials bzw. der Gefahrstoffsituation vor Ort.

Grundlage für die Vertragsbedingungen für Bauleistungen ist die VOB Teil C, in der die "Allgemein technischen Vertragsbedingungen für Bauleistungen (ATV)" enthalten sind. Der Baugrund "Boden" wird von dem Auftraggeber zur Verfügung gestellt. Da dieser bezüglich der stofflichen Risiken nicht normiert ist, hat der Auftraggeber die Risiken bzw. die entstehenden Kosten für unvorhersehbare Eigenschaften dieses Baugrundes zu tragen. Bei der Ausschreibung sollten die erforderlichen, den Arbeitsschutz betreffenden Maßnahmen, die über

den im Baugewerbe üblichen Rahmen hinausgehen, als zusätzliche Einzelleistungen ausgeschrieben werden.

Der Bauherr muß nach VOB Teil A § 9 im Rahmen einer objektbezogenen Leistungsbeschreibung die Risiken so darstellen, daß jeder Bewerber die für eine Sanierung erforderlichen Maßnahmen planen und kalkulieren kann. Dies setzt voraus, daß von Seiten des Auftraggebers klare Vorgaben hinsichtlich der anzubietenden Leistungen und deren Arbeitsschutzmaßnahmen ausgeschrieben werden.

Bei der **Ausschreibung** einer Altlastensanierung sollte zunächst eine umfassende technische Beschreibung der gesamten Sanierungsmaßnahme dargestellt werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, daß die bautechnischen Leistungspositionen von den Positionen für die Arbeitsschutzmaßnahmen getrennt aufgeführt werden. Anschließend sollte eine Leistungsbeschreibung für die vorzunehmenden technischen Arbeitsschutzmaßnahmen erfolgen.

Der Umfang der Leistungen, richtet sich, soweit er bei Tiefbaumaßnahmen über das übliche Maß hinausgeht, nach dem vermuteten Gefährdungspotential bzw. im Falle der Sanierung nach den Gefahrstoffen, deren Konzentrationen und den in Betracht kommenden Wirkungsmechanismen. Die Gefahr einer Schadstoffverlagerung durch z.B. Verwehungen, Verschleppungen und Gasmigrationen infolge der durchzuführenden Maßnahmen dienen bei der Festlegung von Arbeitsschutzmaßnahmen als wichtiges Kriterium.

In den Leistungsverzeichnissen für den technischen Arbeitsschutz sollen u.a. die nachfolgenden Positionen detailliert und verständlich aufgeführt sein:

- Technische Maßnahmen
 - Art und Umfang der Baustelleneinrichtung
 - Meßtechnische Überwachung der Arbeitsbereiche
 - Sonstige Technische Maßnahmen
- Organisatorische Maßnahmen
 - Betriebs- und Arbeitsunterweisungen
 - Unterweisung der Beschäftigten
 - Arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen
 - Notfallplanung
- Persönliche Schutzausrüstungen
 - Körperschutz
 - Atemschutz
 - Hautschutz
- Verrechnungssätze für Arbeitskräfte bei Stundenlohnarbeiten
 - Arbeitsmedizinische Untersuchungen
 - Stillstand der Geräte
 - Erschwerniszulagen

Textvorschläge mit Vorbemerkungen zur Ausschreibung der Arbeits- und Emissionsschutzmaßnahmen sind beim Sachgebiet Altlastensanierung des Fachausschusses Tiefbau der Tiefbauberufsgenossenschaft erhältlich.

Tiefbauberufsgenossenschaft, Fachausschuß Tiefbau, Am Knie 6, 8000 München 60, Tel: 089/8897-500

Es empfiehlt sich die standardisierten Leistungstexte nicht pauschal zu übernehmen. Die Auswahl und der Umfang der zu berücksichtigenden Leistungen müssen dem gesundheitlichen Risiko der Arbeitnehmer Rechnung tragen.

Bei der Vergabe von Aufträgen in kontaminierten Bereichen ist von Seiten des Auftraggebers sicherzustellen, daß der sich um den Auftrag bewerbende Unternehmer die fachliche Eignung und Qualifikation nachweisen kann. Aufträge dürfen nur an Unternehmer vergeben werden, die nachweisen können, daß sie für die auszuführenden Arbeiten entsprechende Erfahrungen haben, über geeignetes Personal sowie technische Ausrüstung verfügen.

Für die Umsetzung der erforderlichen Schutzmaßnahmen im Zuge der Sanierungsarbeiten sind dann die **Auftragnehmer** verantwortlich.

Detaillierte Ausführungen zur Gestaltung von Arbeitsschutzmaßnahmen in kontaminierten Bereichen sind weiterhin dem Buch "**Sicheres Arbeiten auf Altlasten**", BURMEIR et al 1990 zu entnehmen.

Des weiteren soll in diesem Zusammenhang auch auf die derzeit noch in Bearbeitung befindliche und voraussichtlich im Dezember 1990 erscheinende "**Sicherheitsregel für Arbeiten in kontaminierten Bereichen**" (ZH1/183) des Fachausschusses Tiefbau der Tiefbauberufsgenossenschaft verwiesen werden.

Diese **Sicherheitsregel** richtet sich in erster Linie an den Unternehmer, der im Regelfall als **Auftragnehmer** auftritt, und deren Beschäftigte bzw. Versicherte. Weiterhin wird mit dieser Sicherheitsregel aber auch der **Auftraggeber** angesprochen, der als Eigentümer eines kontaminierten Bereiches oder als der zur Sanierung eines kontaminierten Bereiches Verpflichtete die Sanierungsarbeiten zu veranlassen und deren Finanzierung sicherzustellen hat.

Diese Sicherheitsregel findet **Anwendung auf Arbeiten in kontaminierten Bereichen**, wobei diese Arbeiten in den meisten Fällen als Bauarbeiten einzustufen sind.

Keine Anwendung findet die Regel auf

- die Durchführung von Bergungs- und Sofortmaßnahmen,
- den Betrieb von Deponien
- Arbeiten in radioaktiv belasteten baulichen Anlagen und Bereichen
- Arbeiten zur Bergung und Beseitigung von waffentechnischen und rüstungsbedingten Fundgegenständen sowie
- Arbeiten zur Asbestsanierung.

Weiterhin wird die Sicherheitsregel voraussichtlich folgende Gliederungspunkte als **Inhalt** aufweisen:

- Allgemeine Anforderungen
- Vergabe von Aufträgen
- Koordinierung und Verantwortung
- Leitung und Aufsicht
- Beschäftigungsbeschränkungen
- Erkundung, Ermittlung und Dokumentation von Gefahrstoffen
- Meßtechnische Überwachung der Arbeitsplätze
- Vorausgehende Untersuchungen
- Durchführung der Bauarbeiten
- Zusätzliche Bestimmungen für Anlagen und Einrichtungen zur Behandlung kontaminierter Böden, Flüssigkeiten und baulicher Anlagen (Sanierungsanlagen)
- Zusätzliche Bestimmungen für mikrobiologische Sanierungsverfahren
- Brandschutz
- Rettung und Erste Hilfe
- Notfallausweis
- Arbeitsmedizinische Vorsorgeuntersuchungen
- Betriebsanweisung
- Unterweisung
- Persönliche Schutzausrüstungen
- Hautschutz.
- Zeitpunkt der Anwendung.

Als **Anhänge** sind vorgesehen:

- Muster eines Formulars zur Anzeige von Bauarbeiten in kontaminierten Bereichen
- Muster eines Notfallausweises
- Gliederungsmuster einer Betriebsanweisung
- Gliederungsmuster einer ergänzten Betriebsanweisung
- Vorschriften und Regeln.

Es soll darauf verwiesen werden, daß die Sicherheitsregel immer im Gesamtzusammenhang angewendet werden sollte. Der nachfolgend aus der Sicherheitsregel zitierte Zusatz für mikrobiologische Sanierungsverfahren ist demzufolge als Bestandteil der Regel zu sehen und sollte nicht getrennt davon verwendet werden.

