

Modellstandort Eppelheim - Mikrobiologie und angewendete Verfahren

IMPRESSUM

Herausgeber	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 76157 Karlsruhe; Postfach 21 07 52, http://www.lfu.baden-wuerttemberg.de
ISSN	
Bearbeitung	Prof. Dr. O. Meyer, Lehrstuhl für Mikrobiologie, Universität Bayreuth
Redaktion	Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg Abteilung 4 – Wasser und Altlasten Dr.-Ing. Wolfgang Kohler
Umschlaglayout	Stephan May, Grafik-Design, 76227 Karlsruhe
Titelbild	Jutta Ruloff, Dipl.-Designerin, 76275 Ettlingen
Druck	
Umwelthinweis	gedruckt auf Recyclingpapier aus 100 % Altpapier
Bezug über	Verlagsauslieferung der LfU bei JVA Mannheim - Druckerei, Herzogenriedstr. 111, 68169 Mannheim Telefax 0621/398-370
Preis	Euro

Nachdruck - auch auszugsweise - nur mit Zustimmung des Herausgebers unter Quellenangabe und Überlassung von Belegexemplaren gestattet.

Inhaltsverzeichnis

IMPRESSUM	1
Inhaltsverzeichnis	2
Zusammenfassung	4
1. Einführung	5
1.1 Veranlassung	5
1.2 Grundlagen	6
2. Konzeption und Realisierung des Entwicklungsvorhabens	9
2.1 Die Altlast Eppelheim	9
2.2 Modellstandortkonzeption und Sanierungsziele	10
2.3 Organisation	12
2.4 Durchgeführte Untersuchungen	12
2.4.1 Bestandsaufnahme, Bürgerbefragung, Luftbildauswertung	13
2.4.2 Geophysikalische Untersuchungen	14
2.4.3 Rammkern-/Schlitzkernsondierungen.....	15
2.5 Entwicklungsvorhaben	15
3. Allgemeine Mikrobiologie der Eppelheim-Kontaminanten	17
3.1 BTX-Aromaten	18
3.1.1 Bedeutung.....	18
3.1.2 Toxikologie.....	20
3.1.3 Der mikrobielle Abbau von BTX-Aromaten	20
3.2 Chlorethene und Dichlormethan	21
3.2.1 Bedeutung.....	21
3.2.2 Verhalten in Grundwasser und Boden und Toxikologie	21
3.2.3 Mikrobieller Abbau der LCKW	22
4. On-site-Bodenbehandlung	25
4.1 Beschreibung der Anlagen zur Bodenbehandlung	26
4.1.1 Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage	26
4.1.2 Bodenbehandlung im Silofermenter	28
4.2 Mikrobiologische Prinzipien der Bodenbehandlung	28
4.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien bei der Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage	30
4.3.1 Etablierung anaerober reduktiver Bedingungen	30
4.3.2 Etablierung aerober Bedingungen.....	32
4.3.3 Etablierung mikrobieller Abbauaktivitäten.....	32
4.3.4 Am LCKW-Abbau im Boden beteiligte Bakteriengruppen	34
4.3.5 Etablierung der physikalisch-chemischen und nutritiven Anforderungen für die abbauenden Mikroorganismen.....	36
4.3.6 Zusammenfassung des mikrobiologischen Verfahrenskonzeptes für die Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage.....	38
4.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis	38
4.4.1 Eliminierung der Chlorethene	38
4.4.2 Eliminierung der BTX-Aromaten.....	39
4.4.3 Zusammenfassung.....	40
5. On-site-Wasserbehandlung	41
5.1 Beschreibung der Anlage zur Wasserbehandlung	41
5.2 Mikrobiologische Prinzipien der Wasserbehandlung	42
5.2.1 Entfernung von Nitrat durch Denitrifikation	42
5.2.2 Reduktive Dechlorierung von PCE und anderer Chlorethene	44

5.2.3 Aerobe Wasserbehandlung	45
5.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien bei der Wasserbehandlung	48
5.3.1 Auswahl eines geeigneten Elektronendonators für Denitrifikation und reduktive Dechlorierung der Chlorethene	48
5.3.2 Physikalisch-chemische Betriebsparameter	49
5.3.3 Beimpfung der Festbettreaktoren	50
5.3.4 Mikrobiologische Adaptation der Festbettreaktoren	50
5.3.5 Zusammenfassung des mikrobiologischen Verfahrenskonzeptes für die Wasserbehandlung in Bioreaktoren	51
5.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis	52
5.4.1 Etablierung der mikrobiellen Denitrifikation	53
5.4.2 Etablierung der reduktiven Dechlorierung der LCKW	54
5.4.3 Etablierung aerober methanotropher Bedingungen	55
5.4.4 Mikrobiologie des Entsorgungs- betriebs	56
6. Biofiltration kontaminierter Abluft	61
6.1 Beschreibung der Biofilter	61
6.2 Mikrobiologische Prinzipien der Behandlung von Luft in Biofiltern	63
6.2.1 Adsorption von Kontaminanten	64
6.2.2 Filterwiderstand	64
6.2.3 Eigengeruch	65
6.2.4 Wasserhaltevermögen	66
6.2.5 Aufwuchsfläche	66
6.2.6 Besiedlung mit Mikroorganismen	66
6.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien in den Biofiltern	66
6.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis	68
7. Erprobung und Entwicklung von Verfahren zur In-situ-Bodenbehandlung	70
7.1 Infiltrationsverfahren	71
7.1.1 Aufbau und biologisches Konzept	71
7.1.2 Mikrobiologische Ergebnisse	74
7.2 Perkulationsverfahren	75
7.2.1 Aufbau und biologisches Konzept	75
7.2.2 Mikrobiologische Ergebnisse	78
7.3 Hochdruckbodeninjektions- verfahren	80
7.3.1 Aufbau und biologisches Konzept	80
7.3.2 Mikrobiologische Ergebnisse	83
7.4 Unbehandelte Kontrollsäule	85
7.4.1 Aufbau und biologisches Konzept	85
7.4.2 Mikrobiologische Ergebnisse	86
7.5 Zusammenfassung	88
8. Offene mikrobiologische Fragen und zukünftiger Entwicklungsbedarf	89
9. Perspektiven	93
10. Literaturverzeichnis	94

Zusammenfassung

Im Rahmen des "Modellstandort Eppelheim"-Programms mit dem Thema "*Entwicklung biologischer Verfahren zur Sanierung LCKW-kontaminierter Böden einschließlich der dabei entstehenden Abluft und Abwässer (On-site-Verfahren) sowie LCKW-kontaminierter Grundwässer und Bodenluft unter Anwendung von Biofiltern*" sind, vom damaligen Literaturstand ausgehend, neue mikrobiologische Verfahren entwickelt und im Pilotmaßstab praktisch erprobt worden. Das Vorhaben wurde aus Mitteln des kommunalen Altlastenfonds des Landes Baden-Württemberg gefördert und im Auftrag des Ministeriums für Umwelt von der Landesanstalt für Umweltschutz abgewickelt.

Der *Generalauftragnehmer und Koordinator* des Gesamtvorhabens war das Ingenieurbüro R. W. Ashauer und Partner GmbH, Kerpen. Das Ziel des Entwicklungsvorhabens am Modellstandort Eppelheim bestand darin, mikrobiologische On-site- und In-situ-Verfahren zur Sanierung von mit LCKW-kontaminierten Böden, Wasser und Luft zu entwickeln und in großtechnischem Maßstab zu prüfen. Eine der Hauptaufgaben der beauftragten *Firma* (Umweltschutz Nord GmbH, Ganderkesee) war dabei die Entwicklung von umweltverträglichen und beim späteren Einsatz in LCKW-Schadensfällen kostengünstigen mikrobiologischen Verfahren, die für Standorte mit inhomogener Verteilung und heterogener Zusammensetzung der Kontaminanten geeignet sind. Die Verfahren sollten auf einen vollständigen Abbau der LCKW und BTX-Aromaten abzielen. Sie sollten darüber hinaus möglichst auch andere am Standort im Rahmen der Erkundung festgestellte Co-Kontaminanten eliminieren. Die Verfahren sollten eine Akkumulation von Intermediären des mikrobiologischen Kontaminantenabbaus weitestgehend ausschließen. Deshalb wurde der mineralisierende Abbau der Kontaminanten zu Chlorid, CO₂ und Methan angestrebt.

Unter dem Gesichtspunkt der mikrobiologischen Abbaubarkeit erfordern die am Standort Eppelheim vorliegenden Mischkontaminationen mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) und BTX-Aromaten (Benzol, Toluol und Xylolisomeren) die Anwendung mikrobiologischer Verfahren, die eine anaerobe Behandlung mit einer aeroben Behandlung kombinieren.

Das am Standort Eppelheim durchgeführte Modellvorhaben hat zur Entwicklung einer On-site-Anlage geführt, in der LCKW/BTX-mischkontaminiertes Wasser erfolgreich biologisch behandelt werden konnte. Die Anlage ist eine mikrobiologisch und verfahrenstechnisch anspruchsvolle Entwicklung und weltweit die erste ihrer Art. Die Wasseranlage ist bereits im Sanierungsbetrieb gelaufen und sollte nach technischer Berücksichtigung der bisherigen Betriebserfahrungen auch für Kubaturen größer 10 m³/h anwendungsreif sein.

Sehr erfolgreich war auch die In-situ-Elution der Bodenkontaminanten durch Infiltration mit anschließender Behandlung des kontaminierten Wassers in der Wasseranlage. Das Infiltrationsverfahren hat nachgewiesen, dass auch schluffig-bindige Böden erfolgreich ausgelaugt werden können, vorausgesetzt die durchspülten Distanzen sind hinreichend kurz. Das Verfahren sollte

nun unbedingt aus der geschützten Bodensäule heraus auf die konkrete Anwendung im Feld übertragen werden. Diese Übertragung hat natürlich nochmals Entwicklungsbedarf.

Die Behandlung der LCKW/BTX-kontaminierten Abluft in Biofiltern hat Probleme aufgezeigt und dringenden Entwicklungsbedarf spezifischer und prinzipieller Art identifiziert.

In dem vorliegenden Bericht werden die relevanten mikrobiologischen Prozesse dargestellt und ihre Bedeutung für die Sanierungspraxis erläutert.

1. Einführung

1.1 Veranlassung

Die nahe Heidelberg gelegene Altlast Eppelheim ist ein aufgeschüttetes ehemaliges Kiesgrubengelände. Die flächenmäßige Ausdehnung der Altlast beträgt ca. 49 ha, diejenige des ausgewählten Bearbeitungsgebietes des Modellstandortes Eppelheim beträgt ca. 0,7 ha. Das rekultivierte Gelände wird heute größtenteils landwirtschaftlich genutzt. Der Beginn des Kiesabbaus reicht in den Anfängen zurück bis vor den 2. Weltkrieg. Der Abbau wurde meist bis ca. 10 m und örtlich bis ca. 15 m Tiefe in den Bereich des obersten Grundwasserleiters geführt. Mit der Wiederverfüllung wurde in einzelnen Gruben bereits in den fünfziger Jahren begonnen. Als Aufschüttungsmaterial wurde hauptsächlich Bauschutt und Erdaushub verwendet. Einige Gruben wurden zeitweise als Hausmüllkippen genutzt. Im Zeitraum 1950 bis 1970 wurden in verschiedenen Bereichen Produktionsrückstände chemischer Betriebe verkippt.

Im Januar 1989 wurde der Altablagerungsstandort Eppelheim in die Liste der Modellstandorte der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg aufgenommen. Die Modellstandortkonzeption des Landes Baden-Württemberg zielt darauf ab, an ausgewählten Standorten Erfahrungen zu gewinnen, die es ermöglichen, die Altlastenbearbeitung gezielter, effektiver und wirtschaftlicher zu gestalten. Dabei werden am Markt bekannte Techniken und Geräte für die Erkundung und Sanierung von Altlasten oder deren Überwachung erprobt und verglichen, um deren Effektivität unter bestimmten Standortbedingungen oder deren Kombinationsmöglichkeiten zu ermitteln. Außerdem werden auch neue Verfahren und Techniken zur Anwendungsreife weiter entwickelt. Die gewonnenen Erfahrungen sollen in geeigneter Weise allen fachlich Interessierten, insbesondere den Behörden, den Sanierungsträgern und den zu beteiligenden Ingenieurbüros, zur Verfügung gestellt werden.

1.2 Grundlagen

Im Rahmen des „Modellstandort Eppelheim“-Programms mit dem Thema „Entwicklung biologischer Verfahren zur Sanierung LCKW-kontaminierter Böden einschließlich der dabei entstehenden Abluft und Abwässer (On-site-Verfahren) sowie LCKW-kontaminierter Grundwässer und Bodenluft unter Anwendung von Biofiltern“ sind, vom damaligen Literaturstand ausgehend, neue mikrobiologische Verfahren entwickelt und im Pilotmaßstab praktisch erprobt worden. Unter dem Gesichtspunkt der mikrobiologischen Abbaubarkeit erfordern die am Standort Eppelheim vorliegenden Mischkontaminationen mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) und BTX-

Aromaten (Benzol, Toluol und Xylolisomeren) die Anwendung mikrobiologischer Verfahren, die eine anaerobe Behandlung mit einer aeroben Behandlung kombinieren. Die mikrobiologischen Verfahren wurden in allen drei Kompartimenten eingesetzt, also für die Behandlung von Boden, Wasser und Luft.

Bei der mikrobiologischen Sanierung soll vorzugsweise eine vollständige Mineralisierung der Kontaminanten erzielt werden. Dabei sind unter aeroben Bedingungen CO_2 und unter anaeroben Bedingungen Methan oder andere leicht abbaubare Verbindungen die erwünschten Reaktionsendprodukte. Im Idealfall soll eine im Boden bereits vorhandene Mikroflora oder ihm separat zugesetzte Spezialkulturen die Kontaminanten als Quelle von Energie und Kohlenstoff nutzen. Dabei werden die Substanzen in die Mikroorganismenzelle aufgenommen und unterliegen dort dem Zellstoffwechsel, der sie zu CO_2 und Zellmaterial umwandelt. Mit der Nutzung organischer Verbindungen - also auch von Kontaminanten - als Wachstumssubstrat verfolgen Mikroorganismen drei Hauptziele (Abb.1-1). Dies sind die Gewinnung von Stoffwechselenergie, die Bereitstellung von Reduktionskraft und die Assimilation von Kohlenstoff für die Biosynthese von Zellsubstanz.

Zur Gewinnung von Energie, z.B. in Form der Verbindung Adenosintriphosphat (ATP) oder eines Membranpotentials werden die Verbindungen oxidativ abgebaut. Der mögliche Energiegewinn für die Mikroorganismen steigt mit dem Oxidationsgrad der Produkte. Demzufolge ist der größte Energiegewinn dann möglich, wenn eine Umsetzung organischer Verbindungen zu CO_2 , als der oxidiertesten Kohlenstoffverbindung, erfolgt. Der kleinere Teil der dem Substrat innewohnenden Energie kann durch den Mechanismus der Substratkettenphosphorylierung in Form von ATP konserviert werden.

Eine weitere Funktion der Substratoxidation ist die Bereitstellung von Reduktionskraft (Elektronen), die z.B. in Form reduzierter Pyridinnukleotide [$\text{NAD(P)H} + \text{H}^+$] oder Flavine [FADH_2] anfällt. Diese Reduktionskraft erzeugt den Hauptteil der für die Lebensprozesse notwendigen Energie. Die Bildung von ATP und eines Membranpotentials erfolgt dabei unter Sauerstoffverbrauch über den Mechanismus der Elektronentransportphosphorylierung an der Atmungskette. Darüber hinaus wird die Reduktionskraft für den Aufbau von Zellsubstanz verwendet (Abb. 1-1).

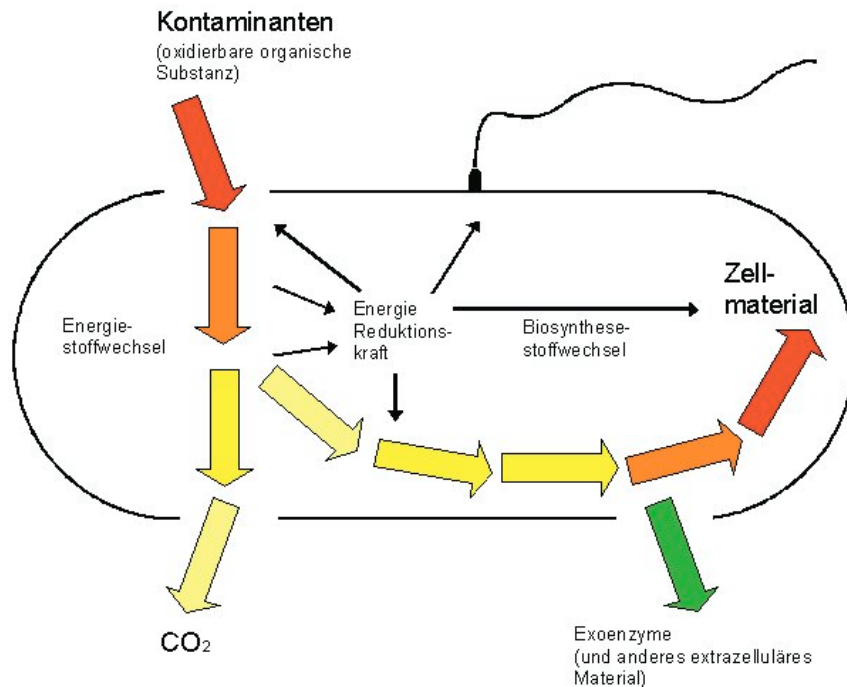


Abb.1-1. Vereinfachte Darstellung der Nutzung von Kontaminanten als Substrat für aerobe Mikroorganismen. Die bei der stufenweisen Oxidation der Kontaminanten in Form von Adenosintri-phosphat (ATP) oder eines Membranpotentials anfallende Energie wird hauptsächlich zur Biosynthese von Zellmaterial genutzt. Ein kleinerer Anteil wird für den Stofftransport über die Zellmembran, für Geißelbewegung und die Biosynthese und Exkretion von Exoenzymen beansprucht.

Ein Teil der bei der Oxidation organischer Verbindungen entstehenden Zwischenprodukte (Intermediäre) wird von Mikroorganismen als *Kohlenstoffquelle* zum Aufbau der notwendigen Zellbestandteile genutzt und findet sich demzufolge in der synthetisierten Zellmasse wieder (Abb. 1-1). Dabei bleibt die chemische Struktur der Kontaminanten nicht erhalten, denn die Mikroorganismen haben ein Interesse daran, ein Maximum an Energie zu gewinnen und dabei die toxischen Verbindungen in ungiftige Verbindungen zu überführen, damit es zu keiner Hemmung des Zellstoffwechsels kommt. Der Kohlenstoff der organischen Substanz wird deshalb von den Mikroorganismen zu CO₂ totaloxidiert oder nach Umbau in Zellmaterial mit der Durchschnittsformel CH_2O assimiliert. Da bakterielle Zellmasse biologisch leicht zu CO₂ abbaubar ist, wird also letztlich der gesamte Kohlenstoff der organischen Substanz zu CO₂ mineralisiert.