Auszug aus der z.Zt. in Bearbeitung befindlichen Sicherheitsregel für Arbeiten in kontaminierten Bereichen des Hauptverbandes der gewerblichen Berufsgenossenschaften (ZH 1/183)

Fachausschuß Tiefbau; Entwurf August 1990

13. Zusätzliche Bestimmungen für mikrobiologische Sanierungsverfahren

13.1 Die Durchführung mikrobiologischer Sanierungsverfahren muß unter Leitung eines Sachkundigen erfolgen.

"Sachkundiger ist, wer aufgrund seiner fachlichen Ausbildung und Erfahrung ausreichende Kenntnisse auf den Gebieten der

- Mikrobiologie,
- mikrobiologische Verfahrenstechnik und Arbeitsmethodik einschließlich der möglichen Gefahren sowie
- in der Abwicklung entsprechender Projekte hat

und mit den einschlägigen staatlichen Arbeitsschutzvorschriften, Richtlinien und allgemein anerkannten Regeln der Technik (z.B. DIN-Normen, VDE-Bestimmungen soweit vertraut ist, daß er das angewendete mikrobiologische Sanierungsverfahren beurteilen kann. Siehe auch Bundesseuchengesetz."

13.2 Bei mikrobiologischen Sanierungsverfahren von Wasser und Boden muß eine Gefährdung durch menschenpathogene Mikroorganismen ausgeschlossen werden.

13.3 Der Sachkundige nach Abschnitt 13.1 hat

- das zur Sanierung vorgesehene Material durch ein vom Bundesgesundheitsamt zugelassenes Laboratorium auf das Vorhandensein von menschenpathogenen Keimen hinsichtlich Qualität und Quantität untersuchen zu lassen,
- für jeden weiteren vorgesehenen Verfahrensschritt zu prüfen, wie und in welchem Umfang weitere Kontrolluntersuchungen erforderlich sind, und
- die Untersuchungsergebnisse zu protokollieren oder vom Labor protokollieren zu lassen.

13.4 Gentechnisch veränderte Mikroorganismen dürfen nicht verwendet werden.

13.5 Der Sachkundige nach Abschnitt 13.1 hat durch begleitende chemische Kontrollanalytik in einem Laboratorium überprüfen zu lassen, ob durch das mikrobiologische Verfahren andere gesundheitsgefährliche Stoffe entstanden sind. "Hinweise auf gesundheitsgefährliche Stoffe finden sich z.B. in den Anhängen zur Gefahrstoffverordnung und den zugehörigen Technischen Regeln (TRGS, TRgA) "

13.6 Ergeben die Kontrolluntersuchungen nach Abschnitt 13.5, daß gesundheitsgefährliche Stoffe entstanden sind, hat der Sachkundige nach Abschnitt 13.1 das mikrobiologische Sanierungsverfahren zu unterbrechen und die weiteren Verfahrensschritte unter Einbeziehung des Auftraggebers mit der Berufsgenossenschaft und anderen Fach- und Aufsichtsbehörden abzustimmen und festzulegen.

13.7 Wird zur Unterstützung und Verbesserung von mikrobiologischen Sanierungsverfahren Sauerstoff oder Ozon eingesetzt, sind die einschlägigen Unfallverhütungsvorschriften und Regeln der Technik zu beachten.

"Siehe z.B.

- UVV "Sauerstoff" (VBG 62),
- Merkblatt für den Umgang mit Sauerstoff (ZH 1/307)."

Weiterführende Literatur zum Thema Arbeitsschutz ist im Anhang zu finden.

10 Anhang: Verwendete Literatur

1. Einführung

2. Geologische und hydrogeologische Eigenschaften des Untergrundes

Hölting, B. (1984):

Hydrogeologie. Einführung in die allgemeine und angewandte Hydrogeologie. 2. Auflage. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

Langguth, H.-R.; Voigt, R. (1980):

Hydrogeologische Methoden. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.

Krusemann, G.P.; De Ridder, N.A. (1970):

Analysis and Evaluation of Pumping Test Data

Mattheß, G. (1973):

Die Beschaffenheit des Grundwassers. Lehrbuch der Hydrogeologie. Bd. 2. Gebrüder Borntraeger. Berlin, Stuttgart.

Prinz, H. (1982):

Abriß der Ingenieurgeologie. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

Scheffer, F.; Schachtschabel, P. (1984):

Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart.

Toussaint, B. (1988):

Grundwasser und Umwelt aus hydrogeologischer Sicht. Vorlesungsmanuskript WS 1987/1988 für die RWTH Aachen.

Ziechmann, W.; Müllerwegener, U. (1990):

Bodenchemie. Wissenschaftsverlag Mannheim / Wien / Zürich.

3. Chemische und mikrobiologische Gesichtspunkte für den Bereich Boden und Grundwasser

Bear, F.E. (Ed.) (1964):

Chemistry of the Soil. Reinhold, New York.

Bohn, H.L., McNeal, B.L., o'Connor, G.A. (1979):

Soil Chemistry. Wiley. New York.

Mattheß, G. und Uebel, K. (1983):

Allgemeine Hydrogeologie, Grundwasserhaushalt. Verlag Gebrüder Bornträger. Berlin Stuttgart.

Scheffer, F. und Schachtschabel, P. (1982):

Lehrbuch der Bodenkunde. Ferdinand Enke Verlag Stuttgart, 11. Auflage.

4. Mikrobiologie

Lehrbücher (L), Tagungsberichte (T), Serien (S), sonstige Bücher und Übersichten (s)

Atlas, R.M. (Hrsg.) (1984):

Petroleum Microbiology. Macmillan Publishing Comp., New York. (s)

Borneff, J. (1986):

Hygiene. Georg Thieme Verlag, Stuttgart. (L)

Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA, Hrsg.) (1985-1990):

Stoffberichte Nr. 1-43. Erhältliche Berichtsbände zu 43 Einzelstoffen, weitere Stoffe folgen. VCH Verlag, 6940 Weinheim. (S)

DWVK (Hrsg.) (1988):

Bedeutung biologischer Vorgänge für die Beschaffenheit des Grundwassers. Verlag Paul Parey, Hamburg, Berlin. (L)

Franzius, V. (1986):

Sanierung kontaminierter Standorte 1986. Erich Schmidt Verlag Berlin. (T, BigTech) Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz Berlin e.V. (FGU, Hrsg.): Sanierung kontaminierter Standorte 1988; 1989. FGU Berlin. (T)

Forth, W.; Henschler, D. und Rummel, w. (1983):

Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. Wissenschaftsverlag bibliographisches Institut, Mannheim, Wien, Zürich. (L)

Filip, Z.; Geller, A.; Schiefer, B.; Schwefer, H.J. und Weirich, G.(1989):

Untersuchung und Bewertung von in-situ-biotechnologischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Umweltchemikalien. Bonn: BMFT-Forschungsbericht (FKZ: 144 04 56). (s)

Gottschalk, G. (1986):

Bacterial Metabolism. Springer Verlag, New York. (L)

Jessberger, H.L. (Hrsg.) (1990):

Berichte vom 6. Altlasten-Seminar über Erkundung und Sanierung von Altlasten, Ruhr Universität Bochum. Verlag A.A. Balkema, Rotterdam. (T, Seminare seit 1985)

Kamley, D.; Chakrabarty, A. und Omenn, G.S. (1990):

Biotechnology and Biodegradation. Advances in Applied Biotechnology Series, Vol. 4, Gulf Publishing Company, Book Division, Houston, Texas. (S, Berichte von Workshops)

Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1990):

Altlasten, Sondergutachten Dezember 1989. Verlag Metzler-Poeschel, Stuttgart. (s)

Rippen, G. (Hrsg.) (1990):

Handbuch Umweltchemikalien, Bd. 1 -3. Verlag Ecomed, Landsberg/Lech. (S, Loseblattausgabe, Teile noch in Bearbeitung)

Schiegei, H.G. (1985):

Allgemeine Mikrobiologie. Verlag Thieme, Stuttgart. (L)

Thomé-Kozmiensky, K.J. (Hrsg.) (1987):

Altlasten (1). Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin. (T)

Thomé-Kosmiensky, K.J. (Hrsg.) (1988):

Altlasten (2). Verlag für Energie- und Umwelttechnik, Berlin. (T)

Wolf, K. et al. (1988):

Altlastensanierung '88. 2. TNO/BMFT-Kongress über Altlastensanierung. Verlag Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. (T)

5. Mikrobiologische Bodenreinigung bei ausgewählten Kontaminationen

Literatur Kohlenwasserstoffe (Kap. 5.1.2, 5.2.2, 5.3.2, 5.4.2)

Bartha, R. (1986):

Biotechnology of petroleum pollutant biodegradation. *Microb. Ecol.* 12, 155-290,

Bossert, I.; Kachel, W.M. und Bartha, R. (1984):

Fate of hydrocarbons during oily sludge disposal in soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 47, 763-767.

Hippchen, B. (1985):

Mikrobiologische Untersuchungen zur Eliminierung organischer Lösungsmittel im Biofilter. Kommissionsverlag R. Oldenbourg, München.

Huddleston, R.L.; Bleckmann, C.A. und Woife, J.R. (1986):

Land treatment biological degradation processes. in: Land treatment, a hazardous waste management alternative; Loehr, R.C. und Malina, J.F. (Hrsg): *Water Resources symp. No. 13*, Center for Research in Water resources, University of Texas Austin, pp. 41-62.

Schink, B. (1989):

Anaerober Abbau von Kohlenwasserstoffen. *Erdöl, Kohle, Erdgas*, 42; 116-117.

Song, H.G. und Bartha, R. (1990):

Effects of jet fuel spills on the microbial community of soil. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 646-651.

Song, H.G.; Wang, X. und Bartha, R. (1990):

Bioremediation potential of terrestrial fuel spills. *Appl. Environ. Microbiol.* 56, 646-651

Thole, S. und Werner, P. (1986):

Bodenkontamination mit polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Möglichkeiten der Sanierung durch mikrobiellen Abbau. *Literaturstudie*, Engler-Bunte-Inst. TU Karlsruhe.

Walter, J.D. und Colwell, R.R. (1976):

Enumeration of petroleum degrading microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 31, 198-207.

Literatur CKW (Kap. 5.5.2, 5.6.2, 5.7.2)

Cook, A.M.; Scholtz, R. und Leisinger, Th. (1988):

Mikrobieller Abbau von halogenierten aliphatischen Verbindungen. *GWF-Wasser/Abwasser* 129, 61-69.

Hüttermann, A.; Loske, D. und Majcherczyk, A. (1989):

Biologischer Abbau von Organochlorverbindungen im Boden, Wasser und in der Abluft. *VDI-Berichte*, 745, 911-926.

Kästner, M. (1986):

Biologische Elimination von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (Theoretische Grundlagen und Laborversuche). In: *Fachseminar Bodensanierung und Grundwasserreinigung*, 24./25.9.1986, TU Braunschweig, pp. 155-166.

Kästner, M. (1989):

Anreicherung und Isolierung von Chlorkohlenwasserstoff abbauenden Mikroorganismen unter verschiedenen physiologischen Bedingungen - Abbaukinetiken und Test auf technische Nutzbarkeit zur Sanierung kontaminierter Grundwässer. *Dissertation*, TU Braunschweig.

Müller, R. und Lingens, F. (1988):

Der mikrobielle Abbau von chlorierten Kohlenwasserstoffen. GWF-Wasser/Abwasser 129, 55-60,

Reineke, W. (1989):

Der Abbau von chlorierten Aromaten durch Bakterien: Biochemie, Stammentwicklung und Einsatz zur Boden- und Abwasserbehandlung. Forum Mikrobiologie, 9, 402-411.

Steinhäuser, K.G. (1987):

Bedeutung der CKW aus wasserwirtschaftlicher Sicht. Technische Akademie Esslingen, Fortbildungsveranstaltung 9./10, März 1987.

Vogel, T.M. und McCarty, P.L. (1985):

Biotransformation of tetrachloroethylene to trichloroethylene, vinylchloride and carbon dioxide under methanogenic conditions. Appl. Environ. Microbiol. 49, 1080-1083.

Vogel, T.M. und McCarty, P.L. (1987):

Abiotic and biotic transformations of 1,1,1-trichloroethane under methanogenic conditions. Environ. Sci. Technol. 21, 1208-1213.

6. Einführung in die Verfahrenstechnik biotechnologischer Sanierungsverfahren im Boden- und Grundwasserbereich**Der Bundesminister für Forschung und Technologie (1988):**

Untersuchung und Bewertung von In situ biotechnologischen Verfahren zur Sanierung des Bodens und des Untergrundes durch Abbau petrochemischer Altlasten und anderer organischer Umweltchemikalien. F+E-Vorhaben: 1440456. Probiotec / Bundesgesundheitsamt-WaBoLu.

Der Rat von Sachverständigen für Umweltfragen (1989):

Altlasten. Sondergutachten Dezember 1989. Maetzler-Poerschel Stuttgart.

Dott, W.; Kämpfer, P. (1987):

Systematisierung der mikrobiologischen Untersuchung von Boden und Wasser in Altlasten, Karl-J. Thome-Kozmiensky, EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

EPA (1984):

Review of in-place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soils. Vol. 1: Technical Evaluation.

EPA (1984):

Review of in-place Treatment Techniques for Contaminated Surface Soils. Vol. 2: Background Information for In situ Treatment.

Filip, Z. (1988):

Biotechnologische In-Situ-Sanierung Kontaminierter Standorte. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene. Bd. 80, Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York.

Franzius, V. (1987):

Sanierung kontaminierter Standorte 1987. Untersuchung, Bewertung und Sanierung von ehemaligen Gaswerksgeländen. Bd. 22. Erich Schmidt Verlag.

Franzius, V. (1988):

Sanierung kontaminierter Standorte 1988. Konzepte, Fallbeispiele, Neue mikrobiologische Sanierungstechniken, Technologietransfer. Bd. 28. Erich Schmidt Verlag.

Franzius, V. (1989):

Sanierung kontaminierter Standorte 1989. Grundsätze und Strategien zur Untersuchung und Bewertung - Erfahrungen und Genehmigungspraxis bei der Durchführung von Sicherungs- und Sanierungsmaßnahmen. Bd. 33. Erich Schmidt Verlag.

Gebhardt, K.-H. (1987)

Verfahren zur On-site Sanierung kontaminierter Böden.in: Altlasten. Karl-J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

Hüttermann, A.; Loske, D.; Majcherczyk, A. (1987):

Der Einsatz von Weißfäulepilzen bei der Sanierung von besonders problematischen Altlasten. in: Altlasten. Karl-J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

Kaußmann, Ernst U. (1987):

Abbau organischer Stoffe in Wasser, Sediment und Boden.in: Altlasten. Karl- J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

Keune, et al. (1989):

Altlasten. Altdeponien - kontaminierte Standorte. Bd. 269. Kontakt & Studium, expert verlag.

Knapp, A.; Gähns, Hans-J.; Donnerhack, A.; Rötzhelm, M. (1987):

Biologische in-situ Sanierung von Altlasten. in: Altlasten. Karl-J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umweittechnik GmbH.

Municipal Environmental Research Labatory:

Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268. Office of Emergency and Remedial Response. Office of Solid Waste and Emergency Response. U.S. Environmental Protection Agency. Washington D.C. 20460, Prepared for Municipal Environmental Research Labatory. Office of Research and Development. U.S. Environmental Protection Agency. Cincinnati, OH 45268.

Püttmann, W. (1988):

Kriterien zur Beurteilung von Sanierungsverfahren auf mikrobiologischer Basis. Bodenschutz. Erich Schmidt Verlag

Projekträger Umweltbundesamt:

Untersuchung zur Erfassung des Standes der Technik der In-situ-Sanierungsverfahren von Altlasten und Ausblick auf zukünftige Entwicklung der Verfahren. F + E - Vorhaben: 1430366. IWL e.V.