Der *Sauerstoffbedarf* der aeroben Mikroorganismen hat seine Ursache in der Art der Energiegewinnung im Zuge des als Elektronentransport- oder Atmungskettenphosphorylierung bezeichneten Prozesses. Dabei werden Reduktionsäquivalente an der Atmungskette oxidiert und die entstehenden Elektronen auf Sauerstoff als Endakzeptor übertragen. Der Elektronentransport in der Atmungskette ist mit einem Export von Protonen (H⁺-Ionen) aus dem Innern der Bakterien nach außen gekoppelt. Der Rückstrom der Protonen ins Zellinnere über das Membranenzym ATP-Synthase ist mit der Biosynthese von ATP verknüpft. Ein Bedürfnis für Sauerstoff kann sich auch dann ergeben, wenn bestimmte Stoffwechselschritte O₂-abhängig sind, wie dies beispiels-

weise bei den Mono- oder Dioxygenasereaktionen des mikrobiellen Abbaus von Aromaten (Abb. 3-3) oder Alkanen (Abb. 3.2-1) der Fall ist.

Wenn am Ende einer Atmungskette die Elektronen anstelle auf Sauerstoff auf andere Verbindungen übertragen werden, spricht man von *anaerober Atmung*. Das bekannteste Beispiel ist die *Denitrifikation*, wobei durch sukzessiven Elektronenübertrag auf Nitrat schließlich N₂-Gas entsteht. Nitrat und seine Reduktionsprodukte werden also zu N₂ veratmet. Die mikrobielle Denitrifikation kann demzufolge zur Entfernung von Nitrat aus Umweltkompartimenten angewendet werden. Die beim anaeroben Kontaminantenabbau auftretende Veratmung von Sulfat (Na₂SO₄) zu elementarem Schwefel (S°) oder Schwefelwasserstoff (H₂S) wird auch als Desulfurikation bezeichnet und muss verfahrenstechnisch berücksichtigt werden.

Einige Mikroorganismen sind zur Veratmung organischer Verbindungen befähigt. Das bekannteste Beispiel ist die *Fumaratatmung* bei der Fumarat zu Succinat reduziert wird. In jüngster Zeit ist die *Chlorethenatmung* durch Bakterien vom Typ des *Dehalospirillum multivorans* oder *Dehalobacter restrictus* gefunden worden, wobei Chlorethene mit hohem Chlorierungsgrad wie PCE oder TCE zu den niedriger chlorierten Chlorethenen TCE oder cis-DCE reaktiv dechloriert werden.

Anaerobe Mikroorganismen mit einem *Gärungsstoffwechsel* bauen Kontaminanten im Prinzip wie Aerobier ab. Ein Unterschied besteht darin, dass die bei der Substratoxidation frei werdenden Reduktionsäquivalente nicht wie bei Aerobiern auf Sauerstoff, sondern stattdessen auf Zwischenprodukte des Kontaminantenabbaus übertragen werden. Die dabei in erheblichem Umfang entstehenden Gärungsendprodukte werden von den Bakterien in die Umgebung ausgeschieden. Sie enthalten noch genügend Energie, um von aeroben Mikroorganismen als Substrat genutzt zu werden.

Die Nutzung von Kontaminanten für die Ernährung von Mikroorganismen lässt sich u.U. steigern, wenn man dafür sorgt, dass andere für die Ernährung nutzbare Verbindungen möglichst abwesend sind. Unter solchen Bedingungen kommen selektiv solche Mikroorganismen zur Entwicklung, die die Kontaminanten als Wachstumssubstrat zu nutzen vermögen. Die *Etablierung selektiver Bedingungen* ist bei der praktischen Durchführung von Sanierungen allerdings nicht immer ganz einfach.

Beim aeroben Abbau von Kontaminanten mit Mikroorganismen muss natürlich eine ausreichende *Sauerstoffversorgung* sichergestellt sein. Beim anaeroben Abbau von Kontaminanten muss demgegenüber für strikten *Sauerstoffausschluss* gesorgt werden. Bei der Behandlung von Wässern sind beide Bedingungen technisch leicht realisierbar. Bei der Behandlung von Boden oder der biotechnischen Abluftreinigung können Sauerstoffversorgung oder Sauerstoffausschluss u.U. technisch schwer realisierbar sein.

Mikroorganismen benötigen für die Ernährung auch eine Stickstoffquelle, und es müssen eine Reihe von Mineralien und Spurenelementen in ausreichender Menge vorhanden sein. Je nach Art und Standort einer Kontamination kann es deshalb sinnvoll sein, die abbauende Aktivität

einer Mikroorganismenpopulation durch Etablierung geeigneter *Nährstoffbedingungen* (Düngung) zu verbessern.

Darüber hinaus reagieren Mikroorganismen sehr empfindlich auf ungeeignete *physikalisch-chemische Bedingungen*. Deshalb müssen bei mikrobiologischen Sanierungsvorhaben Temperatur, pH-Wert und Wassergehalt im Boden so eingestellt und reguliert werden, dass optimale Abbauaktivitäten erzielt werden können.

Unter bestimmten Bedingungen sind die *Kontaminanten* selbst für die sie abbauenden Mikroorganismen toxisch. Dies kann geschehen, wenn Kontaminanten in sehr hoher Konzentration vorliegen, oder bereits bei sehr geringer Konzentration eine hohe *Toxizität* aufweisen. Es müssen dann geeignete Maßnahmen, wie z.B. Verdünnung, ergriffen werden.

Der mikrobielle Abbau von Kontaminanten vollzieht sich überwiegend nach den Regeln einer wässrigen Chemie und wird deshalb von der *Wasserlöslichkeit* bestimmt. Hydrophobe Stoffe oder geringe *Wasseraktivitäten* können abbauhemmend wirken. Auch geringe *Bioverfügbarkeit* - als Folge geringer Wasserlöslichkeit oder *Adsorption* an mineralische und organische Bodenbestandteile - können dem mikrobiellen Kontaminantenabbau entgegenstehen.

Die vorliegende Darstellung fasst die mikrobiologischen Grundlagen, Strategien, hauptsächlichen Ergebnisse und Erfahrungen des Entwicklungsvorhabens am Standort Eppelheim zusammen.

2. Konzeption und Realisierung des Entwicklungsvorhabens

2.1 Die Altlast Eppelheim

Die nahe Heidelberg gelegene Altlast Eppelheim ist ein aufgeschüttetes ehemaliges Kiesgrubengelände (von Reis 1993, Meyer et al. 1997). Die flächenmäßige Ausdehnung der Altlast beträgt ca. 49 ha, diejenige des ausgewählten Bearbeitungsgebietes des Modellstandortes Eppelheim beträgt ca. 0,7 ha. Das rekultivierte Gelände wird heute größtenteils landwirtschaftlich genutzt. Der Beginn des Kiesabbaus reicht in den Anfängen zurück bis vor den 2. Weltkrieg. Der Abbau wurde meist bis ca. 10 m und örtlich bis ca. 15 m Tiefe in den Bereich des obersten Grundwasserleiters geführt. Mit der Wiederverfüllung wurde in einzelnen Gruben bereits in den fünfziger Jahren begonnen. Als Aufschüttungsmaterial wurde hauptsächlich Bauschutt und Erdaushub verwendet. Einige Gruben wurden zeitweise als Hausmüllkippen genutzt. Im Zeitraum 1950 bis 1970 wurden in verschiedenen Bereichen Produktionsrückstände chemischer Betriebe verkippt.

Das Gelände der aufgeschütteten Kiesgrube liegt zum Teil in der Schutzzone III A des Wasserwerks Plankstadt und zum Teil in der Schutzzone III B der Wasserwerke Plankstadt und Eppelheim. Außerdem wird das Gelände vom weiteren Einzugsgebiet des Wasserwerks Rheinau, der Rhein-Neckar-AG erfasst.

Im Grundwasserabstrom nordwestlich des Kiesgrubengeländes auf der Gemarkung der Gemeinde Eppelheim wurden 1980 anfangs erhöhte Konzentrationen leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) festgestellt. Wegen hoher Nitratkonzentrationen im Grundwasser und wegen der Belastung mit LCKW musste das Wasserwerk Plankstadt stillgelegt werden.

Seit 1981 durchgeführte erste behördliche Nachforschungen hatten das Ziel, die verschiedenen Verkipfungsbereiche zu lokalisieren. Es wurde eine Studie zur Gefährdungsabschätzung des Schutzgutes Grundwasser durchgeführt. Dabei ergaben unterstromig gelegene Messstellen teilweise erhebliche Belastungen an LCKW. Der genaue Schadensherd konnte jedoch nicht ermittelt werden.

2.2 Modellstandortkonzeption und Sanierungsziele

Im Januar 1989 wurde der Altablagerungsstandort Eppelheim in die Liste der Modellstandorte der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg aufgenommen. Die Modellstandortkonzeption des Landes Baden-Württemberg zielt darauf ab, an ausgewählten Standorten Erfahrungen zu gewinnen, die es ermöglichen, die Altlastenbearbeitung gezielter, effektiver und wirtschaftlicher zu gestalten. Dabei werden am Markt bekannte Techniken und Geräte für die Erkundung und Sanierung von Altlasten oder deren Überwachung erprobt und verglichen, um deren Effektivität unter bestimmten Standortbedingungen oder deren Kombinationsmöglichkeiten zu ermitteln. Außerdem werden auch neue Verfahren und Techniken zur Anwendungsreife weiter entwickelt (Mitteilung der Landesregierung, 1988). Die gewonnenen Erfahrungen sollen in geeigneter Weise möglichst zeitnah allen fachlich Interessierten, insbesondere den Behörden, den Sanierungsträgern und den zu beteiligenden Ingenieurbüros, zur Verfügung gestellt werden.

Das Vorhaben am *Modellstandort Eppelheim* mit dem Titel *„Entwicklung biologischer Verfahren zur Sanierung LCKW-kontaminierter Böden einschließlich der dabei entstehenden Abluft und Abwässer (On-site-Verfahren) sowie LCKW-kontaminierter Grundwässer und Bodenluft unter Anwendung von Biofiltern“* wurde aus Mitteln des kommunalen Altlastenfonds des Landes Baden-Württemberg gefördert. Es wurde im Auftrag des Ministeriums für Umwelt von der Landesanstalt für Umweltschutz abgewickelt.

Der *Generalauftragnehmer und Koordinator* des Gesamtvorhabens war das Ingenieurbüro R. W. Ashauer und Partner GmbH, Kerpen. Das Ziel des Entwicklungsvorhabens am Modellstandort Eppelheim bestand darin, mikrobiologische On-site- und In-situ-Verfahren zur Sanierung von mit LCKW-kontaminierten Böden, Wasser und Luft zu entwickeln und in großtechnischem Maßstab

zu prüfen. Eine der Hauptaufgaben der beauftragten *Firma* (Umweltschutz Nord GmbH, Ganderkesee) war dabei die Entwicklung von umweltverträglichen und beim späteren Einsatz in LCKW-Schadensfällen kostengünstigen mikrobiologischen Verfahren, die für Standorte mit inhomogener Verteilung und heterogener Zusammensetzung der Kontaminanten geeignet sind. Die Verfahren sollten auf einen vollständigen Abbau der LCKW und BTX-Aromaten abzielen. Sie sollten darüber hinaus möglichst auch andere am Standort im Rahmen der Erkundung festgestellten Co-Kontaminanten eliminieren. Die Verfahren sollten eine Akkumulation von Intermediären des mikrobiologischen Kontaminantenabbaus weitestgehend ausschließen. Deshalb wurde der mineralisierende Abbau der Kontaminanten zu Chlorid, CO₂ und Methan angestrebt.

Die *Sanierungsziele* waren folgendermaßen festgelegt:

- Für die *Boden- und Wasseraufbereitung* beim In-situ- und On-site-Verfahren soll ein biologischer Abbau der Kontaminanten um mindestens eine Zehnerpotenz der Anfangskonzentration, besser jedoch bis unter die Nachweisgrenze erzielt werden.
- Bei der *Abluft* sollten mindestens die Grenzwerte der TA-Luft erreicht werden.
- Darüber hinaus sollten im Sinne einer *Ökobilanz* Rohstoffverbrauch, Energieverbrauch, Erzeugung von Rest- und Schadstoffen und Deponieraumbedarf berücksichtigt werden.
- Die Verfahren wurden darüber hinaus anhand der *Bilanzierung sämtlicher Masse- und Kontaminantenströme, der Verfahrensabläufe* sowie der *Stoff Ein- und Ausgänge* beurteilt. Das Instrument der Bilanzierung hat sich als außerordentlich geeignet erwiesen, da es unbekannte Eliminierungspfade identifiziert bzw. deren Abwesenheit nachweist.
- Ein weiteres wichtiges Instrument bestand in der Ermittlung der *Umwandlungsbilanzen* der Kontaminanten und der Aufklärung der den angewendeten Verfahren zugrunde liegenden *mikrobiologischen Stoffwechselwege*.
- Dazu wurden in Laborexperimenten Radiokohlenstoff (¹⁴C)-markierte Kontaminanten eingesetzt.

Das Bioberater-Gremium hatte die folgende *Anforderungsliste* für die am Standort Eppelheim einzusetzenden mikrobiologischen Sanierungsverfahren erstellt (Meyer 1993):

1. LCKW sind als die charakteristischen - und damit Hauptkontaminanten - am Standort Eppelheim anzusehen.
2. Die Sanierungsverfahren sollten darüber hinaus aber ebenfalls auf den Abbau der Co-Kontaminanten (BTX-Aromaten) abzielen.
3. Die Kontaminanten am Standort Eppelheim kamen in vergleichsweise geringer Konzentration vor und waren inselartig inhomogen verteilt. Deshalb sollten die anzuwendenden Sanierungsverfahren nicht zu einem Transport der Kontaminanten in den Unterboden führen. Damit war die Anwendung üblicher In-situ-Verfahren ausgeschlossen.

4. Es musste sichergestellt sein, dass Kontaminanten und Co-Kontaminanten biologisch eliminiert werden.
5. Der Typ von Kontaminanten (Chlorethene, Dichlormethan und BTX-Aromaten) verlangte solche mikrobiellen Sanierungsverfahren, die anaerobe und aerobe Prozesse kombinierten.
6. Die einzusetzenden Verfahren sollten eine mikrobiologische Behandlung der Kontaminanten in allen drei Kompartimenten, also Boden, Wasser und Luft, in integrativer Vorgehensweise leisten.
7. Die für die biologische Sanierung eingesetzten Verfahren sollten sich die lokalen Gegebenheiten weitestgehend zu Nutze machen.
8. Die Sanierung musste so angelegt sein, dass eine Schädigung der Umwelt ausgeschlossen ist.
9. Die Ziele für die biologische Sanierung am Standort Eppelheim wurden wie folgt festgesetzt:
 - In **Boden und Wasser** soll die Konzentration aller Kontaminanten und Co-Kontaminanten reduziert werden.
 - Dabei soll eine Reduktion um mindestens den Faktor 10-100 erreicht werden.
 - Im **Wasser** sollen die Kontaminantenkonzentrationen auf mindestens 5 mg/l reduziert werden (Richtwerte des Landes Baden-Württemberg).
 - Die für die **Luft** zu erreichenden Grenzwerte sind diejenigen, die in der Technischen Anleitung (TA) Luft festgesetzt sind.
10. Am Ende des Entwicklungsvorhabens war eine Bilanzierung vorzulegen. Diese sollte Art und Konzentration der Kontaminanten zu Beginn und am Ende der Sanierung enthalten.
11. Die mit der biologischen Sanierung befassten Firmen sollten alle sechs Monate über Ergebnisse und Stand der Arbeit in Form schriftlicher Berichte Mitteilung machen.
12. Die beauftragten Firmen sollten darüber hinaus in Bioberater-Sitzungen mündlich Stellung nehmen.

2.3 Organisation

Das Entwicklungsvorhaben wurde von der *Landesanstalt für Umweltschutz* abgewickelt, die im Auftrage des *Umweltministeriums Baden-Württemberg* tätig war (Abb. 2.3-1).

2.4 Durchgeführte Untersuchungen

Im Rahmen der Erkundung des Kiesgrubengeländes (Untersuchungsgut) wurden in drei Bearbeitungskomplexen weitreichende Untersuchungen, unter anderem Rammkern- oder Schlitzkernsondierungen zur Untersuchung des Untergrundes und der Bodenbelastung, Pumpversuche zur Erfassung der Grundwasserbelastung, geophysikalische Messungen und multitemporale

Luftbildauswertungen vorgenommen, um flächendeckend die Kontamination des Untergrundes festzustellen und einzugrenzen.

Parallel zu den Ermittlungen der Schadstoffbelastung im Untergrund, wurde das Grundwassermessstellennetz erweitert. Hier wurden in kontinuierlichen Abständen an den ausgebauten Pegeln die Belastung des Grundwassers kontrolliert.

2.4.1 Bestandsaufnahme, Bürgerbefragung, Luftbildauswertung

Im ersten Schritt der Erkundungsmaßnahme wurde die Geländehistorie zurückverfolgt. Dazu erfolgten Bestandsaufnahmen der vorliegenden Akten bzw. Berichte, sowie Bürgerbefragungen, um Aufschluss über die Auffüllungsbereiche sowie Auffüllungsmaterialien und Inhaltsstoffe zu erhalten.

Des Weiteren wurden multitemporale Luftbildauswertungen vorgenommen. Die stereoskopische Auswertung von Luftbildern aus der Zeit zwischen 1933 - 1984 hatte das Ziel, die Ausdehnung der Kiesgruben und damit mögliche Verfüllungsgebiete, Verfüllungsmächtigkeiten und ggf. Auffüllungsmaterialien zu bestimmen.

Diese Maßnahmen ermöglichten erste Lagebestimmungen und Aussagen zur Art der Ablagerung. Mit Hilfe der multitemporalen Luftbildauswertung konnten die Kiesabbau- bzw. Verfüllungsbereiche eingegrenzt und in ihrer zeitlichen Ausdehnung zugeordnet werden. Als Hauptbereich der Industriemüllverkippen konnte danach der *Eppelheimer Wald* identifiziert werden.

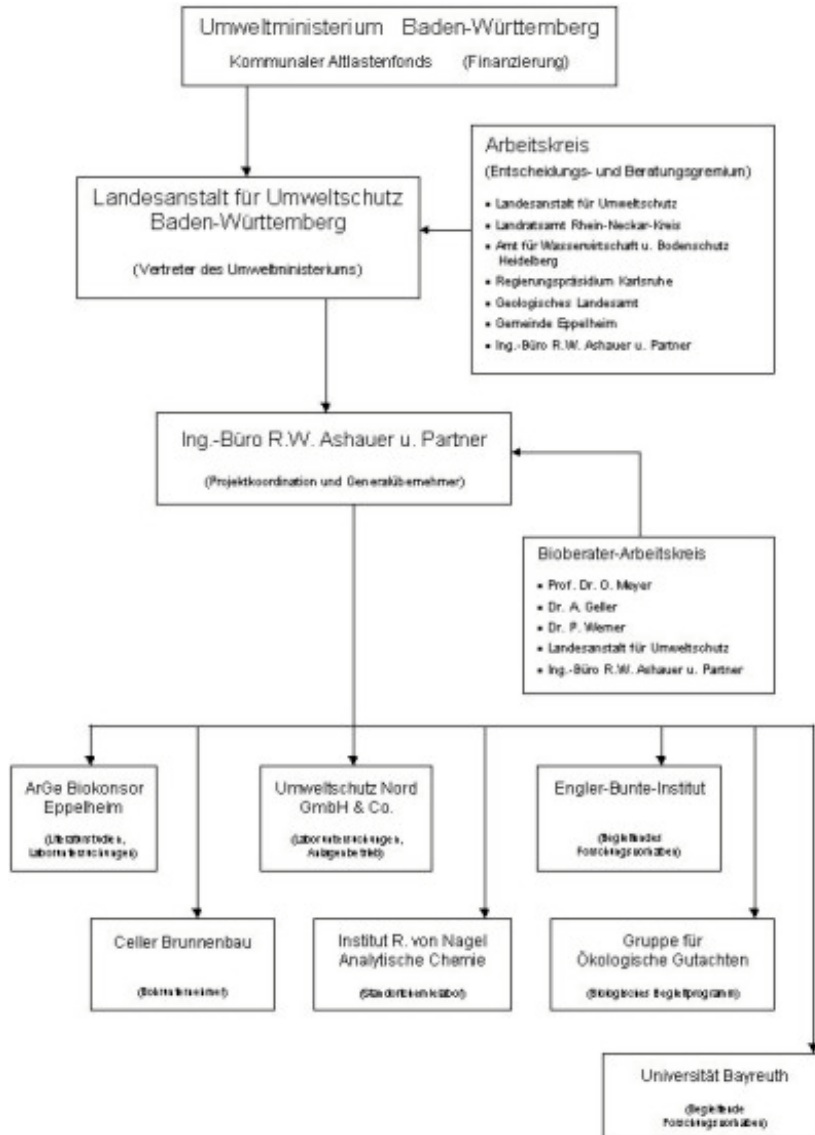


Abb. 2.3-1. Organigramm Modellstandort Eppelheim

2.4.2 Geophysikalische Untersuchungen

Im zweiten Bearbeitungskomplex wurden geophysikalische Messungen im Untersuchungsgebiet durchgeführt. Mit Hilfe dieser Methoden konnten Anomalien im Untergrund ermittelt werden, die Aufschluss über die Untergrundbeschaffenheit gaben. Es wurden dabei geomagnetische Messungen, refraktionsseismische Messungen und geoelektrische Sondierungen angewendet.

Im Eppelheimer Wald wurde eine hohe Schwankung in der magnetischen Intensität festgestellt. Dies deutete auf das Vorkommen metallischer Gegenstände im Untergrund hin. Der Verdacht,

dass in diesem Bereich ggf. auch Fassreste zu erwarten waren, wurde im Rahmen der vorgenommenen Rammkernsondierungen in einem Fall bestätigt.

2.4.3 Rammkern-/Schlitzkernsondierungen

Auf Grundlage der Ergebnisse aus den Kapiteln 2.4.1 und 2.4.2 wurden über 600 Rammkern-/Schlitzkernsondierungen (über 5000 laufende m) durchgeführt, um hiermit den Kontaminationsschwerpunkt im Altlastbereich zu erfassen. Die Beprobung zur begleitenden chemischen Analytik erfolgte auf Grundlage der organoleptischen Bewertung des Bohrguts.

Die Sondierprofile zeigten, dass die durchschnittliche Aufschüttungsmächtigkeit der Gruben zwischen 6 - 7 m und 10 - 11 m schwankte. Weiterhin wurde deutlich, dass als Auffüllungsmaterial mengenmäßig Bauschutt und Erdaushub dominierten. Zusätzlich konnten besonders im Eppelheimer Wald größere Mengen an Hausmüll festgestellt werden, wobei bereichsweise die Auffüllung noch in den bei ca. 10 m und Geländeoberkante (GOK) anstehenden Grundwasserspiegel reichte. Maximale Schadstoffbelastung wurde in 7 - 9 m Tiefe, vereinzelt auch bis in den Aquifer hineinreichend, festgestellt (Abb. 4.3-4).

Bei den vorliegenden Kontaminationen handelte es sich überwiegend um LCKW [Tetrachlorenchen (PCE), Trichlorethen (TCE), Dichlormethan (DCM)] und BTX [Benzol, Toluol und die drei Xylolisomeren] (Abb. 3-2). Die chemische Analytik der Bodenproben ergab im Hauptkontaminationsbereich maximale LCKW-Konzentration in Höhe von 70 mg/kg und maximale BTX-Konzentration von 4081 mg/kg. Die Grundwasseranalysen zeigten dagegen durchweg Belastungen alleine als LCKW-Kontaminationen in der Größenordnung von 50 - 300 µg Summe LCKW/l.

2.5 Entwicklungsvorhaben

Der Standort Eppelheim wurde von der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg als *Modellstandort* ausgewählt, um hier erstmalig *mikrobiologische Verfahren* zum Abbau von LCKW zu entwickeln. Als Versuchsanlagenstandort wurden die nach den Ergebnissen der Erkundungsmaßnahme am höchsten belasteten Bereiche im *Eppelheimer Wald* ausgewählt.

Die Verfahren zum Betrieb einer derartigen *Pilotanlage* wurden zunächst im Labormaßstab etabliert und dann in die Pilotanlage für die praktische Anwendung umgesetzt. Ziel des Projektes war die Etablierung des mikrobiologischen Abbaus in allen drei Kompartimenten Boden, Wasser und Luft. Dabei sollte möglichst eine Mineralisierung zu Kohlendioxid (CO₂) und Methan (CH₄) erreicht werden. Die praktische Ausführung des Vorhabens übernahmen *Spezialfirmen* auf dem Gebiet der mikrobiologischen Bodensanierung.

Beim Modellstandort Eppelheim-Vorhaben handelte es sich um ein *Entwicklungsvorhaben*. Der aktuelle Stand der Forschung sollte in die praktische Anwendung umgesetzt werden.

Ziel des Entwicklungsvorhabens war es demnach, die wissenschaftlichen Erkenntnisse rasch in die *Praxis* umzusetzen und die zu entwickelnden Verfahren in die großtechnische *Anwendungsreife* zu überführen.

Zur Entwicklung der vor Ort geplanten Verfahren wurde zunächst an Hand von *Literaturstudien* der Stand der Wissenschaft aufgearbeitet und anschließend in umfangreichen *Laborversuchen* die örtlichen Begebenheiten in der Versuchsanlage simuliert. Anhand der Ergebnisse der Laborversuche und der damit ermöglichten Optimierung der Verfahren erfolgte die Anpassung der Pilotanlage an die für die Praxis erforderlichen Bedingungen. Diese *Voruntersuchungen* wurden von zwei Auftragnehmern vorgenommen (Abb. 2.3.-1). Umfangreiche Literaturstudien und die Entwicklung des In-situ-Verfahrens im Labormaßstab wurde von der Arbeitsgemeinschaft Bio-konsor-Eppelheim, bestehend aus den Firmen Nederlandse Organisatie Voor Toegepast-Naturwetenschappelijk Onderzoek (TNO) und der Firma Heidemij, Reststoffdiensten BV (HRD) durchgeführt. Das On-site-Verfahrens-Konzept im Labormaßstab wurde von der Firma Umweltschutz Nord (USN) entwickelt. Die Laboruntersuchungen beschäftigten sich dabei unter anderem ausführlich mit den erforderlichen Abbaubedingungen, sowie der Einstellung optimaler Lebensbedingungen für die Bodenmikroorganismen. Die *Versuchsanlagen vor Ort* wurden von der Firma USN aufgebaut und betrieben.

Zur Durchführung des Entwicklungsvorhabens wurden zwei unterschiedliche biotechnologische Konzepte ausgewählt. Die darin beschriebenen Verfahren erfüllten sowohl die wissenschaftlichen und auf dem aktuellen Stand der Forschung und Entwicklung befindlichen, als auch die verfahrenstechnischen und Anwender-bezogenen Anforderungen.

Bei den vorgesehenen Standorten im Hauptkontaminationsbereich handelt es sich um mit Kleingehölzen rekultivierte Flächen der Gemeinde Eppelheim, sowie einen durch dieses Gelände führenden Wirtschaftsweg.

Die beiden *Verfahrenskonzepte* unterscheiden sich dahingehend, dass es sich bei der ersten Variante um ein **On-site-Verfahren** und bei der zweiten Variante um eine Reihe verschiedener **In-situ-Verfahren** handelt. Beim On-site-Verfahren wird das kontaminierte Material ausgehoben und vor Ort in den entsprechenden Anlagen behandelt. Beim In-situ-Verfahren verbleibt das schadstoffbelastete Material an Ort und Stelle und wird im vorliegenden Zustand behandelt. Die Behandlung des Bodens, der Luft und des Wassers erfolgte nach einem zusammenhängenden Verfahrensaufbau.

3. Allgemeine Mikrobiologie der Eppelheim-Kontaminanten

Die Einzelverbindungen der am Standort Eppelheim vorliegenden LCKW/BTX-Mischkontamination sind in Abb. 3-1 und 3-2 dargestellt.

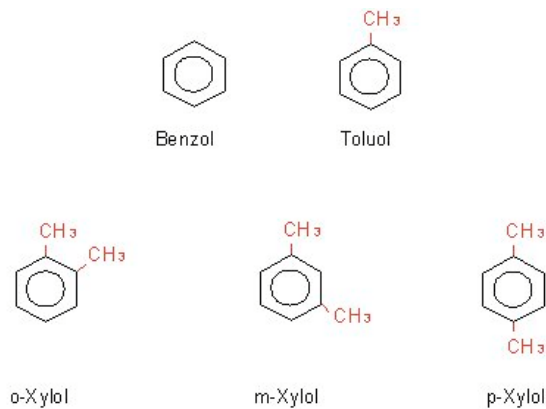


Abb. 3-1. Chemische Strukturen der BTX-Aromaten am Standort Eppelheim. Es treten vorrangig die dargestellten monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe auf.

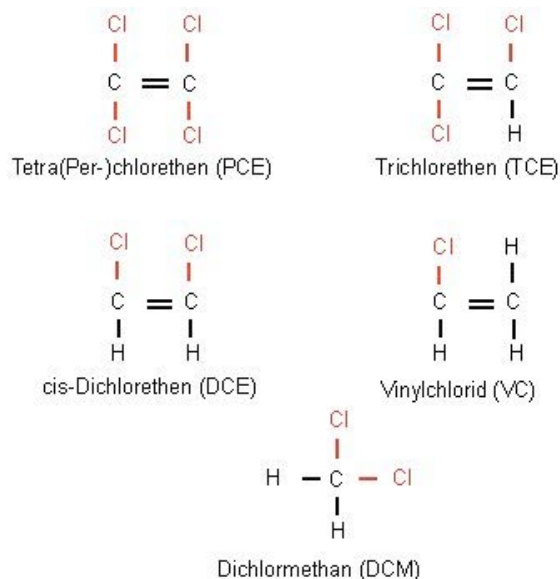


Abb. 3-2. Chemische Strukturen der LCKW am Standort Eppelheim. Es treten vorrangig die dargestellten Chlorethene und Dichlormethan auf.

3.1 BTX-Aromaten

3.1.1 Bedeutung

Am Standort Eppelheim sind die monocyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol und die drei Xyloisomere deponiert worden (Abb. 3-1). Für diese summarisch als BTX-Aromaten bezeichnete Kontaminantenklasse ist der mikrobielle Abbau unter aeroben Bedingungen durch Reinkulturen nachgewiesen (Abb. 3-3). Generell zählen die BTX-Aromaten zu den biologisch recht gut abbaubaren Substanzen, vorausgesetzt es herrschen aerobe Bedingungen vor.

Aufgrund Ihrer *Molekülgröße* (Tab. 3.1-1) weisen die BTX-Aromaten eine relativ gute *Wasserlöslichkeit* auf. Sie können deshalb in das Sickerwasser bzw. Grundwasser diffundieren und werden in gelöstem Zustand mit dem Grundwasserstrom transportiert.

Die Löslichkeit in Wasser ist von Benzol am größten und von Xylole am geringsten, generell gilt für die Löslichkeiten:

Benzol > Toluol > Ethylbenzol > Xylole.

Demzufolge wird Benzol prinzipiell am besten transportiert und am wenigsten durch *Adsorption* im Untergrund retardiert.

Wegen ihrer relativ großen *Flüchtigkeit* (Tab. 3.1-1) können sich die BTX-Aromaten in der Gasphase der ungesättigten Zone über das Porenvolumen ausbreiten. Dabei kommt es zu einer Vermischung mit Bodenluft und zum Übertritt in die Atmosphäre, aber auch zur Lösung im Grundwasser.

Die *Adsorption* an Bodenbestandteile nimmt in folgender Reihenfolge ab:

Xylole > Ethylbenzol > Toluol > Benzol

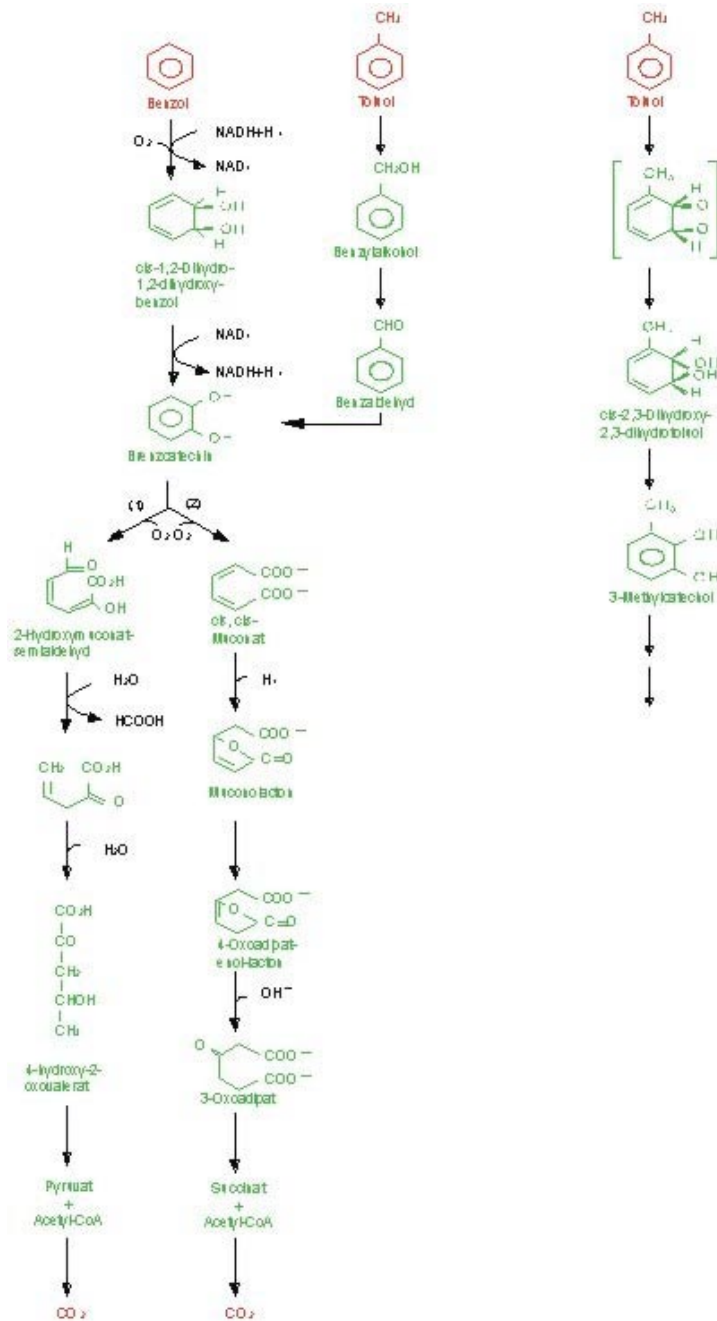


Abb. 3-3. Prinzipielle Stoffwechselwege für den aeroben mikrobiellen Abbau der BTX-Aromaten in Mikroorganismen. Die Ringspaltung des Brenzcatechins kann in meta (1)- oder ortho (2)-Stellung erfolgen. Das letztlich entstehende Acetyl-CoA wird im Tricarbonsäurecyclus zu CO_2 oxidiert. Für Toluol existieren auch alternative Abbauewege.

Tab. 3.1-1. Einige Eigenschaften der BTEX-Aromaten (Dechema 1989)

Verbindung	Molekulargewicht (g/Mol)	Siedepunkt (°C)	Dampfdruck bei 20°C (mbar)	Dichte (g/ml)	Löslichkeit in Wasser bei 20°C (mg/l)	Toxizität (Tier) LD50 (oral, mg/kg)
Benzol	78,1	80	100	0,88	1770	4900-6000
Toluol	92,2	110,8	29	0,87	530	5000
Ethylbenzol	106,2	136,2	7	0,87	200	3500
Xylole	106,2	135	5-7	0,86	175	4300

3.1.2 Toxikologie

Alle BTX-Aromaten sind flüchtig und relativ lipophil (Tab. 3-1). Benzol wird hauptsächlich über die Atemwege aufgenommen, und es ist aufgrund seines Gefährdungspotential als kein MAK-Wert festgelegt worden. Benzol hemmt die Bildung der Blutkörperchen bei wiederholter, bei längerfristiger und unter Umständen bei einmaliger starker Einwirkung. Es wirkt stark karzinogen und kann zu Leukämie führen (Landesanstalt für Umweltschutz 1991). Toluol und die Xylole haben keine blutschädigenden Wirkungen. Als Einzelstoffe, ohne Verunreinigung mit Lösemiteln 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. Für Mikroorganismen liegen die toxischen Schwellenkonzentrationen für Benzol bei 100-200 mg/l, für Toluol bei 30-200 mg/l und für die Xylole bei etwa 200 mg/l (Landesanstalt für Umweltschutz 1991).