Schüßler, H. (1987):

Mikrobiologische Sanierung kontaminierter Böden und Grundwässer. in: Altlasten. Karl-J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

Schwefer, Hans-J.; Weinreich, G. (1987):

Biologische in situ-Sanierungsverfahren - Anwendungsbeispiele aus Europa und USA. in: Altlasten. Karl-J. Thome-Kozmiensky. EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik GmbH.

Staps, J.J.M. (1990):

International evaluation of in-situ biorestitution of contaminated soil and groundwater. Report No. 738708006. National Institute of Public Health and Environmental Protection.

7. Maßnahmen zur Beschleunigung des biologischen Abbaus bei in-situ bzw. off-site Verfahren : Möglichkeiten, Wirkungen und Nebenwirkungen der Zugaben.

s. Literatur Kap. 4 und Kap. 5

8. Praktische Hinweise bezüglich mikrobiologischer Untersuchungen

s. Literatur Kap. 4 und Kap. 5

9. Hinweise für Ausschreibungen und Angebotsprüfung

Burmeier, H., 1987:

Arbeiten im Bereich kontaminierter Standorte - Maßnahmen zum Schutz der Beschäftigten.
Hannover: Tiefbauberufsgenossenschaft Hannover (Hrsg.), September 1987.

Burmeier, H.; Dreschmann, P.; Ganse, J.; Egermann, R.; Rumier, R.; 1990:

Sicheres Arbeiten auf Aitiasten. Handlungsanleitungen für Aufsichtsbehörden, Planer und Ausführende. Aachen: focon-Ingenieurgesellschaft mbH (Hrsg.), 1990,

Göbel, W., 1989:

Wegweiser Gefahrstoffe. Wiesbaden: Universum Verlagsanstalt (Hrsg.), 1990, LAGA 1983.

Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Bearb.) :

Informationsschrift "Deponiegas" (Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall-LAGA 6). Berlin: Erich Schmidt Verlag 1983.

LAGA 1990:

Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (Bearb.): Informationsschrift "Erfassung, Gefahrenbeurteilung und Sanierung von Altlasten" (Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall-LAGA 15). Berlin: Erich Schmidt Verlag 1983.

TBG, 1989:

Altlastensanierung. München: Sonderdruck der Tiefbauberufsgenossenschaft (Hrsg.), München, 1989, Abruf-Nr. 780,2.

Technische Regeln für Gefahrstoffe (TRGS bzw. TRgA)

TRGS 100, Nov. 1986 Auslöseschwelle für gefährliche Stoffe

TRgA 101, Juni 1978 Begriffsbestimmungen

TRGS 102, Sept. 1988 Technische Richtkonzentrationen für gefährliche Stoffe

TRgA 120, April 1986 Auslöseschwelle für krebserzeugende Arbeitsstoffe (allgem. Teil)

TRgA 400, März 1985 Anforderungen an Meßstellen zur Durchführung der Messungen gefährlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz

TRgA 402, Nov. 1986 Ermittlung und Beurteilung der Konzentrationen gefährlicher Stoffe in der Luft am Arbeitsplatz

TRgA 403, März 1988 Bewertung von Stoffgemischen in der Luft am Arbeitsplatz

TRgA 415, Sept. 1986 Tragezeitbegrenzungen von Atemschutzgeräten und isolierender Schutanzüge ohne Wärmetausch für Arbeit

TRGS 517, Sept. 1988 Asbest

TRGS 555, März 1989 Betriebsanweisung und Unterweisung nach § 20 GefStoffV

TRGS 900, Juni 1990 MAK-Werte 1989

Sicherheitsregeln (ZH-Richtlinien)

ZH 1/10	Explosionsschutz-Richtlinien (EX-RL)
ZH 1/31	Merkblatt für Sicherheitszeichen
ZH 1/105	Schutzkleidungs-Merkblatt
ZH 1/134	Atemschutz-Merkblatt
ZH 1/175	Erste Hilfe beim Einwirken chemischer Stoffe
ZH 1/177	Sicherheitsregeln für Arbeiten in umschlossenen Räumen von abwassertechnischen Anlagen
ZH 1/183	Sicherheitsregeln für Arbeiten in kontaminierten Bereichen (z.Zt. noch nicht verabschiedet)
ZH 1/187	Schutzschuh-Merkblatt
ZH 1/192	Augenschutz-Merkblatt
ZH 1/194	Merkblatt für Chlorkohlenwasserstoffe
ZH 1/201	Sicherheitsregeln für die Ausrüstung von Arbeitsstätten mit Feuerlöschern
ZH /242	Schutzhelm-Merkblatt
ZH 1/486	Sicherheitsregeln für Bauarbeiten unter Tage
ZH 1/492	Sicherheitsregeln für Arbeiten in Bohrungen
ZH 1/503	Merkblatt Brandschutz bei Bauarbeiten
ZH 1/506	Verzeichnis geprüfter Atemschutzgeräte
ZH 1/525	"Verordnung über Arbeitsstätten" (Arbeitsstättenverordnung)
ZH 1/559	Sicherheitsregeln für Rohrleitungsbauarbeiten
ZH 1/570	Schutzhandschuh-Merkblatt
ZH 1/606	Verzeichnis geprüfter Atemschutzgeräte
GUV 17.4	Sicherheitsregeln für Deponien (z.Zt. noch nicht verabschiedet)
Merkblatt T 021	Abbruch von Anlagen, die gefährliche Stoffe enthalten (Chemie-BG)