3.1.3 Der mikrobielle Abbau von BTX-Aromaten

Unter Sanierungsbedingungen ist wegen der notwendigen hohen Abbaugeschwindigkeiten nur der aerobe Aromatenabbau von Interesse. Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass Aromaten auch in Abwesenheit von Sauerstoff angegriffen und abgebaut werden können (siehe die zusammenfassende Darstellung von Schink et al. 1992). Aufgrund ihrer Molekülgröße sind die BTX-Aromaten, z.B. im Vergleich zu den polycyclischen Kohlenwasserstoffen, relativ gut wasserlöslich und dadurch im Prinzip gut mikrobiell abbaubar. Mit der Einführung von Alkylgruppen nimmt jedoch die Löslichkeit ab (Tab. 3-1) - mit entsprechender Verschlechterung der Abbaubarkeit. Für alle BTX-Verbindungen sind eine Reihe von Bakterien bekannt, die diese Verbindungen als alleinige Quelle von Kohlenstoff und Energie nutzen können und sie dabei vollständig zu CO₂ oxidieren. Unter aeroben Bedingungen ist der Abbau der BTX-Aromaten durch die Aktivitäten verschiedener Oxygenasen charakterisiert. Die Mono-oxygenasen führen ein Sauerstoffatom in den Ring ein und die Dioxygenasen führen zwei Sauerstoffatome in den Ring ein.

Die mit der Einführung von Sauerstoff verknüpfte Hydroxylierung zu Brenzkatechin leitet die Spaltung des aromatischen Ringes ein (Abb.3-3).

3.2 Chlorethene und Dichlormethan

3.2.1 Bedeutung

Bei den am Standort Eppelheim deponierten leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) handelt es sich insbesondere um Tetrachlorethen (PCE), Trichlorethen (TCE) und deren Dechlorierungsprodukte cis-Dichlorethen (cis-DCE) und Vinylchlorid (VC). Außerdem tritt in geringem Umfang Dichlormethan (DCM) auf. Die chemischen Strukturen der Eppelheim LCKW sind in Abb. 3-2 dargestellt. LCKW besitzen hervorragende Eigenschaften als Lösungsmittel für organische Stoffe, insbesondere Fette, Öle, Wachse, Harze, Celluloseacetat, Gummi und sind als Lösungs- und Extraktionsmittel in verschiedenen Bereichen eingesetzt worden. LCKW stellen ein hohes Belastungsrisiko für die Umweltkompartimente Wasser, Boden und Luft dar. Wegen der Flüchtigkeit der meisten LCKW (Tab. 3.2-1) tritt immer ein erheblicher Teil in die Atmosphäre über.

Tab. 3.2-1. Einige Eigenschaften der LCKW (Dechema 1989)

Verbindung	Molekulargewicht (g/Mol)	Siedepunkt (°C)	Dampfdruck bei 20°C (mbar)	Dichte (g/ml)	Löslichkeit in Wasser bei 20°C (mg/l)	Toxizität (Tier) LD50 (oral, mg/kg)
PCE	165,8	121	19,14	1,62	150	2600-5000
TCE	131,4	87	78	1,47	1100	4900-5900
cis-DCE	96,6	60	200	1,28	600	1260
trans-DCE	96,9	48	320	1,26	800	1260
DCM	84,9	40	470	1,33	20.000	160-2000
VC	62,5	-13,4	3400	2,16	1,1	500

3.2.2 Verhalten in Grundwasser und Boden und Toxikologie

LCKW werden biologisch nur schwer angegriffen. Beispielsweise kann die *Dechlorierung* von PCE nur unter anaeroben Bedingungen eingeleitet werden. Kontaminationen von LCKW im

Untergrund stellen deshalb immer ein besonderes Gefährdungspotential dar. Wegen des geringen Abbaus der LCKW und ihrer vergleichsweise guten Löslichkeit in Wasser besteht immer die Gefahr eines weiträumigen Transportes. Die große *Flüchtigkeit* erleichtert darüber hinaus einen Transport im Porenvolumen der ungesättigten Zone. Die LCKW weisen eine *höhere Dichte als Wasser* auf und können deshalb den Untergrund in vertikaler Richtung bis zur Grundwasser-sole durchdringen. In Abhängigkeit von der Durchlässigkeit des Untergrundes, insbesondere des Grundwasserleiters, erfolgt die Ausbreitung in der Regel relativ langsam, was jedoch nicht ausschließt, dass sich derartige Verunreinigungen im Untergrund über weitere Entfernungen bewegen und dabei beträchtliche flächenhafte Ausdehnungen erfahren können. Für die Trinkwasserversorgung, die sich erheblich auf Grundwasservorkommen stützt, besteht daher ein *besonderes Gefährdungspotential* durch LCKW. Wegen ihres hohen *Fettlösevermögens* entfetten die LCKW die Haut und reizen die Schleimhäute. Sie werden leicht resorbiert und wirken in hohen Konzentrationen narkotisch auf das zentrale Nervensystem. Bei einigen LCKW besteht begründeter Verdacht auf Karzinogenität. Vinylchlorid ruft die sogenannte "Vinylchloridkrankheit" hervor und erzeugt Lebersarkome. Vinylchlorid und die Dichlorethen sind eindeutig karzinogen.

LCKW wirken abhängig von der Konzentration *toxisch auf Mikroorganismen*. Der Herd eines LCKW Schadens kann fast bakterienfrei sein, während schwächer belastete Randbereiche LCKW-abbauende Bakterien enthalten können. TCE-Konzentrationen ab etwa 10 mg/l können die Stoffwechselaktivität LCKW abbauender Bakterien hemmen. Demgegenüber scheinen DCM-Konzentrationen von 850 mg/l noch nicht inhibitorisch zu sein.

3.2.3 Mikrobieller Abbau der LCKW

Das Grundmuster der mikrobiellen Dechlorierung von Chlorethenen und Dichlormethan stellt sich so dar, dass mit abnehmendem Chlorierungsgrad der aerobe Abbau bevorzugt ist (Abb. 5.2-2). Für PCE ist bisher nur eine mikrobielle Dechlorierung unter anaeroben Bedingungen bekannt. Diese kann sich auf zwei verschiedenen Wegen vollziehen. Unter methanogenen Bedingungen wird PCE über TCE-DCE und VC reduktiv bis zu chlorfreien Produkten dechloriert (Abb. 5.2-3). Dabei werden die Chlorethene aber nicht als methanogene Substrate genutzt. Es handelt sich vielmehr um eine Co-metabolische Dechlorierung.

In den letzten Jahren konnte die Nutzung von PCE und TCE als Elektronenakzeptor für eine anaerobe Atmung (Fantroussi et al. 1998) bei Bakterien vom Typ des *Dehalospirillum multivivans* und *Dehalobacter restrictus* gezeigt werden (Abb. 5.2-4).

Die membrangebundene PCE-reduzierende Dehalogenase ist von dem PCE-reduzierenden anaeroben Bakterienstamm PCE-S 165-fach in Gegenwart des Detergenz Triton X-100 gereinigt worden. Die gereinigte Dehalogenase katalysiert die reduktive Dechlorierung von PCE zu TCE und von TCE zu cis-1,2-DCE mit reduziertem Methylviologen als Elektronendonator. Die spezifische Aktivität beträgt 650 nkat/mg Protein. Die apparenten *K_m* Werte des Enzyms sind 10 µM Tetrachlorethan, 4 µM Trichlorethen und 0,3 mM Methylviologen. Die Masse des gereinigten Enzyms ist 200 kDa, bestehend aus 65 kDa Untereinheiten.

Die PCE-Dehalogenase enthält etwa 1 Mol Corrinoid, 1 Mol Kobalt, 8 Mole Eisen und 10 Mole säurelabilen Schwefel pro Untereinheit. Das pH-Optimum ist 7,2 und das Temperaturoptimum 50°C. Die Dehalogenase ist sauerstoffempfindlich mit einer Halbwertszeit von 50 Minuten. Das Enzym scheint verschieden zu sein von der PCE-reduzierenden Dehalogenase aus *Dehalospirillum multivorans* (Miller et al. 1998). *Dehalospirillum multivorans* ist ein strikt anaerobes gramnegatives Bakterium, das PCE als terminalen Elektronenakzeptor für die Oxidation verschiedener Elektronendonatoren nutzen kann. Es kann mit Wasserstoff (H₂) und PCE wachsen. Die reduktive Dechlorierung von PCE ist der energieerzeugende Prozess im Stoffwechsel von *Dehalospirillum multivorans*, und der Stoffwechselltyp wird als PCE-Atmung bezeichnet (Abb. 5.2-4). Das Schlüsselenzym ist eine PCE-reduzierende Dehalogenase. Die Dehalogenase katalysiert in vitro die reduktive Dechlorierung von PCE über TCE zu cis-1,2-DCE, wobei reduziertes Methylviologen als Elektronendonor fungiert. Das Enzym ist aus cytoplasmatischen Fraktionen von *D. multivorans* isoliert worden und enthält ein Corrinoid, 8 Eisenatome und 8 säurelabile Schwefelatome (Neumann et al. 1996). Die PCE-Dehalogenase von *Dehalospirillum multivorans* ist kloniert und sequenziert worden (Neumann et al. 1998). Eine über cis-DCE hinausgehende reduktive Dechlorierung von PCE durch Chlorethen-atmende Bakterien konnte bislang nicht gezeigt werden.

Dichlormethan (DCM) wird unter aeroben Bedingungen von methylo trophen Bakterien mineralisiert (Leisinger et al. 1994) und unter anaeroben Bedingungen von acetogenen Bakterien umgesetzt (Mägli et al. 1996).

Die methylo trophen DCM-abbauenden Bakterien bilden eine Glutathion-abhängige DCM-Dehalogenase, die von dem Gen *dcmA* kodiert wird. *Methylobacterium* sp. Stamm DM4 und *Methylophilus* sp. Stamm DM11 können beide mit DCM als einziger Quelle von Energie und Kohlenstoff wachsen. Beide enthalten homologe Glutathion-abhängige DCM-Dehalogenasen, die aber unterschiedliche kinetische Eigenschaften aufweisen (Gisi et al. 1998). Der k_{cat} der Dehalogenase aus *Methylobacterium* beträgt 0,6 s⁻¹ und der K_m -Wert beträgt 9 mM DCM. Der k_{cat} -Wert der Dehalogenase aus *Methylophilus* beträgt demgegenüber 3,3 s⁻¹ und der K_m -Wert 59 mM DCM.

Darüber hinaus ist die Umsetzung von DCM durch Methanmonooxygenase bekannt (Abb. 3.2-1 und Abb. 5.2-7). Methanmonooxygenase besitzt eine breite Substratspezifität und kann zusätzlich zu Methan auch eine Reihe chlorierter Verbindungen unter Dechlorierung umzusetzen (Tab. 3.2-2 und Abb. 5.2-7). Beispielsweise wird Dichlormethan (DCM) zu Formaldehyd oxidiert. Niedriger chlorierte Chlorethene werden zu den korrespondierenden Carbonsäuren epoxidativ dechloriert. Da das in der Anlage zu behandelnde Wasser Spuren von DCM enthielt, sowie die durch die anaerobe reduktive Dechlorierung von PCE entstehenden niedriger chlorierten Chlorethene, sollten methanotrophe Bedingungen bei der aeroben Wasserbehandlung etabliert werden, um die Aktivität von Methanmonooxygenase in der beschriebenen Art und Weise nutzen zu können.

Zusammenfassend gilt demzufolge für die *Mikrobiologie der LCKW am Standort Eppelheim*, dass wegen des Vorhandenseins von PCE zunächst unter anaeroben Bedingungen eine Dechlorierung erreicht werden muss, an die sich dann der sehr viel raschere aerobe Abbau der nied-

riger chlorierten LCKW anschließt. Weil für den Abbau von DCM auch Methanmonooxygenase genutzt werden sollte, wurden aerobe methanotrophe Bedingungen eingestellt.

Tab.3.2-2. Oxidation ausgewählter Verbindungen durch die Methanmonooxygenasen in den Bakterien *Methylococcus capsulatus* und *Methylobacterium* sp. Stamm CRL-26.

Verbindung	Produkt	Aktivität ¹
<i>Methylococcus capsulatus</i> (Anthony 1982)		
Methan	Methanol	85
Ethan	Ethanol	67
Chlormethan	nicht bestimmt	84
Dichlormethan	nicht bestimmt	82
Trichlormethan	nicht bestimmt	35
Tetrachlormethan	nicht bestimmt	0
Brommethan	nicht bestimmt	66
Ethen	Epoxyethan	150
Benzol	Phenol	63
Toluol	Benzylalkohol u. Kresol	53

Verbindung	Produkt	Aktivität ¹
<i>Methylobacterium</i> (Patel 1984)		
Methan	Methanol	93
Ethan	Ethanol	64
Chlormethan	Formaldehyd	44
Dichlormethan	nicht bestimmt	40
Trichlormethan	nicht bestimmt	21
Brommethan	Formaldehyd	48
Ethylen	Ethylenoxid	55
Toluol	Benzylalkohol	22
Benzol	Phenol	20

¹ Spezifische Aktivitäten in nMol min⁻¹ mg Protein⁻¹

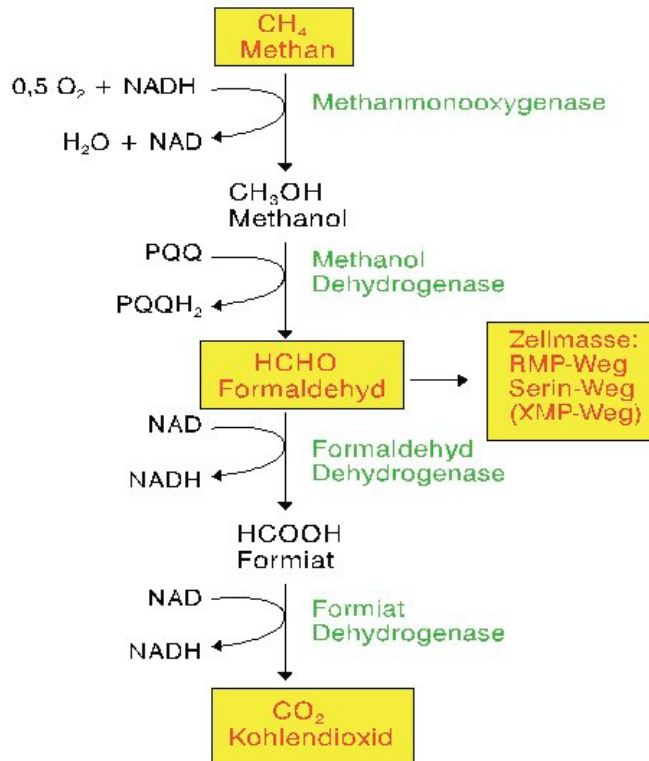


Abb. 3.2-1. Stoffwechselweg der Methanoxidation durch methanotrophe Bakterien oder Hefen. PQQ, Pyrrolochinolinchinon; NADH und NAD, reduzierte bzw. oxidierte Form von Nicotinamid-adenindinucleotid; RMP, Ribulosemonophosphat; XMP, Xylulosemonophosphat.

4. On-site-Bodenbehandlung

Beim On-site-Verfahren wurde der kontaminierte Boden am Standort ausgehoben und der Anlage zur Bodenbehandlung zugeführt (Terranox-Anlage). Die dabei entstehende Abluft (Exhalation der LCKW und BTX) wurde im geschlossenen System der Luftbehandlung in Biofiltern (Aeroferm-Biofilter) zugeführt. Das in beiden Anlagenteilen (Boden und Luft) entstehende kontaminierte Abwasser wurde gemeinsam mit kontaminiertem Grundwasser in der Anlage zur Wasserbehandlung gereinigt. Da es sich bei den vorliegenden Schadstoffen um leichtflüchtige Substanzen handelt (Tab. 3.1-1 und 3.2-1), erfolgten sowohl der Bodenaushub als auch die Behandlung des Materials in den verschiedenen Anlagenteilen im geschlossenen Kreislauf, so dass keine Schadstoffe entweichen konnten.

Beim On-site-Verfahren handelt es sich um eine mikrobiologische Behandlung des Standortbodens einschließlich der Behandlung der dabei entstehenden Abluft in Biofiltern (Abb. 4-1). Die Verfahrensentwicklung nahm ihren Ausgang von der bei der Umweltschutz Nord für die Behandlung von Mineralölkohlenwasserstoffschadensfällen eingesetzten Terranox-Anlage (Abb. 4-1 und 4.3-1).

Der ausgehobene Boden wurde nach organoleptischen Kriterien klassifiziert. Bodenfremde Bestandteile wie Plastik, Metall, Flaschen, Betonbrocken usw. wurden aussortiert und entsprechend den gesetzlichen Vorgaben entsorgt.

4.1 Beschreibung der Anlagen zur Bodenbehandlung

4.1.1 Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage

Der sortierte Boden wurde mit einem Greifer in die Terranox-Anlage (Fa. Umweltschutz Nord) eingefüllt (Abb. 4.3-1). In der Anlage wurde ein Materialbrecher (Molch), der sich horizontal durch das Bodenmaterial durcharbeitete zur Homogenisierung, Vermischung und Belüftung des Bodens eingesetzt. Die Durchmischungsgeschwindigkeit konnte der vorliegenden Bodenart entsprechend variiert werden. Das Terranox-System ist beliebig erweiterbar und erlaubt daher eine Anpassung an die zu behandelnden Boden-Kubaturen. Die Verweildauer betrug etwa 2 - 4 Wochen. Das System ist insgesamt für schwere und bindige Böden vorgesehen. Alle Antriebe waren elektrisch ausgelegt, um eine Verbrennung von Kontaminanten und eine Beeinflussung der Bilanzen auszuschließen.

Die Terranox-Anlage bestand aus sechs, jeweils 5 m langen Einzelsegmenten. Pro Meter konnte ca. 1 m³ Boden behandelt werden. Der von bodenfremden Bestandteilen befreite, sortierte und gesiebte kontaminierte Boden wurde mit einem Greifer an einer Kranbahn in Haufen geschichtet, um eine Durchmischung und Homogenisierung zu erreichen. Von diesem Haufen wurde der Boden in die Terranox-Anlage eingefüllt. Die Anlage war mit einer quirlartigen Mischvorrichtung, dem sogenannten Molch, ausgerüstet, die an Kettenzügen durch die Terranox-Wannen bewegt werden konnte. Der Molch bestand aus rotierenden Mischerwellen (60 bis 210 Umdrehungen pro Minute) mit aufgesetzten Messern. Die Terranox-Wannen waren mit Deckeln versehen. Da diese nicht hermetisch dichtslossen, wurde die Luft im Kopfraum der Terranox-Wannen mit geringer Leistung abgesaugt und den Biofiltern zugeführt. In den Wintermonaten wurde die Terranox-Anlage in einem separaten Zelt eingehaust. In das Zelt konnte zur Beheizung der Anlage Warmluft eingeführt werden. Nach Abschluss der biologischen Behandlung wurde der Boden in einem Folienzelt zwischengelagert und am Ende des Vorhabens in die Baugrube wiederverfüllt.

- 1 Grundwassereingang
- 2 Denitrifikationsreaktor
- 3 Anaerobreaktor
- 4 Sandfilter
- 5 Aerobreaktor
- 6 Aktivkohlefilter
- 7 Vorlagebehälter
- 8 Schlamm-sammlung
- 9 Rehwasser
- 10 Biofilter 1-6
- 11 Baugrube
- 12 Rüttelsieb
- 13 Lagercontainer
- 14 Terranoxbodenbehandlung
- 15 Silofermenter
- 16 Kranbahn
- 17 Schwarz/Weiß-Anlage
- 18 Luftabsaugung
- 19 Schluckbrunnen
- 20 Schalttafel
- 21 Werkstatt
- 22 Kompressoren
- 23 Druckluftregulatoren
- 24 Toilettencontainer
- 25 Aufenthaltscontainer
- 26 Bürocontainer
- 27 Besprechungscontainer
- 28 Mobillabor

Boden - - - -
 Abluft = = = =
 Wasser = = = =
 Schlamm = = = =

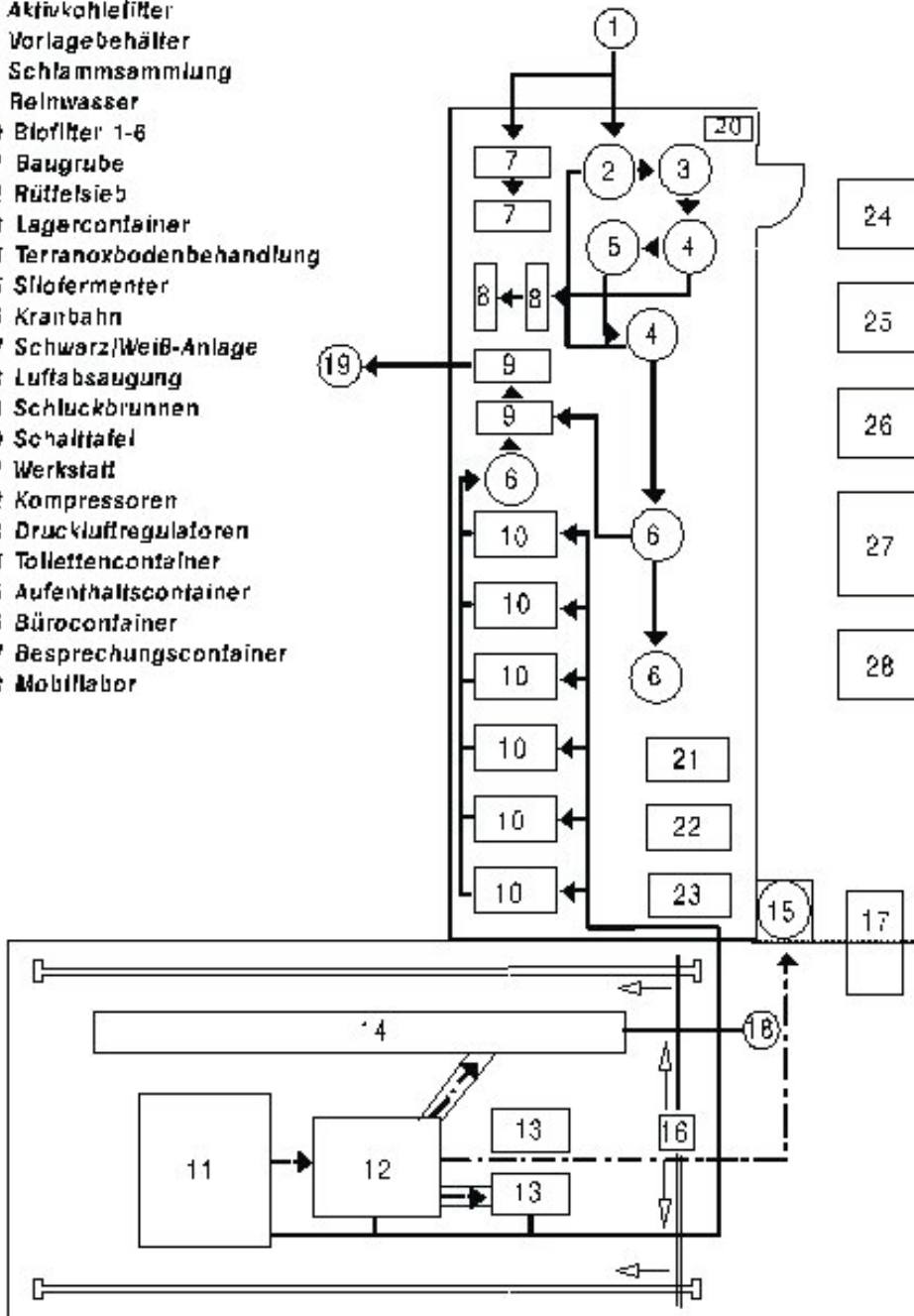


Abb. 4-1. Lageplan und Stoffströme des On-site-Verfahrens zur mikrobiologischen Reinigung von BTX-/LCKW-mischkontaminiertem Boden, Wasser und Luft.

4.1.2 Bodenbehandlung im Silofermenter

Nachdem die Materialsortierung abgeschlossen war, wurden jeweils ca. 10 m³ Boden in den Silofermenter eingefüllt, wo er über eine vertikale Förderschnecke vermischt und homogenisiert wurde. Die Umwälzung des gesamten Bodens war mit einer Zeitdauer von ca. 30 Minuten angesetzt. Um eine ausreichende Sauerstoffversorgung zu gewährleisten, wurde eine Druckluftanlage an den Silofermenter angeschlossen.

Nach einer Adaptationszeit sollte der mikrobielle Abbau der Schadstoffe einsetzen. Das eingefüllte Bodenmaterial verblieb anschließend für längere Zeit im Silofermenter. Der Silofermenter eignet sich in erster Linie für sandige und leichte Böden. Er war auch nach Einbau eines Krälwerks für die Behandlung der am Standort Eppelheim vorliegenden bindigen Böden nur wenig geeignet.

4.2 Mikrobiologische Prinzipien der Bodenbehandlung

Aus der Natur der Kontamination am Standort Eppelheim ergeben sich verschiedene mikrobiologische Prinzipien für die Bodenbehandlung.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 1: Bei der Bodenbehandlung müssen sowohl aerobe als auch anaerobe Bedingungen zur Anwendung kommen, da ausschließlich anaerob abbaubare Verbindungen (PCE) neben vorzugsweise aerob abbaubaren Verbindungen (BTX-Aromaten) vorliegen.

Der in der Terranox-Anlage zu behandelnde Boden enthielt LCKW und BTX-Aromaten als Hauptkontaminanten (Meyer 1993; Meyer et. al 1992, 1993; Müller und v. Reis 1992). PCE war die Hauptkontaminante unter den LCKW. Die höchste in einem Rammkernprofil gemessene PCE-Konzentration betrug 538 mg/kg Bodentrockengewicht. Die Einzelkonzentrationen aller niedrig chlorierten Chlorethene (TCE, cis-DCE, TRANS, VDC, VC und DCM) waren kleiner als 1,3 % der PCE-Konzentration. Unter den BTX-Aromaten waren die drei Xylolisomere mit Konzentrationen von 148 mg/kg Bodentrockengewicht und Toluol am häufigsten. Zu Beginn des Vorhabens - und nach wie vor - war nur die anaerobe Dechlorierung von PCE bekannt. Es war in der Literatur beschrieben, dass sich diese über das toxische Intermediäre Vinylchlorid (VC) vollzieht. Ebenso war bekannt, dass sich die niedriger chlorierten Chlorethene besser aerob abbauen lassen (Abb. 5.2-2). Der Abbau der BTX-Aromaten ist eine Domäne der aeroben Bakterien.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 2: Für die anaerobe reduktive Dechlorierung von PCE und der anderen Chlorethene muss im Boden ein geeignetes Co-Substrat vorhanden sein.

Aus der Literatur war bekannt, dass die Chlorethene von den anaerob dechlorierenden Bakterien nicht als Energiequelle genutzt werden können. Die Dechlorierung erfolgt vielmehr Co-metabolisch und benötigt den Zusatz geeigneter Energie- und Kohlenstoffquellen. Der in Eppel-

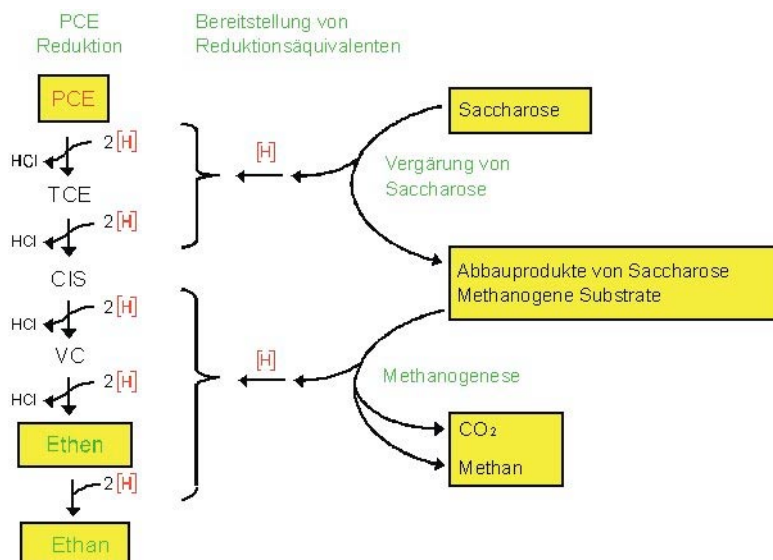
heim Boden vorliegende Abbauweg für Chlorethene wurde im Rahmen des Vorhabens aufgeklärt (Abb. 4.2-1). Dazu wurden mit Radiokohlenstoff-markierte Kontaminanten eingesetzt.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 3: Der Abbau der LCKW und der BTX-Aromaten erfordert das Vorhandensein entsprechender Mikroorganismen mit Abbauaktivität. Diese müssen entweder im Boden vorhanden sein oder ihm zugeführt werden.

Damit die LCKW und BTX-Aromaten mikrobiologisch abgebaut werden, müssen die entsprechenden Mikroorganismen mit Abbauaktivität vorhanden sein. Dabei wurde davon ausgegangen, dass für den Abbau der verschiedenen Einzelkomponenten mehrere Mikroorganismengruppen benötigt werden.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 4: Die physikalisch-chemischen und nutritiven Anforderungen der abbauenden Mikroorganismen müssen in der Terranox-Anlage erfüllt sein.

Die Leistung der abbauenden Mikroorganismen im Boden hängt von den physikalisch-chemischen Bedingungen und vom Vorhandensein notwendiger Nährstoffe ab.



**Abb. 4.2-1. Stoffwechselweg der reductiven Dechlorierung von Chlorethenen in Eppelheim-Boden durch die am Standort vorliegende Mischbiozönose verschiedener Mikroorganismen (aus Bau-
mann und Meyer, 1996).**

4.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien bei der Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage

Die Bodenbehandlung in der On-site Terranox-Anlage dauerte vom 04.03.1993 bis zum 04.08.1994 (Landesanstalt für Umweltschutz, Abschlußbericht 1995). Insgesamt wurden 165,4 m³ Boden in fünf Chargen (B₀, B₁, B₂, B₄, B₅) behandelt (Abb. 4.3-1). Bei der Charge B₀ handelte es sich um den aus dem Zwickelraum der In-situ-Anlage entnommenen Boden (Abb. 7.1-1). Alle anderen Chargen stammten aus der Baugrube im Bodenzelt (Abb. 4.3-1).

Die vom mikrobiologischen Prinzip Nr. 1 (Kapitel 4.2) geforderte Kombination anaerober und aerober Bedingungen sollte dadurch gewährleistet werden, dass aufeinanderfolgend aerobe und anaerobe Bedingungen etabliert wurden.

4.3.1 Etablierung anaerober reduktiver Bedingungen

Der absolute Ausschluss von Sauerstoff bzw. Luft zur Etablierung anaerober Bedingungen war in der Terranox-Anlage technisch nicht möglich. Deshalb wurde das mikrobiologische Prinzip der „Hohen Schicht“ angewendet (Abb. 4.3-2) wie es z.B. von der Vergärung von Obstmaischen in Fässern, aus der Landwirtschaft bei der Silierung, bei der Sauerkrautherstellung durch Milchsäuregärung oder von Mietenverfahren bekannt ist. Das Prinzip der „Hohen Schicht“ beruht darauf, dass der Zutritt von Sauerstoff zum gelagerten Boden nur begrenzt erfolgt, so dass der durch mikrobielle Atmungsaktivitäten hervorgerufene Sauerstoffverbrauch sich rascher vollzieht als die Nachdiffusion von Luftsauerstoff. Dadurch wird der Sauerstoffpartialdruck in dem betreffenden System stark erniedrigt. Das Prinzip wurde in der Terranox-Anlage so umgesetzt, dass der Boden in den Wannen mit einer Schichthöhe von ca. 75 cm eingefüllt wurde, wobei er nach unten und zu den beiden Seiten gegen Sauerstoffzutritt geschützt war. Der Sauerstoff konnte also nur über die Oberfläche in den Boden eindiffundieren. Durch Zugabe der von aeroben Mikroorganismen leicht verwerteten Verbindungen Saccharose und Acetat mit einer Konzentration von je 0,1 %, sollte die Sauerstoffzehrung im Boden angeregt werden. Als dies nicht den erwarteten Erfolg brachte, wurde zusätzlich Bierhefe als Reduktionsmittel zugesetzt.

Mit der Aufeinanderfolge von Anaerob- und Aerobphase wurde experimentiert. Zunächst erschien es logisch mit der anaeroben Behandlung des Bodens zu beginnen, um die Dechlorierung von PCE zu erreichen. Schließlich wurde aber bei der Charge B₅ mit der aeroben Bodenbehandlung gestartet, die typischerweise ca. 14 Tage andauerte. Darauf folgte die anaerobe Phase, zu deren Beginn sämtliche Zuschlagsstoffe (Reduktionsmittel, Co-Substrat, Mineralien) in den Boden eingebracht wurden und die etwa 3 - 4 Wochen lang durchgeführt wurde.

Die zugegebene Bierhefe (1 kg Hefeprotein/to-Boden) diente als mildes biologisches Reduktionsmittel (Abb. 4.3-1). Der Einsatz stärkerer chemischer Reduktionsmittel, wie z.B. Dithionit, wurde als nicht akzeptabel angesehen. Zusätzliche O₂-ausschließende Maßnahmen (z.B. eine Vakuumverpackung des Bodens) erschienen technisch zu aufwendig. Außer den genannten

wurden noch eine Reihe weiterer Prinzipien zur Etablierung anaerober Bedingungen bei der Terranox-Bodenbehandlung erprobt. Die Anaerobphase wurde vor der Aerobphase positioniert. Während der Anaerobphase fand keine mechanische Bodenbearbeitung durch den Molch statt. Die Leistung der Luftabsaugung wurde reduziert.

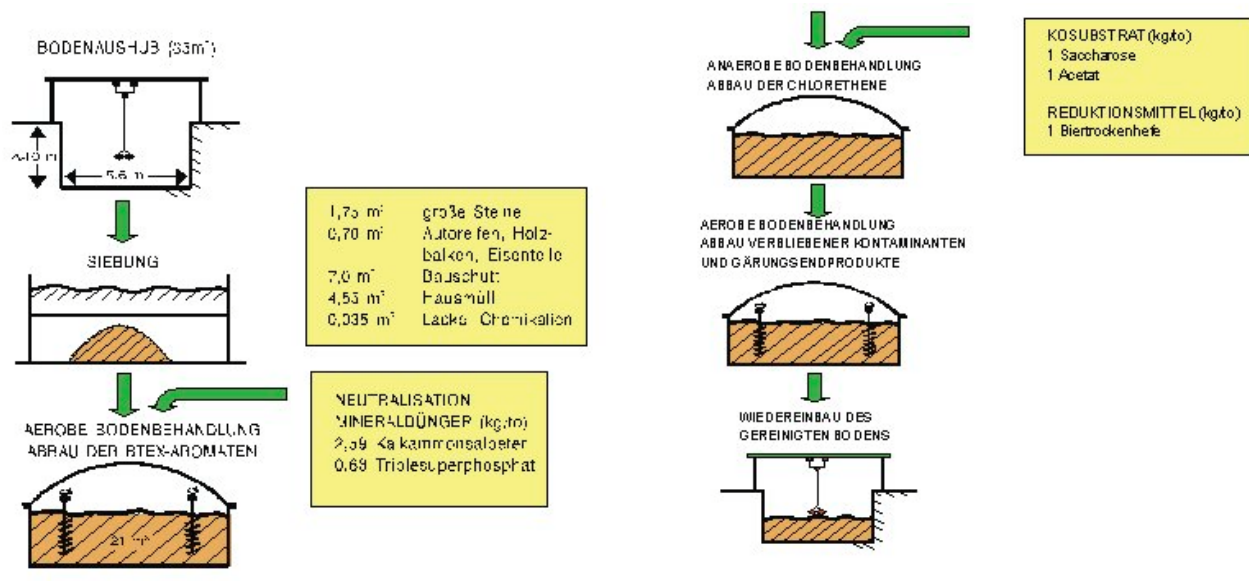


Abb. 4.3-1. Schematische Darstellung der Bodenbehandlung

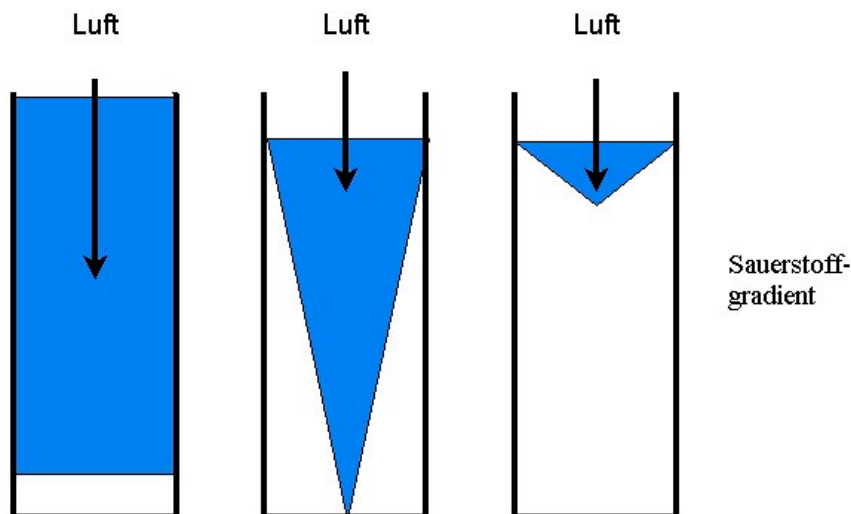


Abb. 4.3-2. Mikrobiologisches Prinzip der "Hohen Schicht". Bodenmikroorganismen verbrauchen den Sauerstoff schneller als dessen Nachdiffusion aus der Luft erfolgen kann.