Abbildungsverzeichnis

ABB. 2.2-1: KÖRNLINIE EINIGER TYPISCHER LOCKERGESTEINE (AUS PRINZ 1982).....	5
ABB. 2.2-1 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER GRUNDWASSERVERHÄLTNISSE IN EINEM PORENGRUNDWASSERLEITER MIT MEHREREN STOCKWERKEN (ENTNOMMEN AUS DIN 4021, ENTWURF 1988)	12
ABB. 2.3-1: DURCHLÄSSIGKEITSBEIWERTE FÜR EINIGE LOCKERGESTEINSARTEN.....	16
ABB. 2.3-2: VERHÄLTNIS PORENANTEIL/PORENANZAHL (AUS PRINZ, 1982)	18
ABB. 2.3-3: ERSCHEINUNGSFORMEN DES UNTERIRDISCHEN WASSERS (NACH HÖLTING 1984).....	21
ABB. 3.2-1 SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER BEEINTRÄCHTIGUNG VON BODEN UND GRUNDWASSER DURCH EIN INDUSTRIEGELÄNDE.....	37
ABB. 3.3-1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER VERTEILUNG VON SCHADSTOFFEN UND BAKTERIEN IM KONTAMINIERTEN BEREICH	39
ABB. 3.3-2: EINFLUSS DER BODENBESCHAFFENHEIT AUF DEN SANIERUNGSERFOLG.....	40
ABB. 3.3-3: BAKTERIEN AUF EINEM MINERALÖLTROPFEN IN WASSER. DIE VERTIEFUNGEN () SIND AUF DIE AUSSCHNEIDUNG VON BIOTENSIDEN ZURÜCKZUFÜHREN.....	43
ABB. 4.-1: MIKROORGANISMEN, GRÖÖE UND GEWICHT DAS TROCKENGEWICHT VON BAKTERIEN BETRÄGT DURCHSCHNITTLICH 30-60% DES ZELLGEWICHTS (NAÖGEWICHT) 1 MM = 1000 µM; 1 µG = 10 ⁶ PICOGRAMM	44
ABB. 4.-2: BAKTERIEN UND PILZE: BEZIEHUNG ZWISCHEN WACHSTUM UND pH-WERT.....	45
ABB. 4.1-1: GESCHWINDIGKEIT DES ABBAUS VON KONTAMINANTEN: STEUERUNG DURCH TEMPERATUR, pH- WERT UND SAUERSTOFF.....	46
ABB. 4.1-2: BEZIEHUNG ZWISCHEN TEMPERATUR UND WACHSTUMSGESCHWINDIGKEIT BEI 4 BAKTERIENSTÄMMEN DER GATTUNG HYPHOMICROBIUM. DIE BAKTERIEN BAUEN DICHLORMETHAN AB UND WURDEN Z.T. AUS KONTAMINIERTEM GRUNDWASSER ISOLIERT. DIE PUNKTE GEBEN DIE ZEIT (TAGE) AN, DIE DIE STÄMME BEI DER JEWEILIGEN TEMPERATUR ZUM ERREICHEN DER HÖCHSTEN ZELLDICHTE BENÖTIGEN. DAS WACHSTUM WURDE BEI 17, 20, 25, 30 UND 37°C GEMESSEN; MEÖWERTE AUS KÄSTNER (1989). STÄMME: HDM 3 o, HDM 4 o, HDM 5 x, DSM; KEIN WACHSTUM	48
ABB. 4.1 -3: BEZIEHUNG ZWISCHEN pH-WERT UND DICHLORMETHAN-ABBAU. STÄMME WIE IN ABB. 4.1-2, pH- OPTIMUM, VERSCHLECHTERUNG DER ABBAULEISTUNG.....	49
ABB. 4.2-1: TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES WACHSTUMS: UNTERTEILUNG DER MIKROORGANISMEN IN DREI GROÖGRUPPEN MIT UNTERSCHIEDLICHEN TEMPERATURANSPRÜCHEN (ZUM VORKOMMEN UND BEDEUTUNG FÜR DIE SANIERUNGSPRAXIS S. TEXT). OPTIMUM BEREICH, ---GUTES WACHSTUM BEI VIELEN ARTEN; - - - ÜBERGANGSBEREICH; BEREICHE DER HÖCHSTEN UND NIEDRIGSTEN TEMPERATUREN, BEI DENEN EINIGE ARTEN NOCH WACHSEN KÖNNEN	54
ABB. 4.3-1: BIOLOGISCHE SANIERUNGSVERFAHREN: PROZESSE, DIE ZU EINER ABREICHERUNG VON KONTAMINANTEN FÜHREN KÖNNEN (C _{ORG.} = ORGANISCHE SUBSTANZEN = KONTAMINANTEN)	57
ABB. 4.3-2 SYNERGISMUS: MINERALISIERUNG VON KONTAMINANTEN BEI TEILABBAU DURCH EINE KETTE VON MIKROORGANISMEN, ARTEN A, B, C	60
ABB. 5.1.1: IR-CHROMATOGRAMM EINER ERHEBLICH KONTAMINIERTEN (A) UND EINER GERING BELASTETEN "ÄLTEREN" WASSERPROBE (B)	64
ABB. 5.1-1: MIKROBIELLER ABBAU DER ALIPHATEN; COA : COENZYM A	67
ABB. 5.1-2: ABBAUMECHANISMUS DER ALKENE	68
ABB. 5.1-3: ABNAHME DER ABBAUBARKEIT DER ALIPHATEN.....	68
ABB. 5.1-4: BIOLOGISCHER ABBAU VON MINERALÖLKOHLLENWASSERSTOFFEN UND EXHALATIONSVERLUSTE IN BODENSÄULEN BEI 27°C. (VERSUCH WIE ABB. 8.4-2; DATEN AUS SONG ET AL. 1990); A: VERLUSTE IN VERGIFTETEN KONTROLLEN; B: ABBAU UNBEHANDELT; C: ABBAU NACH NÄHRSAZZUGABE UND REGULATION DES pH-WERTES.....	71
ABB. 5.2-1: EINIGE MONOCYCLISCHE AROMATISCHE KOHLLENWASSERSTOFFE.....	75
ABB. 5.2-2: EINLEITENDE SCHRITTE DES AEROBEN ABBAUS VON BENZOL UND PHENOL.....	76
ABB. 5.2-3: AEROBER ABBAU DER AROMATEN, SCHEMATISCHE ÜBERSICHT (NACH SCHLEGEL (1985) UND GOTTSCHALK (1986).	77
ABB. 5.3-1: WICHTIGE POLYCYCLISCHE AROMATEN (PAK) -1	83
ABB. 5.3-1: WICHTIGE POLYCYCLISCHE AROMATEN (PAK) -2.....	83
ABB. 5.4-1: ANAEROBER ABBAU VON PCE, HAUPTWEG REDUKTIVE DECHLORIERUNG PCE --> TCE --> CIS --> VC; --> BIOLOGISCH; --- WAHRSCHEINLICH NUR ABIOTISCH (NACH VOGEL & Mc CARTY 1985)	91

ABB. 5.4-2: ANAEROBER ABBAU VON 1,1,1 -TCA, WECHSELWIRKUNG ZWISCHEN BIOLOGISCHEM ABBAU (REDUKTIVE DECHLORIERUNG) UND ABIOTISCHEN TRANSFORMATIONEN; -->BIOLOGISCH; --- ABIOTISCH (NACH VOGEL & MC CARTY 1985).....	92
ABB. 5.4-3 ANAEROBER ABBAU VON TC DURCH REDUKTIVE UND HYDROLYTISCHE DECHLORIERUNG.....	93
ABB. 5.5-1: WICHTIGE PHENOLDERIVATE.....	104
ABB. 5.7-1: STRUKTURFORMEL DER DIBENZODIOXINE UND DIBENZOFURANE.....	110
ABB. 5.7-2 STRUKTURFORMEL DES 1,1 -BIPHENYLS UND DER POLYCHLORIIERTEN BIPHENYLE (PCB'S).....	112
ABB. 6.-1: SCHEMATISCHE ÜBERSICHT DER BIOTECHNOLOGISCHEN SANIERUNGSVERFAHREN.....	125
ABB. 6.1-1: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG DER IN-SITU SANIERUNG DER OBERFLÄCHENNAHEN UNGESÄTTIGTEN ZONE (VERÄNDERT NACH PROBIOTEC/BGA/ WABoLU 1988)..	128
ABB. 6.1-2: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG DER IN-SITU SANIERUNG FÜR TIEFERE BEREICHE DER UNGESÄTTIGTEN ZONE.....	131
ABB. 6.1-3: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG DER MIKROBIOLOGISCHEN IN-SITU SANIERUNG FÜR DIE GESÄTTIGTE ZONE	135
ABB. 6.1-4: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG EINES KOMBINIERTEN IN-SITU/ON-SITE SANIERUNGSVERFAHRENS FÜR DIE GESÄTTIGTE ZONE.....	137
ABB. 6.1-5: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG EINE SPÜLKREISLAUFS FÜR DIE GESÄTTIGTE ZONE	137
ABB. 6.1-6: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG EINES SPÜLKREISLAUFS MIT ZUSCHLAGSTOFFZUGABE FÜR DIE GESÄTTIGTE ZONE.....	138
ABB. 6.1-7: SCHEMATISCHE VERFAHRENSTECHNISCHE DARSTELLUNG EINES SPÜLKREISLAUFS IN KOMBINATION MIT EINER SCHUTZINFILTRATION FÜR DIE GESÄTTIGTE ZONE	139
ABB. 6.2-1: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DES LANDFARMINGS (VERÄNDERT NACH PROBIOTEC /BGA/WABoLU 1988)	141
ABB. 6.2-2: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER REGENERATIONSMIETEN	147
ABB. 6.2-3: SCHEMATISCHE DARSTELLUNG DER MIKROBIOLOGISCHEN BEHANDLUNG VON KONTAMINIERTEM BODENMATERIAL IN BIOREAKTOREN.....	154
ABB. 7.1-1: KREISLÄUFE DES EISENS UND DES MANGANS; A: BEZIEHUNG ZWISCHEN SAUERSTOFFGEHALT UND DEN BIOLOGISCH UND CHEMISCH KATALYSIERTEN REDOX-REAKTIONEN DES EISENS ($Fe_{RED} \leftrightarrow Fe_{OX}$) UND DES MANGANS ($Mn_{RED} \leftrightarrow Mn_{OX}$). DUNKLE FLÄCHE: ANAEROB; B: BEZIEHUNG ZWISCHEN PH-WERT, CHEMISCHER UND BIOLOGISCHER OXIDATION DES EISENS UND DES MANGANS; HELLERE FLÄCHE: BEREICHE DER PH-WERTE IN BÖDEN MITTELEuropAS; DER SCHWERPUNKT LIEGT ZWISCHEN PH 5 UND 7; UND IM GRUNDWASSER ZWISCHEN PH 4 UND 8.....	168
ABB. 7.1-2: BIOLOGISCHE UMSETZUNG DES ANORGANISCH UND ORGANISCH GEBUNDENEN STICKSTOFFS	171
ABB. 7.5-1: ABBAU VON KONTAMINANTEN, LIMITIERENDER FAKTOR MIKROORGANISMEN: URSACHEN UND MÖGLICHE MAßNAHMEN (+ MAßNAHME SINNVOLL, ? FRAGLICH, OB MAßNAHME SINNVOLL).....	181
ABB. 8.4-1: METHODEN DER BESTIMMUNG VON MIKROORGANISMENZAHLEN UND DER ARTENZUSAMMENSETZUNG IN BODEN- UND GRUNDWASSERPROBEN; * FÜR DIE PRÜFUNG AUF STOFFWECHSELPHYSIOLOGISCHE GRUPPEN WIRD DAS AEROBE ODER ANAEROBE WACHSTUM MIT VERSCHIEDENEN TESTNÄHRSTOFFEN GEPRÜFT.....	191
ABB. 8.4-2: PHYSIOLOGISCHER ZUSTAND DER MIKROORGANISMEN: WELCHE TEILE EINER POPULATION WERDEN MIT DER ZELL- UND KOLONIEZAHLBESTIMMUNG ERFAßT?	194
ABB. 8.5-1: EINSATZ MIKROBIOLOGISCHER ZÄHLVERFAHREN BEI DER UNTERSUCHUNG DES ABBAUS VON KEROSIN, LOGARITHMISCHER MAßSTAB. (METHODEN S. TEXT KAP 8.3)	199
ABB. 8.6-1: METHODEN DER UNTERSUCHUNG DES ABBAUPOTENTIALS UND DES ABBAUS VON KONTAMINANTEN IN BODEN- UND GRUNDWASSERPROBEN.....	201