Bei der Charge B₅ wurden beispielsweise während der Aerobphase insgesamt 64.224 m³ Luft abgesaugt, während in der Anaerobphase nur 14.040 m³ Luft abgesaugt wurden. Darüber hin-

aus wurde auf der Oberfläche des in der Terranox-Anlage lagernden Bodens eine *Planendeckung als Diffusionssperre* gegen Luftsauerstoff eingebaut. Durch Zugabe von Wasser wurde der gravimetrische Wassergehalt erhöht, um nach dem *Prinzip der Staunässe* die Eindiffusion von Luft zu behindern. Zu den bereits erwähnten Hauptmaßnahmen gehörte die *Stimulierung der Sauerstoffzehrung* durch Dotierung gut verwertbarer Substrate, wie Saccharose und Acetat, (Abb. 4.3-1). Ebenfalls bereits erwähnt wurde die Zugabe von Bierhefeprotein als Reduktionsmittel. Diese Bedingungen hatten sich in Laborversuchen als erfolgreich erwiesen.

Zur anaeroben reduktiven Dechlorierung von PCE gemäß dem mikrobiologischem Prinzip Nr. 2 (Kap. 4.2) sind anaerobe Bedingungen notwendig. Der Bedarf für ein Co-Substrat für die reduktive Dechlorierung von PCE war vorweg in Laborversuchen geprüft worden. Dabei hatte sich herausgestellt, dass komplexe Substrate, wie Hefeextrakt oder Fleischextrakt, aber auch definierte Verbindungen wie Saccharose oder Acetat, die größte Stimulierung der anaeroben Eliminierung von PCE bewirken. Demgegenüber erwiesen sich die typischen Substrate methanogener Bakterien, wie z.B. Methanol oder H_2 plus CO_2 , als weniger effektiv. Um möglichst definierte Bedingungen einzustellen, aus Kostengründen und Gründen der Akzeptanz (z.B. Giftigkeit von Methanol) wurden Saccharose und Acetat als Co-Substrate ausgewählt und dem Boden zugeschlagen (Abb. 4.3-1).

4.3.2 Etablierung aerober Bedingungen

Zur Etablierung aerober Bedingungen wurde die Foliensperre entfernt, der Boden mit dem Molch bearbeitet und die Leistung der Luftabsaugung wie oben beschrieben gesteigert.

4.3.3 Etablierung mikrobieller Abbauaktivitäten

In Bezug auf die Notwendigkeit der Gegenwart von Mikroorganismen mit Abbauaktivität, (mikrobiologisches Prinzip Nr. 3, Kap. 4.2) wurde der Zusatz von Laborstämmen verworfen, weil seinerzeit geeignete Mikroorganismen für die anaerobe Dechlorierung von PCE und der anderen Chlorethene nicht zur Verfügung standen und wegen der Vielzahl sowohl aerob als auch anaerob abzubauenen Kontaminanten. Darüber hinaus lagen seinerzeit keine Informationen vor, wie sich Laborstämme im Boden des Deponiekörpers verhalten würden und ob sie im Verlauf des Verfahrens ihre Abbauaktivität auch tatsächlich entfalten würden.

Als sich dann in Laborversuchen herausstellte, dass der Boden des Deponiekörpers Eppelheim bereits sowohl LCWK-dechlorierende als auch BTX-Aromaten-eliminierende mikrobielle Aktivitäten enthielt, wurde die Entscheidung getroffen, die *Standortaktivitäten* für den Abbau zu nutzen und verfahrenstechnisch zu optimieren.

Auf dem Deponiekörper Eppelheim ist eine große Anzahl von Rammkernsondierungen abgeteuft worden, deren Analysen stets mit der Tiefe zunehmende Kontaminantenkonzentrationen

ergaben (Abb. 4.3-4). Häufig konnte im Deponiekörper **eine hoch kontaminierte Zone (6,6 - 13 m)** von einer **gering kontaminierten Zone (Geländeoberkante bis 6,6 m)** unterschieden werden (Abb. 4.3-3).

Methan trat nur in der oberen gering kontaminierten Zone des Deponiekörpers auf (Abb. 4.3-3 und 4.3-4). Das Auftreten von Methan bereits unmittelbar unter der GOK zeigt, dass mindestens ab dort im Deponiekörper kein Sauerstoff zur Verfügung steht, also strikt anaerobe Verhältnisse vorherrschen und ein für die Aktivität von methanogenen Bakterien notwendiges Redoxpotential gegeben ist.

Die Abwesenheit von Methan in der hoch kontaminierten Zone des Deponiekörpers zeigt, dass dort wahrscheinlich eine Hemmung der Aktivität der Methanbakterien durch die Kontaminanten vorliegt (Meyer, 1993, Meyer et al., 1992, 1993; Refae et al., 1992).

Neben PCE enthielt der Deponiekörper aber auch die niedriger chlorierten Abkömmlinge des PCE. TCE, cis-DCE und VC, sind charakteristische Zwischenprodukte bei der anaeroben reduktiven mikrobiellen Dechlorierung von PCE (Abb. 4.2-1 und 4.3-4). Das Auftreten dieser Verbindungen zeigt deshalb das Vorhandensein einer *aktiv PCE-dechlorierenden Mikroorganismenpopulation im Deponiekörper* an. Diese Mikroorganismen sind vor allem im gering kontaminierten, gelegentlich aber auch im hoch kontaminierten Teil des Deponiekörpers aktiv (Abb. 4.3-3 und 4.3-5).

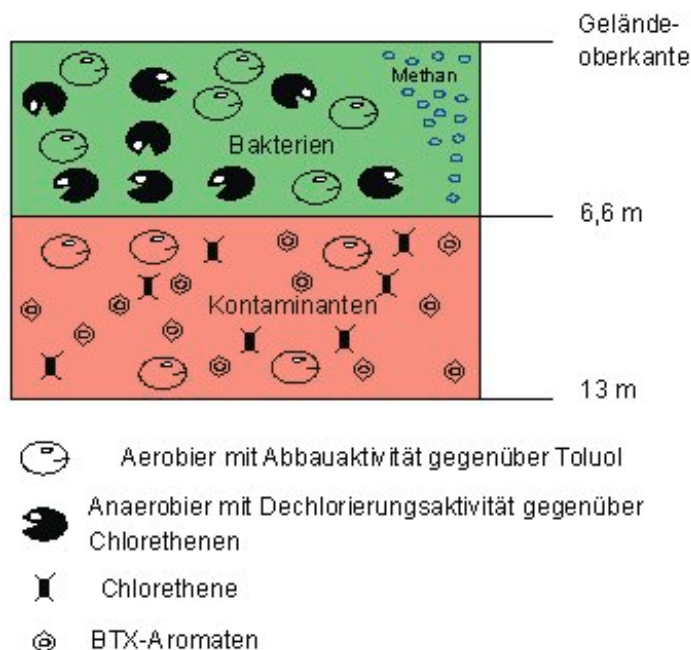


Abb. 4.3-3. Zoniertes Auftreten von Kontaminanten und mikrobiellen Abbauprodukten im Deponiekörper Eppelheim (nach den Daten aus Abb. 4.3-4 und 4.3-5).

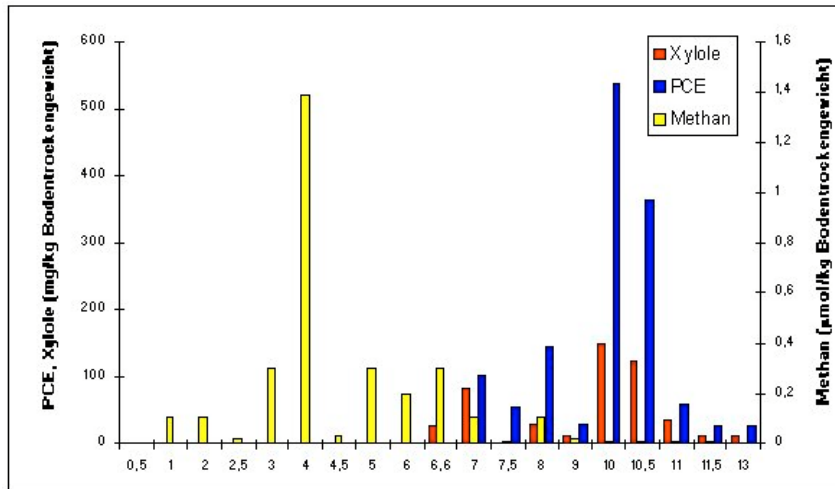


Abb. 4.3-4. Vertikales Profil des Auftretens von PCE, Xylole und Methan in einem Raumkern.

Da das Hauptziel des Modellvorhabens in der Entwicklung biotechnologischer Verfahren zum mikrobiellen Abbau der am Standort vorkommenden LCKW und der als Begleitkontaminanten eingestufteten BTX-Aromaten bestand, wurden die maßgeblich am Abbau der Chlorethene beteiligten Bakteriengruppen identifiziert und die den Abbau hemmenden bzw. fördernden Faktoren in Laborversuchen ermittelt.

4.3.4 Am LCKW-Abbau im Boden beteiligte Bakteriengruppen

Saccharose kann von methanogenen Bakterien nicht als Wachstumssubstrat genutzt werden. Dennoch erwies sich Saccharose als ein ausgezeichnetes Co-Substrat für die reduktive Dechlorierung von Chlorethenen in Proben von Eppelheim-Boden unter anaeroben Bedingungen. Die Tatsache, dass Saccharose zwar ein sehr gutes Co-Substrat für die reduktive Dechlorierung von PCE war, jedoch nur relativ geringe Methanbildungsaktivitäten zeigte, führte zu der Überlegung, dass an der reduktiven Dechlorierung der Chlorethene im Deponieboden neben den methanogenen Bakterien vermutlich auch andere Mikroorganismen beteiligt sind.

Tatsächlich ist aus der Literatur die reduktive Dechlorierung von PCE durch Reinkulturen des Sulfatreduzenten *Desulfomonile tiedjei* bekannt (Mohn und Tiedje, 1992; Lowe et al., 1993).

In den letzten Jahren sind die anaeroben Bakterien *Dehalospirillum multivorans* und *Dehalobacter restrictus* beschrieben worden (Neumann et al. 1994, Scholz-Muramatsu 1995). Diese Bakterien nutzen PCE und TCE als Elektronenakzeptoren für eine Chlorethenatmung (Abb. 5.2-4). Es wurden deshalb Untersuchungen zum Anteil methanogener Bakterien an der reduktiven Dechlorierung von PCE in Bodenproben aus verschiedenen Tiefen des Deponiekörpers durch-

geführt. Dazu wurde Bromethansulfonsäure (BES) als Inhibitor der Methylkoenzym M-Reduktase (Fatepure und Boyd, 1988) methanogener Bakterien eingesetzt. BES blockiert das an der Methanbildung beteiligte Enzym der Bakterien. Die vollständige Hemmung der Methanbildung durch BES über das gesamte Rammkernprofil zeigt an, dass der Inhibitor unter den gewählten experimentellen Bedingungen tatsächlich in Bodenproben wirkt (Abb. 4.3-5). Demgegenüber wurde die Eliminierung der Chlorethene von BES nur unvollständig gehemmt. Das Ausmaß der Hemmung hing von der betreffenden Bodenschicht ab. Daraus wird deutlich, dass in den verschiedenen Bodenschichten die methanogenen Bakterien zwar hauptsächlich - aber in sehr unterschiedlichem Ausmaß - an der Dechlorierung der Chlorethene beteiligt sind und dass auch andere Bakteriengruppen eine Rolle spielen. Die Experimente zeigten außerdem, dass PCE und DCE bevorzugt von methanogenen Bakterien - also nicht von Chlorethenatmern - dechloriert werden, wohingegen TCE auch gut von anderen Bakteriengruppen angegriffen wurde. Es zeigte sich weiterhin, dass neben den methanogenen Bakterien auch Desulfurikanten maßgeblich am Abbau der Chlorethene beteiligt sind.

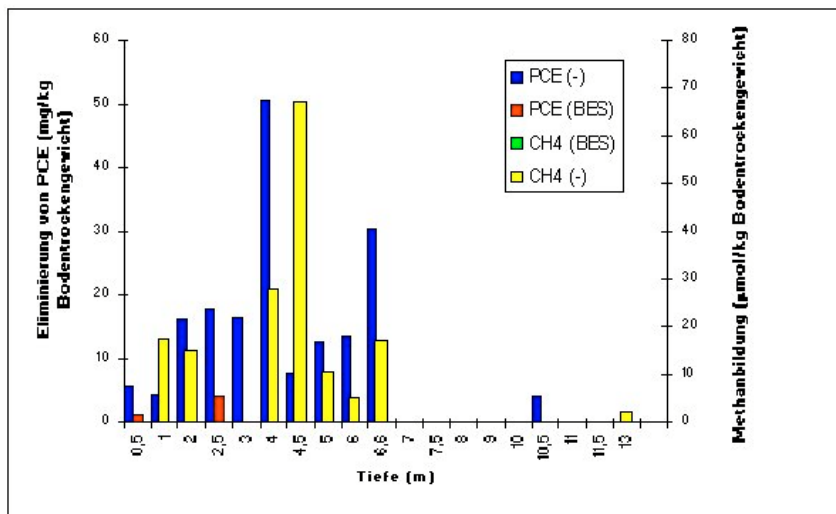


Abb. 4.3-5. Effekt eines Hemmstoffs der Methanogenese (BES) auf die reduktive Dechlorierung der Chlorethene und die Methanbildung auf Boden aus dem in Abb. 4.3-4 gezeigten Rammkern.

Überraschenderweise waren Bakterien mit der Befähigung zur aeroben Eliminierung von BTX-Aromaten in allen Tiefen des Deponiekörpers vorhanden, obwohl dieser ab 1m Tiefe bereits strikt anaerobe Bedingungen aufwies, so dass diese Mikroorganismen die BTX-Aromaten im Deponiekörper aufgrund von O₂-Mangel wahrscheinlich gar nicht angreifen konnten. Die Verteilung von Mikroorganismen im Untergrund hatte wichtige Konsequenzen:

- Es konnte davon ausgegangen werden, dass die für den Abbau der BTX-Aromaten notwendigen Mikroorganismen im Deponiekörper stets vorhanden sind (Abb. 4.3-3).

- Mikroorganismen mit der Befähigung zur reduktiven Dechlorierung von Chlorethenen sind nur im oberen gering kontaminierten Teil des Deponiekörpers aktiv (Abb. 4.3-3). Sie sind im unteren hoch kontaminierten Teil des Deponiekörpers gering oder nicht aktiv. Aus diesem Grund wurde bei der Behandlung des Bodens aus der unteren hoch kontaminierten Zone, aktiver Boden aus der oberen gering kontaminierten Zone zugeschlagen. Ein Beispiel ist die Charge B₄. Sie umfasste 18 m³ Boden aus einer Tiefe von 5,14 - 5,59 m unter GOK. Nach Einbau in die Terranox-Anlage wurden der Charge B₄, 15 kg Boden aus einem Bereich von 3,6 - 5,14 m unter GOK der Baugrube als mikrobiologisches Impf-Inokulum zugesetzt.

4.3.5 Etablierung der physikalisch-chemischen und nutritiven Anforderungen für die abbauenden Mikroorganismen

Dem mikrobiologischen Prinzip Nr. 4 (Kap. 4.2) entsprechend mussten die nutritiven Bedingungen zur Etablierung optimaler Abbauaktivität der Standortmikroorganismen im Boden gewährleistet sein.

4.3.5.1 Eliminierung der Chlorethene durch reduktive Dechlorierung

Die im Deponiekörper Eppelheim vorherrschenden *pH-Werte* waren durchweg alkalisch (pH 7,3 - 9,8). Gewöhnlich sind alkalische pH-Werte ungünstig für mikrobielles Wachstum und hemmen mikrobielle Aktivitäten. Aus diesem Grund wurde eine pH-Einstellung des Bodens in der Terranox-Anlage durch Zugabe von Phosphatsalzen vorgenommen. In den ersten Chargen wurden 80 l eines flüssigen Mineralmediums pro to Boden zugesetzt (Meyer und Schlegel 1983, Kap. 7.2-1). In der Charge B₅ wurde Triple-Superphosphat (leicht säuernd; 0,63 kg/to) zugegeben (Abb. 4.3-1). Triple-Superphosphat entsteht beim Aufschluss von Ca₃(PO₄)₂ (Apatit) mit Schwefelsäure wobei Ca(H₂PO₄)₂ plus CaSO₄ entstehen. Die *gravimetrischen Wassergehalte* im Deponiekörper zeigten in Abhängigkeit von unterschiedlichen Tiefen deutliche Schwankungen und lagen zwischen 2,6 und 30,4 %.

Vermehrung und Aktivitäten von Mikroorganismen im Boden hängen auch von der *Temperatur* ab. Das gilt ebenfalls für fast alle physiko-chemischen Eigenschaften im Boden wie Bodenvolumen, Druck, Redoxpotential, Diffusion, Brown'sche Molekularbewegung, Viskosität, Oberflächenspannung und Wasserstruktur. In den gemessenen Bodenprofilen war die Temperatur stets höher als in normalem Boden und lag zwischen 10,7 und 21,4 °C. Dies ist ein Temperaturbereich, der im Prinzip Abbauaktivitäten mesophiler Mikroorganismen zulässt. In der kalten Jahreszeit wurde die Saccharosekonzentration auf 10 kg pro to Boden erhöht. Die angestrebte *Temperaturerhöhung* durch den mikrobiellen Saccharoseabbau trat allerdings nicht ein. In den Wintermonaten wurde der Boden in der Terranox-Wanne deshalb mittels Luftheizung temperiert.

In Laborversuchen wurden die den Abbau hemmenden bzw. fördernden Faktoren für die maßgeblich am Abbau der Chlorethene beteiligten Mikroorganismen in Eppelheim Boden ermittelt. Dabei zeigte die anaerobe Dechlorierung von PCE selbst bei Konzentrationen von bis zu 700 mg PCE pro kg Trockensubstanz keine Selbsthemmung. Der PCE-Abbau war aber empfindlich gegenüber Xylofen. In Gegenwart von 300 mg Xylofenmischung pro kg TS betrug die Eliminierungsgeschwindigkeit von PCE nur noch ca. 20 - 30 % derjenigen Geschwindigkeit in Abwesenheit von Xylofen. Diese Ergebnisse wiesen auf die Möglichkeit einer Behinderung des Abbaus der Chlorethene in Gegenwart hoher BTX-Konzentrationen hin. Ein solcher Fall musste deshalb für die Behandlung von Boden aus der unteren hoch kontaminierten Zone des Deponiekörpers in Betracht gezogen werden.

4.3.5.2 Aerober Abbau der BTX-Aromaten

Für den mikrobiellen Abbau der BTX-Aromaten war der Hauptgesichtspunkt die Sicherstellung der Versorgung mit Luftsauerstoff. Dazu wurde der Boden mit dem Molch laufend mechanisch bearbeitet. Außerdem wurde die Terranox-Anlage mit hoher Leistung abgesaugt, so dass ständig eine erneuerte Luftatmosphäre über dem Boden lagerte. Die Zugabe von gepufferten Mineralsalzen gewährleistete die Versorgung mit Mineralien und einen neutralen pH-Wert. Ein weiterer Effekt der Molchbehandlung des Bodens bestand in der Erhöhung der Bioverfügbarkeit der BTX-Aromaten für die abbauenden Mikroorganismen durch Homogenisierung.

4.3.5.3 Aerober Abbau der niedrig chlorierten Chlorethene

Der Abbau der BTX-Aromaten vollzieht sich in den Mikroorganismen unter Beteiligung von sogenannten Oxygenasen. Das sind Enzyme, die ein oder zwei Sauerstoffmoleküle in Aromaten einführen und sie dadurch hydroxylieren (Abb. 3-3). Es war bekannt, dass solche Oxygenasen zur Umsetzung der niedrig chlorierten Chlorethene befähigt sind.

Es wurde deshalb erwartet, dass der aerobe Abbau der BTX-Aromaten im Boden zur Biosynthese von Monoxygenasen führt, die als Nebenreaktion auch die niedriger chlorierten Chlorethene dechlorieren.

4.3.6 Zusammenfassung des mikrobiologischen Verfahrenskonzeptes für die Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage

Die Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage (Abb. 4.3-1) wurde so durchgeführt, dass phasenweise anaerobe mit aeroben Bedingungen abwechselten. Anaerobe Bedingungen wurden durch das Prinzip der Hohen Schicht und Etablierung einer Diffusionssperre eingestellt; aerobe Bedingungen wurden durch intensive Molchbehandlung und Luftabsaugung etabliert.

Es wurde das Abbaupotential der am Standort bereits zur Entwicklung gekommenen Mikroorganismen genutzt. Laborversuche hatten ergeben, dass BTX-eliminierende Mikroorganismen im gesamten Deponiekörper vorkommen (Abb. 4.3-3). Weil Mikroorganismen mit der Befähigung zur reduktiven Eliminierung von Chlorethenen nur in der oberen gering kontaminierten Zone des Deponiekörpers auftraten und in der unteren hoch kontaminierten Zone abwesend waren (Abb. 4.3-3), wurde bei der Behandlung von Boden aus der hoch kontaminierten Zone mit Boden aus der gering kontaminierten Zone angeimpft.

Die für eine optimale Aktivität der kontaminanten eliminierenden Mikroorganismen notwendigen Ernährungsbedingungen wurden durch Zugabe von Mineralien gewährleistet. Laborversuche mit ^{14}C -markiertem Toluol hatten ergeben, dass unter aeroben Bedingungen die BTX-Aromaten als Kohlenstoff- und Energiequellen dienen.

Unter anaeroben Bedingungen hatten sich Saccharose und Acetat als Co-Substrate für die reduktive Dechlorierung der Chlorethene (insbesondere PCE) als besonders geeignet erwiesen. Demzufolge wurde pro Tonne Boden 1 kg Saccharose und 1 kg Natriumacetat gegeben (Abb. 4.3-1).

Als Stickstoffquelle unter aeroben und anaeroben Bedingungen wurden pro Tonne Boden 2,59 kg Kalkammonsalpeter (NH_4NO_3 plus CaCO_3) gegeben (Abb. 4.3-1). Als Quelle von Phosphor und Schwefel und zur Einstellung und Stabilisierung des pH-Wertes wurden pro Tonne Boden 0,63 kg Triplesuperphosphat [$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ plus CaSO_4] gegeben (Abb. 4.3-1).

In der warmen Jahreszeit erfolgte die Bodenbehandlung bei Umgebungstemperatur, in der kalten Jahreszeit war eine Luftheizung vorgesehen. Als Reduktionsmittel für die anaerobe Behandlung der Chlorethene und als Quelle von Supplinen wurden pro Tonne Boden 1 kg Hefeprotein als Biertrockenhefe hinzugegeben (Abb. 4.3-1).

4.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis

4.4.1 Eliminierung der Chlorethene

Laborversuche hatten im Eppelheim Boden ein mikrobielles Potential für die anaerobe, reduktive Eliminierung von PCE nachgewiesen, falls Saccharose als Co-Substrat zugesetzt wird. Das biologische Eliminierungspotential für PCE (Bodencharge B₄, Anaerobphase I) wurde zu 2,4 µg PCE/g Feuchtgewicht und Tag ermittelt. Demzufolge sollten in der gesamten Charge B₄ (30 to Boden) 72 g PCE/d eliminiert werden. Legt man für die Charge B₄ eine Fracht von 420g PCE zugrunde, sollte die vollständige mikrobielle Eliminierung von PCE in 5,8 Tagen abgeschlossen sein. Dennoch hat die Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage zu keiner nennenswerten biologischen Eliminierung von LCKW geführt. Der Wert von ca. 3 - 5 % für den biologischen Abbau der BTX-Aromaten ist eine Abschätzung und bezieht sich auf die Möglichkeit der Aromaten unter den vorhandenen Absaugbedingungen mikrobiell abgebaut zu werden. Insgesamt war unter Terranox-Bedingungen kein mikrobieller reduktiver Abbau der Chlorethene nachweisbar. Dies stand in deutlichem Gegensatz zur ausgezeichneten Eliminierung von PCE unter Laborbedingungen. Als Hauptursachen dieser Diskrepanz wurden die technische Unmöglichkeit in der Terranox-Anlage Luftzutritt vollkommen auszuschließen identifiziert und der Einsatz des vergleichsweise zu milden Reduktionsmittels Hefeprotein. In den Laborversuchen wurden mit Dithionit als chemischem Reduktionsmittel gute Erfolge erzielt. In der Terranox-Anlage wurde der Einsatz von Dithionit aber als nicht akzeptabel angesehen.

Für das Ausbleiben der reduktiven Dechlorierung der Chlorethene sind deshalb offenbar mangelnder Sauerstoffausschluss und nicht hinreichende Negativität des Redoxpotentials verantwortlich zu machen. Diese Interpretation stimmt mit dem Befund überein, dass sämtliche behandelte Bodenchargen stets ein braun-gefärbtes, oxidiertes Aussehen aufwiesen, niemals schwarz-gefärbt waren oder anaerob-sulfidisch rochen und kein Methan bildeten. Die notwendigen konstruktiven Änderungen an der Terranox-Anlage zum absoluten Sauerstoffausschluss konnten im Rahmen des Vorhabens nicht durchgeführt werden.

Die tatsächlich bei der Terranox-Bodenbehandlung festgestellte Abreicherung von LCKW mit mittleren Wirkungsgraden von 56 % (Charge B₄, Mittel aus LCKW und BTX) und 58 % (Charge B₅, Mittel aus Eliminierung von LCKW 16,9 % und BTEX 98,5%) beruht praktisch ausschließlich auf Bodenluftabsaugung mit nachfolgender Behandlung der Kontaminanten in den Biofiltern.

Da die Chlorethene anaerob nicht eliminiert wurden, konnte es folglich auch zu keiner Mineralisierung kommen.

4.4.2 Eliminierung der BTX-Aromaten

Laborversuche hatten gezeigt, dass Standortboden ein aerobes mikrobielles Eliminierungspotential für Toluol besitzt (Abb. 4.3-3). Das biologische Eliminierungspotential (Bodencharge B₄) lag in der Größenordnung von 8 µg Toluol/g Feuchtgewicht und Tag und erreichte Maximalwerte von 16,5 µg Toluol/g Feuchtgewicht und Tag. Demzufolge sollte die Bodencharge B₄ (30 to) zur Eliminierung von 240 g Toluol/d in der Lage sein. Legt man für die Charge B₄ eine Fracht von

4800 g Toluol zugrunde, sollte die vollständige mikrobielle Eliminierung von Toluol etwa 20 Tage in Anspruch nehmen.

Laborversuche hatten außerdem gezeigt, dass Eppelheim-Boden ein aerobes Mineralisierungspotential für Toluol besitzt. Mit U-¹⁴C-Toluol konnte gezeigt werden, dass mehr als 80 % des Toluols in CO₂ und Zellmasse wiedergefunden werden (Abb. 7.2-3). Dies zeigt klar, dass Toluol als Energie- und Kohlenstoffquelle von der Toluol-abbauenden Bodenmikroflora genutzt wird und steht im Einklang mit den bekannten Abbauwegen für Aromaten in Reinkulturen (Abb. 3-3). Die Laborergebnisse zeigen, dass unter Terranox-Bedingungen sowohl eine Eliminierung als auch die Mineralisierung von Toluol sehr wohl möglich sind.

Dass es dennoch zu keiner nennenswerten mikrobiellen Eliminierung der BTX-Aromaten kam, lag offenbar an der Konkurrenz zwischen der Geschwindigkeit der vergleichsweise langsamen mikrobiellen Eliminierung der Aromaten mit der offensichtlich sehr effektiven und schnellen Bodenluftabsaugung.

Setzt man für die Bodencharge B₄ pro Tag eine Bodenluftabsaugungsleistung von 1000 g Toluol an und eine mikrobielle Eliminierung von 240 g Toluol, berechnet sich die mikrobiologische Eliminierung von Toluol zu 19 %, während 81 % des Toluols mit der Abluft auf die Aeroferm-Biofilter gehen. Die mikrobielle Mineralisierung von Toluol ist zwei- bis dreifach langsamer als die physikalische Eliminierung, so dass sich bei der Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage die täglich mineralisierte Toluolfracht auf 80 - 120 g, entsprechend 6,5 - 9,7 %, der Gesamtfracht abschätzen lässt.

Das biotechnologische Problem der BTX-Aromatenbehandlung in der Terranox-Anlage besteht also darin, dass einerseits die Sauerstoffsättigung des Bodens intensive mechanische Molchbehandlung erfordert, was andererseits zur Strippung der BTX-Aromaten in die abgesaugte Luft führt. Da der biologische Abbau vergleichsweise langsam abläuft, reichen die Verweilzeiten der Kontaminanten im Boden für einen signifikanten mikrobiellen Abbau nicht aus.

4.4.3 Zusammenfassung

Die Eliminierung von Kontaminanten bei der Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage ist überwiegend durch Strippung in die Abluft erfolgt. Der unter Laborbedingungen stattfindende signifikante biologische Kontaminantenabbau trat in der Terranox-Anlage nicht auf.

Als Hauptgründe für die mangelnden biologischen Abbauaktivitäten sind unter anaeroben Bedingungen unzureichende anaerob-reduktive Verhältnisse in der Terranox-Anlage anzusehen. Unter aeroben Bedingungen unterliegt der mikrobielle Aromatenabbau in der Konkurrenz zur effektiven Strippung der Kontaminanten.

5. On-site-Wasserbehandlung

In der On-site-Wasserbehandlungsanlage sollte kontaminiertes Grund- und Prozesswasser und das aus der In-situ-Infiltrationssäule austretende Wasser behandelt werden. Außerdem wurde zeitweilig PCE-kontaminiertes Fremdwasser (Grundwasser) aus dem Schadensfall Weinheim, das mit einem vergleichbaren LCKW-Spektrum wie das Wasser vom Standort Eppelheim belastet war, in der Anlage behandelt. Das Weinheim-Wasser stammte vom Gelände einer ehemaligen Textilreinigung. Es wurde aus 10 m Tiefe gefördert und in Fässern gelagert. Das Wasser war zu mehr als 99 % mit PCE belastet. Der LCKW-Gehalt der angelieferten Fässer schwankte zwischen 18,7 mg/l und 436,1 mg/l. Das hochkontaminierte Weinheim-Wasser wurde mit unkontaminiertem Pegelwasser auf die für die Wasseranlage festgelegten Einlaufwerte eingestellt.

5.1 Beschreibung der Anlage zur Wasserbehandlung

Die Wasseranlage bestand aus Festbettbioreaktoren, die in Serie geschaltet waren (Abb. 5.1-1). Die Bioreaktoren wurden unter denitrifizierenden, methanogenen und methanotrophen Bedingungen betrieben. Nach dem anaeroben und dem aeroben Teil der Anlage war je ein Sandfilter installiert. Aus Sicherheitsgründen war am Ende der Anlage ein mit Poolkohle gefüllter Aktivkohlefilter installiert. Das gereinigte Wasser wurde über einen Schluckbrunnen reinfiltriert. Außerdem waren Auffangwannen vorgesehen, falls das Wasser nicht reinfiltriert werden konnte.

Die gesamte Wasserbehandlungsanlage war auf einer Betonwanne installiert und als Schutz vor Wittereinflüssen in einem Zeltbau eingehaust. An der Stirnseite der Anlage war eine Ölbrennerbetriebene Temperierung des einlaufenden Wassers über einen Wärmetauscher vorgesehen.

Die biologischen Festbettreaktoren hatten ein Gesamtvolumen von jeweils 14,4 m³. Das Trägermaterial für die Biofilme war Quarzsand (1 - 3 mm) im Denitrifikationsreaktor und Quarzkies (8 - 16 mm) im Anaerobreaktor und im Aerobreaktor.

Der methanotrophe Aerobreaktor wurde mit Methan (1 -2 Volumen %) in Druckluft und einer Begasungsrate von 13 m³ pro Stunde belüftet. Methan wurde pulsweise im Stundenwechsel hinzugegeben.

Die Wasseranlage wurde mit einem Volumenstrom von maximal 10 m³ pro Stunde - normalerweise 3 m³ pro Stunde - betrieben. Unter Berücksichtigung des freien Volumens der einzelnen Reaktoren (4,3 - 7,4 m³ je nach Reaktor) ergaben sich Verweilzeiten von 1,4 bis 2,5 Stunden pro Reaktor. Das von der Anlage produzierte Abgas wurde auf die Biofilter geführt (Abb. 4-1 und 6.1-1).

Der Anlagenbetrieb wurde kontinuierlich messtechnisch überwacht. Die Parameter Temperatur, pH-Wert, Redoxpotential, Gelöstsauerstoff sowie die Methangehalte in der Abluft wurden an den einzelnen Anlagenteilen on-line gemessen. Kontaminanten- und Nährstoffgehalte wurden durch entsprechende Probenahmevorrichtungen nach jedem Reaktor analysiert. Die Festbetten wurden beprobt und die Eliminierungs- und Mineralisierungsaktivitäten der Biofilme im Laboratorium analysiert. Durch diese Maßnahmen war der technische und biologische Zustand der Anlage jederzeit bekannt.

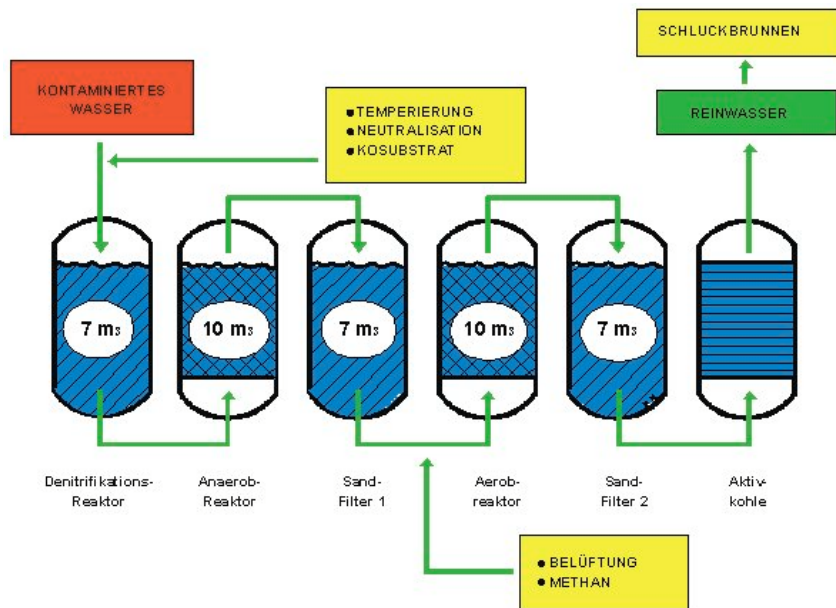


Abb. 5.1-1. Schematische Darstellung der Anlage zur mikrobiologischen Behandlung von mit LCKW/BTX mischkontaminiertem Wasser.

5.2 Mikrobiologische Prinzipien der Wasserbehandlung

5.2.1 Entfernung von Nitrat durch Denitrifikation

Im Grundwasser des Standorts Eppelheim waren etwa 50 mg/l Nitrat enthalten. Da Nitrat mit den für die Dechlorierung von Chlorethenen notwendigen methanogenen bzw. strikt anaeroben Bedingungen interferieren würde, musste es entfernt werden. Dies sollte durch mikrobielle Denitrifikation geschehen, also der Umsetzung von gebundenem Stickstoff zu freiem N_2 (Abb. 5.2-1). Die Denitrifikanten sind aerobe, strikt respiratorische Bakterien. Unter Bedingungen von Sauerstoffmangel oder -abwesenheit können die Denitrifikanten Nitrat als terminalen Elektronenakzeptor nutzen. Dabei wird Nitrat über Nitrit, NO und N_2O sukzessiv zu molekularem Stickstoff (N_2) reduziert. Denitrifikanten nutzen eine Vielzahl von organischen Verbindungen als Energie- und Kohlenstoffquelle. *Paracoccus denitrificans* vermag mit H_2 plus CO_2 in Gegenwart von Nitrat

eine chemolithoautotrophe Denitrifikation durchzuführen. Prinzipiell vollzieht sich die mikrobielle Denitrifikation wie in Abb. 5.2-1 dargestellt.

Das organische Substrat muss darüber hinaus eine Reihe weiterer Funktionen erfüllen. Es muss geeignet sein, eine mikrobielle Sauerstoffzehrung im Grundwasser zu erzeugen, damit denitrifizierende Bedingungen eintreten können. Es muss außerdem ein gut vergärbares Co-Substrat für die nachfolgende reduktive Dechlorierung von Chlorethenen im anaeroben Anlagenteil sein. Das organische Substrat sollte darüber hinaus nicht toxisch und biologisch vollständig abbaubar sein und zu keinen bedenklichen Stoffwechselprodukten führen.