Tabellenverzeichnis

TAB. 2.1-1 BOHRVERFAHREN ZUR GEOLOGISCHEN ERKUNDUNG DES UNTERGRUNDES (NACH SRU, 1989)	4
TAB. 2.2-1 GESTEINSKLASSIFIKATIONEN DER LOCKERGESTEINE AUS DIN 18196 (1988)	6
TAB. 2.2-1 GESTEINSKLASSIFIKATIONEN DER LOCKERGESTEINE AUS DIN 18196 (1988), FORTSETZUNG	7
TAB. 2.2-1 GESTEINSKLASSIFIKATIONEN DER LOCKERGESTEINE AUS DIN 18196 (1988), FORTSETZUNG	8
TAB.2.3-1 VERFAHREN ZUR ERMITTLUNG WICHTIGER HYDROGEOLOGISCHER PARAMETER (NACH SRU, 1990) ...	17
TAB. 3.3-1: VERHALTEN EINES BELASTETEN TONIG-MERGELIGEN BODENS UND EINES SANDBODENS BEI DER ELUTION MIT WASSER IM BECHERGLAS (100 G BODEN, 1 L WASSER, EINWIRKUNGSZEIT 3 H)	40
TAB. 4.1-1: AEROBER UND ANAEROBER ABBAU ORGANISCHER SUBSTANZEN; ENDPRODUKTE UND ENERGIEAUSBEUTEN (WERTE BEZOGEN AUF ΔG° , GLUCOSE AEROB = 100%). C_{ORG} . = ORGANISCHE SUBSTANZEN	50
TAB. 4.1-2: MERKMALE DER LEBENS-RÄUME BODEN UND GRUNDWASSER. EINE KONTAMINATION WIRKT SICH ALS ERSTES AUF DEN NÄHRSTOFFGEHALT* AUS. BEI ABBAU WIRD SAUERSTOFF** GEZEHRT, UND DAS MILIEU WIRD IN DER FOLGE ANAEROB UND REDUZIEREND. 52	
TAB. 4.2-1: BEZIEHUNG ZWISCHEN ABIOTISCHEN MILIEUFAKTOREN, HETEROTROPHEN MIKROORGANISMEN, WACHSTUM, D.H. ZUNAHME DER BIOMASSE UND ABBAUGESCHWINDIGKEIT + BESSER, +/- SCHLECHTER; - FEHLEND; C_{ORG} . = ALLGEMEIN ORGANISCHE SUBSTANZ EINSCHL. KONTAMINANTEN.	53
TAB. 4.3-1: METABOLITE ALS PRODUKTE DES UNVOLLSTÄNDIGEN ABBAUS UND UMBBAUS	58
TAB. 4.3.-2: MECHANISMUS DES ABBAUS VON KONTAMINANTEN UND IHRE WIRKUNG	59
TAB. 5.1-1: UNTERTEILUNG DER ALIPHATEN	66
TAB. 5.1-2: GESÄTTIGTE KOHLENWASSERSTOFFE, BEZIEHUNG ZWISCHEN MOLEKÜLGRÖÖE, EIGENSCHAFTEN UND ABREICHERUNG. RESORPTION (AUFNAHME IN DIE ZELLE) IST VORAUSSETZUNG FÜR DEN MIKROBIELLEN ABBAU	69
TAB.5.3-1: PAK DER EPA-LISTE	79
TAB. 5.4-1 LCKW, DEREN (TEIL-)ABBAU NACHGEWIESEN WURDE	88
TAB.5.4-2: ERFORDERLICHE RANDBEDINGUNGEN FÜR DEN ABBAU VON LCKW; + POSITIV; - NEGATIV	89
TAB. 5.4-3: WEGE DES MIKROBIELLEN LCKW-ABBAUS	90
TAB. 5.4-4: OXIDATIVER LCKW-ABBAU	94
TAB. 5.8-1 BINDUNGSFORMEN UND VERHALTEN VON CYANIDEN	113
TAB. 5.8-2: BINDUNGSFORMEN UND VERHALTEN VON FREI- UND KOMPLEXGEBUNDENEN CYANIDEN	115
TAB. 5.10-1: SCHADSTOFFKONZENTRATIONEN IN BODEN UND SICKERWASSER EHEMALIGER KOKEREI - UND GASWERKSGELÄNDE (BISHER GEFUNDENE MAXIMALKONZENTRATIONEN) 118	
TAB. 5.11-1: FAKTOREN, DIE DIE MÖGLICHKEITEN UND GRENZEN DER BIOTECHNOLOGISCHEN SANIERUNG DER AUSGEWÄHLTEN KONTAMINATIONEN BESTIMMEN, ÜBERSICHT.	123
TAB.5.11-2: BIOLOGISCHE ASPEKTE BEI UNZUREICHENDEM ABBAU VON KONTAMINANTEN	124
TAB. 7.1-1: EINTRAG VON SAUERSTOFF ODER SAUERSTOFFTRÄGERN IN ANAEROBES MILIEU: LISTE DER ABBAUBAREN STOFFE	166
TAB. 7.1-2: VOR- UND NACHTEILE DES EINSATZES VON O_2 , H_2O_2 UND NO_3^- , DIE SICH AUF DIE BIOLOGIE AUSWIRKEN	167
TAB. 7.1-3: SAUERSTOFF UND SAUERSTOFFTRÄGER ZEHRENDE PROZESSE BEIM EINTRAG IN REDUZIERENDES MILIEU	169
TAB. 7.2-1: VOR- UND NACHTEILE DER ZUGABE VON ANORGANISCHEN NÄHR-SALZEN UND pH-REGULATION ...	173
TAB. 7.3-1: VOR- UND NACHTEILE DER TEMPERATURERHÖHUNG BEI ON-/OFF-SITE VERFAHREN	175
TAB. 7.3-2: REGULATION VON TEMPERATUR UND BODENFEUCHTE ZUR VERBESSERUNG DES MIKROBIELLEN ABBAUS VON KONTAMINANTEN: SANIERUNGSVERFAHREN, STEUERUNG UND ABIOTISCHE PROZESSE	176
TAB. 7.4-1: WIRKUNG VON ZUGEgebenEN ODER VORHANDENEN ORGANISCHEN SUBSTANZEN AUF DEN ABBAU VON KONTAMINANTEN ORGANISCHE SUBSTANZEN: DEFINIERTE UND UNDEFINIERT NÄHRSTOFFE, TENSIDE, ORGANISCHE ZUSCHLAGSSTOFFE, VORHANDENE ORGANISCHE SUBSTANZEN EINSCHLIEßLICH CO- KONTAMINANTEN BEI MISCHKONTAMINATION	178
TAB. 7.4-2: ZUGABE VON ORGANISCHEN STOFFEN: WIRKUNGEN UND NEBENWIRKUNGEN. DIE BEDEUTUNG DER NEBENWIRKUNGEN NIMMT MIT STEIGENDER KONZENTRATION DER ZUGEgebenEN STOFFE ZU. (-: NEGATIVE WIRKUNG, --: NEGATIVE WIRKUNG STÄRKER ZU BEACHTEN)	179
TAB. 7.5-1: HERKUNFT UND ART DES "SAATGUTES" MIKROORGANISMEN (M: MISCHKULTUR, R: REINKULTUR)	183
TAB. 7.5-2: ZUGABE GEZÜCHTETER MIKROORGANISMEN: MÖGLICHE URSACHE FÜR EINE SCHLECHTERE ALS DIE ERWARTETE WIRKUNG DER MAßNAHME UND ZU BEACHTENDE FRAGEN	184
TAB. 8.1-1: BIOLOGISCHE SANIERUNG: FLUßDIAGRAMM DER VORUNTERSUCHUNGEN	186

TAB. 8.3-1: BIOTECHNOLOGISCHE SANIERUNG: MIKROBIOLOGISCHE BESTIMMUNGEN BEI VOR (V)-, BEGLEIT (B)- UND NACHUNTERSUCHUNGEN (N). OHNE KLAMMER: MINDEST-UNTERSUCHUNGSPROGRAMM, () AUSWAHL DER BESTIMMUNGEN HÄNGT AB VON FALL UND VERFAHREN, (()) BESTIMMUNG IST NUR IN AUSNAHMEFÄLLEN WICHTIG.....	190
TAB. 9.3-1: LEITPARAMETER FÜR DIE ERKUNDUNG UND UNTERSUCHUNG VON EHEMALIGEN GASWERKS- UND KOKEREIGELÄNDE	210

Indexverzeichnis

A

Abbau	
organische Substanzen	46, 50
abbaubare Stoffe	25
Abstandsgeschwindigkeit	17
adaptierte Bakterien	41
Adsorption	
Allgemeines	28
Adsorptionswasser	20
Aktivitätsbestimmung	196
Aliphaten	
mikrobieller Abbau	68
Unterteilung	65
Alkene	
Allgemeines	68
mikrobieller Abbau	68
Ammonium	
Allgemeines	113
mikrobieller Abbau	116
Probenahme und Analytik	115
Verhalten	114
Arbeitsschutz	
Allgemeines	212
aromatische Kohlenwasserstoffe (BTXE-Aromaten)	
mikrobieller Abbau	75
Probenahme/Analytik	74
Toxikologie	74
Verhalten in Grundwasser und Boden	73

B

Bakterien	
adaptierte	41
Wachstumsgeschwindigkeit	48
Benzol	
mikrobieller Abbau	76
Biofilm	56
biologische Sanierung	57, 186
biologischer Nullwert	187
Bioreaktor	140, 153
biotechnologische Sanierung	189
Biotenside	42
biotische Akkumulation	28
biotische Milieufaktoren	55
Bioverfügbarkeit der Schadstoffe	39
Bodenatmung	196
Bodenreinigung	
Eignung	120
Bodenreinigung, mikrobiologische	
aktive (lebend-) Kulturen	182
Aktivitätsbestimmung	196
Allgemeines	186
Angebotsprüfung	204
Anorganische Nährsalze	172
Anwendbarkeit	204
Ausschreibung	204

Bestandsaufnahme	191
Bewertung	160
Bewertung der geologischen und hydrogeologischen Parameter	31
Bioreaktor	153
Bioverfügbarkeit der Schadstoffe	39
Chemisch-physikalische Einflußfaktoren	33
Dehydrogenaseaktivität	197
Eignung	120
Enzymaktivität	196
Enzymmessung	197
Enzymreaktion	198
Feuchtigkeit	174
geologische Erkundung	3
geologische Grundlagen	3
Gesamtaktivität	196
hydrogeologische Erkundung	10
hydrogeologische Grundlagen	10
in-situ Sanierungsverfahren 126, 128, 131, 135, 160, 165	
in-situ/on-site Sanierungsverfahren	136
Koloniezahl	193
Kosten-Nutzen-Analyse	205
Landfarming	141
Literatur	217
Maßnahmen zur Beschleunigung	165
Mikrobiologie	211
Mikroorganismen	180, 181, 183, 184
Möglichkeiten und Grenzen	122
Nährstoffe	177
on-/off-site Verfahren	127, 140, 163, 165
organische Substanzen	177, 178
pH-Wert	172
rechtliche Erfordernisse	205
Regenerationsmieten (Naß- und Trockenmieten)	146
Sauerstoff und Sauerstoffträger	165, 169
schematische Übersicht Verfahrenstechnik	125
Spülkreislauf	137, 138, 139
Temperatur	174
Tenside	177
Trockenpräparate	182
Umweltverträglichkeit	205
Verfahrenstechnik	125, 211
Voruntersuchungen	187, 202
Zell- und Koloniezahl	191, 193
Zuschlagstoffe	177
Bohrverfahren	
Allgemeines	4

C

chemische Ausfällung und Mitfällung	28
Chlorbenzole	
mikrobieller Abbau	107, 108
Chlorphenole	
Allgemeines	105

mikrobieller Abbau	107, 108	gelöste Stoffe	24
Probenahme/Analytik	106	Gesamtaktivität	196
Toxikologie	106	gesättigte Kohlenwasserstoffe	68
Verhalten in Grundwasser und Boden	105	gesättigte Zone	13
Chlorverbindungen		Grundwasserfließrichtung	22
Probenahme/Analytik	106	Grundwassergleichen	22
schwerflüchtige	105	Grundwassergleichenkarte	22
Toxikologie	106	Grundwassermeßstelle	
Verhalten in Grundwasser und Boden	105	Allgemeines	22
Cometabolismus	59	Grundwassermorphologie	21
Cyanide		Grundwasserspiegelhöhe	22
Allgemeines	113, 114	Grundwasserverhältnisse in einem	
mikrobieller Abbau	116	Porengrundwasserleiter	11
Probenahme und Analytik	115	H	
Verhalten	114	Haftwasser	20
Cycloparaffine	70	hydraulische Leitfähigkeit	14
D		hydrodynamische Dispersion	26
Darcy-Gesetz	14	hydrogeologische Parameter	
Dehydrogenaseaktivität	197	Ermittlung	17
Dichlormethan-Abbau	48	Hydrolyse	28
Dioxine		I	
Allgemeines	110	Insektizide	
mikrobieller Abbau	112	mikrobieller Abbau	107
Probenahme/Analytik	111	instationäre Strömung	23
Toxikologie	111	Ionenaustausch	
Verhalten in Grundwasser und Boden	110	Allgemeines	28
Durchlässigkeit		Ionenkonzentrationen	33
Allgemeines	14	Isoalkanen	70
Durchlässigkeitsbeiwert		K	
Allgemeines	14	Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht	34
Lockergesteinsarten	15	Kapillarität	19
Durchlässigkeitskoeffizient	14	Kapillarsaum	12
E		Kapillarwasser	20
effektives Porenvolumen	19	Karstgrundwasserleiter	13
Eliminationsprozesse	27	Keimzahl	193
Elutionsverhalten des Bodens	40	Klassifikation	
emulgierte Stoffe	24	Festgesteine	9
Enzymaktivität	196	Lockergesteine	5
Enzymmessung	197	Kluftgrundwasserleiter	13
Exhalationsverluste		Kohlenwasserstoffe	
mikrobieller Abbau	70	gesättigte	68
F		Kokerei	
Farnesan	70	Leitparameter	210
Feuchte	34	koloniebildende Einheiten (KBE)	192
Filtergeschwindigkeit	15	Koloniezahl	193
Flurabstand	23	Kontaminationen in der gesättigten Zone	26
Furane		Kontaminationen in der ungesättigten Zone	25
Allgemeines	110	konvektiver Transport	26
mikrobieller Abbau	112	Körnungslinien typischer Lockergesteine	5
Probenahme/Analytik	111	KW, Mineralöl-Kohlenwasserstoffe	
Toxikologie	111	mikrobieller Abbau	65, 70
Verhalten in Grundwasser und Boden	110	Probenahme / Analytik	63
G		Toxikologie	65
Gasaustausch	29	Verhalten in Grundwasser und Boden	62
Gaswerk		L	
Leitparameter	210	Landfarming	140, 141

Lebendkeimzahl.....	193	Bioverfügbarkeit der Schadstoffe	39
leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW)		Chemisch-physikalische Einflußfaktoren.....	33
Allgemeines	86, 88	Dehydrogenaseaktivität.....	197
mikrobieller Abbau	89	Enzymaktivität	196
Möglichkeiten des mikrobiellen Abbaus.....	97	Enzymmessung	197
Probenahme und Analytik.....	86	Enzymreaktion	198
Toxikologie.....	87	Feuchtigkeit	174
Übersicht über den mikrobiellen Abbau	97	geologische Erkundung.....	3
Verhalten in Grundwasser und Boden	86	geologische Grundlagen.....	3
Leitparameter		Gesamtaktivität	196
Altlasten.....	210	hydrogeologische Erkundung	10
Literatur		hydrogeologische Grundlagen	10
mikrobiologische Bodenreinigung	217	in-situ Verfahren ...	126, 128, 131, 135, 160, 165
M		in-situ/on-site Verfahren	136
mechanische Filterung	27	Koloniezahl.....	193
mechanische oder korngerüstbedingte Dispersion	26	Kosten-Nutzen-Analyse	205
Metabolite.....	58	Landfarming.....	141
methanogen.....	50	Literatur	217
methylothrophe Bakterien.....	94	Maßnahmen zur Beschleunigung.....	165
mikrobieller Abbau		Mikrobiologie	211
Abbaupotential und Abbauleistung	201	Mikroorganismen.....	180, 181, 183, 184
Aliphaten.....	68	Möglichkeiten und Grenzen.....	122
Alkene.....	68	Nährstoffe	177
Allgemeines	29, 65	on-/off-site Verfahren	127, 140, 163, 165
aromatische Kohlenwasserstoffe (BTXE- Aromaten)	75	organische Substanzen	177, 178
Benzol.....	76	pH-Wert.....	172
Chlorbenzole.....	107, 108	rechtliche Erfordernisse	205
Chlorphenole.....	107, 108	Regenerationsmieten (Naß- und Trockenmieten)	146
Exhalationsverluste	70	Sauerstoff und Sauerstoffträger	165, 169
Humusbildung	60	schematische Übersicht Verfahrenstechnik....	125
Insektizide.....	107	Spülkreislauf	137, 138, 139
leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (LCKW).....	88, 89	Temperatur.....	174
Mineralölkohlenwasserstoffe	65, 70	Tenside	177
organische Substanzen	47	Trockenpräparate	182
PCB.....	112	Umweltverträglichkeit	205
Pestizide.....	108	Verfahrenstechnik	125, 211
Phenole	76	Voruntersuchungen	186, 187, 202
Phenolverbindungen	103	Zell- und Koloniezahl	191, 193
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK).....	82	Zuschlagstoffe.....	177
Seveso-Gift	112	mikrobiologische Untersuchungen	
TCDD	112	Allgemeines	185
TCDF	112	Begleituntersuchungen.....	185
Mikrobiologie		Nachuntersuchungen.....	185
Grundlagen.....	44, 211	Vor-, Begleit- und Nachuntersuchungen.....	185
mikrobiologische Bodenreinigung		Voruntersuchungen.....	185
aktive (lebend-) Kulturen	182	Mikroorganismen	
Aktivitätsbestimmung	196	aerobe	45
Allgemeines	188	Allgemeines	44, 53, 54, 193
Angebotsprüfung.....	204	fakultativ aerobe	45
Anorganische Nährsalze	172	mesophile (mittlere Temperaturen liebende) ..	54
Anwendbarkeit.....	204	Milieufaktoren	53
Ausschreibung.....	204	Nährstoffmangel	56
Bestandsaufnahme	191	obligat anaerobe.....	45
Bewertung der geologischen und hydrogeologischen Parameter	31	psychrophile (kälteliebende).....	54
Bioreaktor	153	Sauerstoffmangel	56
		Temperaturanpassung	56
		thermophile (hitzeliebende)	54
		Mikroorganismenzahlen	191
		Mineralölkohlenwasserstoffe	

mikrobieller Abbau	65, 70	Porenanteil.....	18
Probenahme / Analytik.....	63	Porengrundwasserleiter	10
Toxikologie.....	65	Porenzahl	18
Verhalten in Grundwasser und Boden	62	Pristan.....	70
Mischkontaminationen.....	118, 120	Pufferkapazität.....	34
molekulare Diffusion	26	R	
Most Probable Number (MPN)	192	Redoxpotential.....	35
N		Regenerationsmieten (Naß- und Trockenmieten)	140, 146
Nitrobacter.....	116	
Nitrosomonas.....	116	S	
Norpristan.....	70	Sanierungsverfahren	
nutzbares Porenvolumen.....	19	biologische Verfahren.....	57
O		Schadensherd	
organische Stoffe		Lage und Ausdehnung	30
Abbau.....	46, 50	Schadstoffkonzentration	38
aerober Abbau.....	49	Schadstoffverteilung	38
anaerober Abbau	49	Schwankungsbereich des Grundwasserspiegel	23
mikrobieller Abbau	47	schwer abbaubare Tenside.....	42
oxidative Dechlorierung	94	schwerflüchtige Chlorverbindungen	105
oxidativer LCKW-Abbau	94	Selbstreinigung.....	121
P		Seveso-Gift	
Permeabilität.....	14	mikrobieller Abbau.....	112
perserverante Stoffe (konservative Stoffe).....	25	Sickerwasser	
persistente Stoffe (refraktäre Stoffe).....	25	Allgemeines	20
Pestizide		Sporen und Dauerformen.....	56
mikrobieller Abbau	108	stationäre Strömung.....	23
Phenolderivate	103	Stoffeintrag ins Grundwasser.....	24
Phenole		Strömungs- und Transportmodelle	30
mikrobieller Abbau	76	suspendierte oder mischbare Stoffe	24
Phenolverbindungen		Synergismus.....	58, 59
mikrobieller Abbau	103	T	
Probenahme/Analytik.....	102	TCDD	
Toxikologie.....	103	mikrobieller Abbau	112
Verhalten in Grundwasser und Boden	102	TCDF	
pH-Wert.....	34	mikrobieller Abbau	112
physiko-chemische Vorgänge im Grundwasserleiter		Tenside, schwer abbaubare.....	42
.....	27	Transportmechanismen.....	25
Phytan.....	70	U	
Plattenkeimzahl (PKZ)	192	ungesättigte Bodenzone.....	12
polychlorierte Biphenyle (PCB)		unvollkommener Brunnen	23
Allgemeines	112	V	
mikrobieller Abbau	112	Verdünnungsprozesse	27
Probenahme/Analytik.....	111	vollkommener Brunnen	23
Toxikologie.....	111	W	
Verhalten in Grundwasser und Boden	110	Wassergehalt	20, 34
polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe		Z	
(PAK)		Zell- und Koloniezahl.....	191
Allgemeines	79, 82		
EPA-Liste.....	79		
mikrobieller Abbau	82		
Probenahme/Analytik.....	80		
Toxikologie.....	81		
Verhalten in Grundwasser und Boden	80		