Dementsprechend sollte die Denitrifikation ausschließlich zur Bildung von N_2 aus Nitrat und zu CO_2 aus organischem Substrat führen (Abb. 5.2-1). Keinesfalls darf die mikrobielle Nitratreduktion auf der Stufe des Nitrits stehen bleiben. Die Gase N_2 und CO_2 sollten im Wasser gelöst verbleiben oder mit dem Abgas abgeführt werden.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 5: Die Abreicherung von Nitrat aus dem Grundwasser durch mikrobielle Denitrifikation erfordert die Zugabe eines Substrates, das die folgenden Funktionen erfüllen muss:

- **Elektronendonator im Stoffwechsel denitrifizierender Bakterien zur Reduktion von Nitrat zu N_2 in Abwesenheit von Sauerstoff (Abb. 5.2-1)**
- **Elektronendonator im Stoffwechsel aerober Mikroorganismen zur Entfernung von Sauerstoff aus dem kontaminierten Wasser (Abb. 5.2-6)**
- **Ernährung anaerober Bakterien und Bereitstellung von Reduktionsäquivalenten für die reduktive Dechlorierung von PCE und anderer Chlorethene (Abb. 5.2-3 und 5.2-4)**
- **Vollständige Mineralisierbarkeit zu CO_2 unter aeroben Bedingungen**
- **Unbedenklichkeit und Ungiftigkeit**

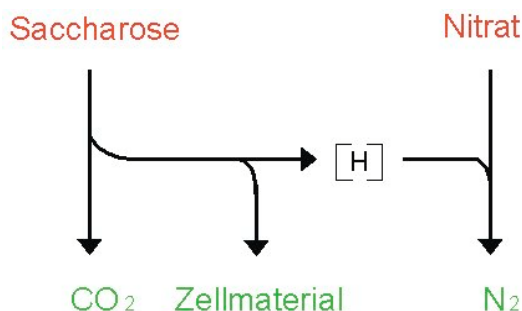


Abb. 5.2-1. Grundprinzip der Denitrifikation im Denitrifikationsreaktor.

5.2.2 Reduktive Dechlorierung von PCE und anderer Chlorethene

Nach gegenwärtigem Wissen ist PCE unter aeroben Bedingungen persistent (Abb. 5.2-2). Bislang ist eine mikrobielle Dechlorierung von PCE ausschließlich bei anaeroben Bakterien unter reduktiven Bedingungen bekannt. Mit abnehmendem Chlorierungsgrad verbessert sich die Abbaubarkeit der Chlorethene unter aeroben Bedingungen, während sie unter anaeroben Bedingungen schlechter wird (Abb. 5.2-2). Demzufolge musste der Chlorgehalt der Eppelheim-Chlorethene - insbesondere des PCE - zunächst unter anaeroben Bedingungen reduktiv erniedrigt werden.

Die Mikrobiologie der reduktiven Eliminierung von PCE und der anderen Chlorethene aus dem Grundwasser in der Wasseranlage folgt den mikrobiologischen Prinzipien Nr. 2, 3 und 4, die bereits in Kapitel 4.2 für die Bodenbehandlung erläutert wurden.

Dabei sollte die reduktive Dechlorierung sich entweder cometabolisch unter methanogenen Bedingungen vollziehen (Abb. 5.2-3) oder durch eine anaerobe Veratmung von PCE und TCE initiiert werden (Abb. 5.2-4).

Dabei ist ein geeignetes Co-Substrat für die reduktive Dechlorierung der Chlorethene notwendig. Laborversuche hatten gezeigt, dass unter anaeroben Bedingungen Substrate entstehen, die von Methanbakterien genutzt werden können.

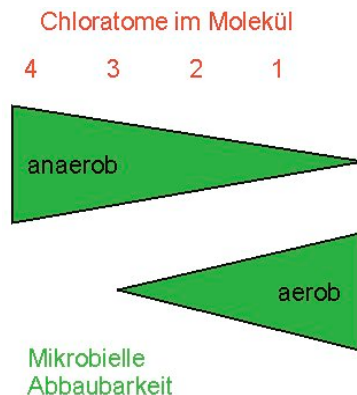


Abb. 5.2-2. Zusammenhang zwischen dem Chlorierungsgrad der Chlorethene und ihrer mikrobiellen Abbaubarkeit unter anaeroben oder aeroben Bedingungen.

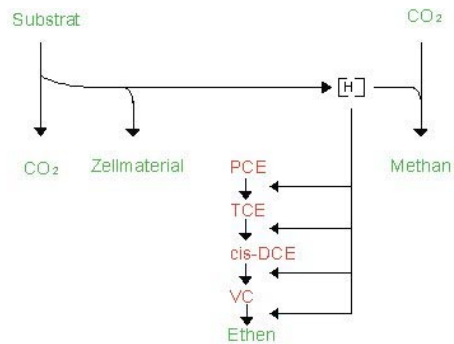


Abb. 5.2-3. Reduktive Dechlorierung von Chlorethenen unter methanogenen Bedingungen.

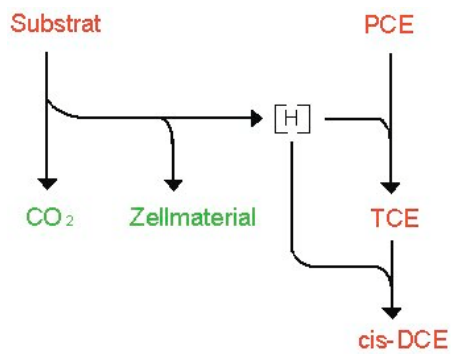


Abb. 5.2-4. Dechlorierung von PCE und TCE durch anaerobe Chlorethenatmung.

5.2.3 Aerobe Wasserbehandlung

Aus mikrobiologischer Sicht musste der anaeroben Wasserbehandlung eine aerobe Wasserbehandlung nachgeschaltet werden, da davon auszugehen war, dass die BTX-Aromaten ausschließlich unter aeroben Bedingungen mit maximaler Geschwindigkeit zu CO_2 oxidiert werden (Abb. 5.2-5).

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 6: Der Abbau der BTX-Aromaten muss zweckmäßigerweise unter aeroben Bedingungen erfolgen.

Darüber hinaus sollten aerobe Bedingungen etabliert werden, damit nicht umgesetztes organisches Substrat und wasserlösliche Gärungsendprodukte zu CO_2 oxidiert werden, um den BSB des Wassers zu entfernen (Abb. 5.2-6).

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 7: Der BSB des aus der anaeroben Wasserbehandlung austretenden Wassers muss unter aeroben Bedingungen abgebaut werden. Dabei sollen nicht umgesetztes organisches Substrat und Gärungsendprodukte zu CO_2 oxidiert werden.

Der Stoffwechsel methanotropher Bakterien ist durch die aerobe Nutzung von Methan als Quelle von Kohlenstoff und Energie charakterisiert. Die Nutzung von Methan als Substrat ist an das Enzym Methanmonooxygenase geknüpft. Letztlich oxidieren methanotrophe Bakterien das Methan zu CO_2 (Abb. 5.2-7).

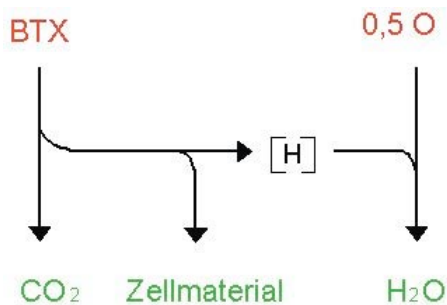


Abb. 5.2-5. Mikrobielle Oxidation von BTX-Aromaten (siehe auch Abb. 3-3).

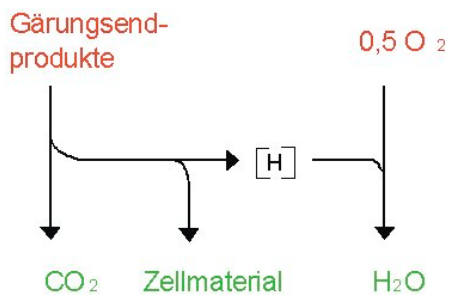


Abb. 5.2-6. Oxidation von organischer Fracht durch aerobe respiratorische Mikroorganismen.

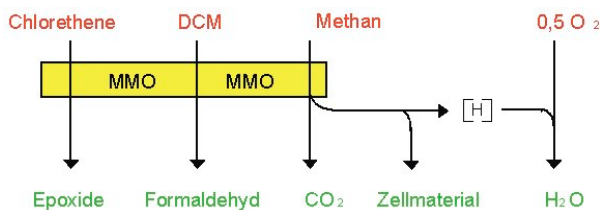


Abb. 5.2-7. Oxidation von Methan, Dichlormethan (DCM) und Chlorethenen durch methanotrophe Bakterien. Das Enzym Methanmonooxygenase (MMO) cooxidiert die Kontaminanten (siehe auch Abb. 3.2-1).

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 8: Die Dechlorierung von Dichlormethan und der unter anaeroben Bedingungen nicht umgesetzten niedriger chlorierten Chlorethene soll mit Hilfe von Methanmonooxygenase erfolgen. Dazu sollten methanotrophe Bedingungen etabliert werden, so dass methanotrophe Bakterien, die dieses Enzym enthalten, zur Entwicklung kommen können.

Energiegewinnung und Wachstum methanotropher Bakterien ist nur mit Methan möglich (Abb. 5.2-7). Da aber Methan und die Kontaminanten (DCM, Chlorethene) miteinander um das aktive Zentrum der Methanmonooxygenase konkurrieren, und alle diese Verbindungen mit Aktivitäten und Affinitäten umgesetzt werden, die etwa in der gleichen Größenordnung derjenigen von Methan liegen, führen diese Verbindungen zu einer Hemmung des Bakterienwachstums. Es muss deshalb verfahrenstechnisch dafür gesorgt werden, dass die Kontaminanten umgesetzt werden können, ohne dass die methanotrophen Bakterien inaktivieren.

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 9: Der Kontaminantenabbau unter methanotropen Bedingungen muss technisch so realisiert werden, dass eine dauerhafte Hemmung der Bakterien, und als Folge davon ihrer dechlorierenden Aktivität, nicht eintritt.

Es war zu erwarten, dass das im kontaminierten Wasser enthaltene Sulfat unter anaeroben Bedingungen mikrobiell zu Sulfid reduziert wird (Abb. 5.2-8). Eine weitere wichtige Funktion des Aerobreaktors bestand deshalb in der Reoxidation des Sulfids zu Sulfat (Abb. 5.2-9). Das Sulfid reagiert mit dem vorhandenen Luftsauerstoff entweder spontan chemisch und/oder es erfolgt eine von *Thiobacilli* katalysierte Reoxidation zu Schwefelsäure

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 10: Unter anaeroben Bedingungen entsteht in der Wasseranlage Sulfid als Folge der Sulfatreduktion durch desulfurizierende Bakterien. Eine weitere Funktion der aeroben Bioreaktoren besteht deshalb in der chemischen und/oder biologischen Reoxidation des Sulfids zum Sulfat.

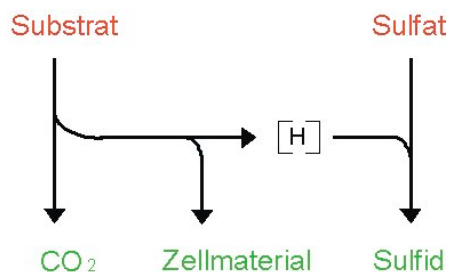


Abb. 5.2-8. Sulfidbildung aus Sulfat durch desulfurizierende Bakterien unter anaeroben Bedingungen.

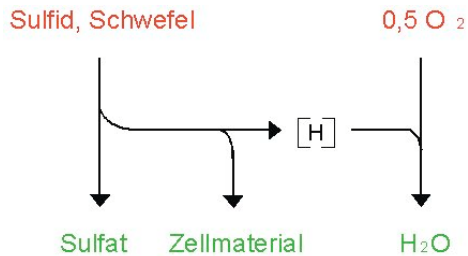


Abb. 5.2-9. Mikrobielle Oxidation reduzierter Schwefelverbindungen unter aeroben Bedingungen.

5.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien bei der Wasserbehandlung

Die Behandlung des kontaminierten Wassers in Festbett-Bioreaktoren hatte die folgenden Aufgaben zu erfüllen:

- Entfernung von Nitrat
- Dechlorierung von PCE
- Abbau der BTX-Aromaten
- Abbau von Dichlormethan (DCM)
- Abbau organischer Substanz
- Reoxidation reduzierter Schwefelverbindungen

5.3.1 Auswahl eines geeigneten Elektronendonators für Denitrifikation und reduktive Dechlorierung der Chlorethene

Zur Entfernung von Sauerstoff aus dem kontaminierten Wasser durch aerobe Bakterien, zur Reduktion von Nitrat durch denitrifizierende Bakterien und für die reduktive Dechlorierung von PCE durch anaerobe Bakterien musste dem kontaminierten Wasser ein geeigneter Elektronendonator zugesetzt werden (Mikrobiologisches Prinzip Nr. 5, Kap. 5.2-1). Als Elektronendonator bzw. Co-Substrat wurde Saccharose ausgewählt. Neben Saccharose waren auch Methanol, Acetat und komplexe Substrate in Betracht gezogen worden.

Für Methanol sprach der günstige Beschaffungspreis. Methanol wurde aber wegen seiner prinzipiellen Giftigkeit und Brennbarkeit dennoch nicht als Co-Substrat ausgewählt. Außerdem hatte sich in der Vergangenheit im Rahmen der weltweiten Einzellerproteinprogramme eine mangelnde Akzeptanz von Methanol in der Bevölkerung (japanische Hausfrauen) herausgestellt, obgleich sachliche Gründe gegen Methanol nicht bestanden. Da das gereinigte Wasser über einen Schluckbrunnen reinfiltriert werden sollte, war eine prinzipielle Verbindung zum Trinkwasser gegeben, so dass jenseits der sachlichen Gründe auch nicht auszuschließende Sensibilitäten in der Bevölkerung gegen den Einsatz von Methanol sprachen.

In der Technik mikrobieller Stoffumwandlungen und Stoffproduktionen werden komplexe Substrate (z.B. Melasse, Maisquellwasser) insbesondere wegen ihrer Preisgünstigkeit eingesetzt. Gegen die Verwendung komplexer Substrate bei der Wasserreinigung in Eppelheim sprach ihre wenig definierte Zusammensetzung und die Einschätzung, dass ein vollständiger Abbau zu CO₂ unter Betriebsbedingungen möglicherweise nicht gewährleistet werden kann.

Acetat erschien prinzipiell geeignet, insbesondere da Acetat von methanogenen Bakterien als Substrat genutzt werden kann. Es wurde aber davon ausgegangen, dass Saccharose zu einer umfangreicheren Anzahl von Folgeverbindungen - einschließlich Acetat - umgesetzt wird, so dass eine größere Vielfalt aerober und anaerober Mikroorganismen mit besserer Stabilität der Biozönosen in den Biofilmen zur Entwicklung kommen können. Darüberhinaus kann Saccharose unter aeroben Bedingungen vollständig zu CO₂ und Biomasse umgesetzt werden.

Für Saccharose sprach außerdem die Verwendung als Lebensmittel und die damit verbundene Akzeptanz, sowie die gute Handhabbarkeit und der noch tragbare Preis. Während der Adaptation der einzelnen Bioreaktionen wurden zunächst sowohl Saccharose als auch Acetat erprobt. Dabei wurde Saccharose rascher abgebaut als Acetat. Die eingesetzte Saccharosekonzentration von 0,2 % hatte sich aus Laborversuchen ergeben.

5.3.2 Physikalisch-chemische Betriebsparameter

Temperatur: In Laborversuchen wurden bei 30 °C gute Abbauergebnisse erzielt. Es wurde deshalb eine Betriebstemperatur von ca. 30 °C für die Wasserbehandlung in den Festbettreaktoren eingestellt. Die Temperierung des kontaminierten Wassers erfolgte über eine Flüssiggas-Thermenheizung mit Wärmerückgewinnung über einen Plattenwärmetauscher. Die Temperierung des Wassers im Zusammenwirken mit einer Zeltheizung gewährleisteten einen frostsicheren Betrieb der Wasserbehandlung. Ferner waren die folgenden Temperaturmessstellen vorgesehen: "Zulauf Denitrifikation", "Zulauf Anaerobreaktor", "Zulauf Aerobreaktor", "Ablauf Aerobreaktor".

Wasserstoffionenkonzentration: Der pH-Wert des Wassers konnte an drei Messstellen in der Wasserbehandlungsanlage kontinuierlich aufgenommen werden. Dies waren "Zulauf Denitrifikation", "Zulauf Anaerobreaktor" und "Zulauf Aerobreaktor". Durch Zudosierung von Salzsäure (10 % HCl) oder Natronlauge (10 % NaOH) wurde der pH-Wert auf ca. 7,0 im Einlauf eingestellt.

Gelöstsauerstoffgehalt und Redoxpotential: O₂-gelöst und Redoxpotential sind zwei wichtige Betriebsparameter, die Auskunft über die Versorgung mit Sauerstoff (z.B. im Aerobreaktor) bzw. Abwesenheit von Sauerstoff und das Vorherrschen hinreichend reduzierender Bedingungen (z.B. im Anaerobreaktor) liefern. Zusätzlich zur Abbauleistung der einzelnen Bioreaktoren wurden die Parameter O₂-gelöst und Redoxpotential zur Steuerung der Zugabe des Co-Substrats Saccharose zur Herstellung anaerober Bedingungen (Denitrifikationsreaktor, Anaerobreaktor) und der Belüftung (Aerobreaktor) herangezogen. Im Betrieb stellten sich die **Sulfatgehalte als hervorragender Steuerparameter heraus (Kap. 5.4.4.1).**

5.3.3 Beimpfung der Festbettreaktoren

Untersuchungen von Rammkernbohrungen hatten ergeben, dass im Deponiekörper Eppelheim Mikroflora mit Abbauaktivitäten hinsichtlich der Standortkontaminanten vorliegen (Meyer et al. 1993, Refae 1994). Mikroflora mit der Befähigung zum aeroben Abbau von BTX-Aromaten traten im gesamten Deponiekörper auf (Abb. 4.3-3). Mikroflora mit der Befähigung zur reduktiven Dechlorierung von Chlorethenen traten demgegenüber nur ab etwa 6 m Tiefe im Deponiekörper auf (Abb. 4.3-3). Demzufolge wurden die Bioreaktoren mit einer Aufschwemmung von Standortboden angeimpft. Dazu wurde im Bereich der Baugrube ein komplettes Bodenprofil erbohrt (100 mm Bohrschnecke). Aus diesem Profil wurden jeweils 40 kg des Bodens aus 4 bis 8 m Tiefe entnommen und mit 1 m³ Wasser unter Rühren aufgeschwemmt. Mittels einer Schlauchpumpe wurde die gesamte Aufschwemmung von oben auf das vollständig geflutete Kiesbett der Bioreaktoren aufgepumpt. Dann wurde der gesamte Bioreaktor im Kreislauf umgepumpt, so dass der Feinanteil der Aufschwemmung die gesamte Oberfläche des Kiesbettes animpfen konnte.

5.3.4 Mikrobiologische Adaptation der Festbettreaktoren

Zur Etablierung und Adaptation von Biofilmen mit den geforderten Abbauaktivitäten wurden die Bioreaktoren jeweils für sich getrennt mit den spezifisch notwendigen Komponenten (Nährstoffe, Kontaminanten) zirkuliert. Die Bioreaktoren wurden in KW 15/92 mit Bodensuspension beimpft. Mit Beginn des Entsorgungsbetriebs in KW 45/92 war die insgesamt 30 Wochen umfassende biologische Adaptationsphase der Wasseranlage beendet (Abb. 5.1-1).

Denitrifikationsreaktor. Der Denitrifikationsreaktor war wie ein Sandfilter aufgebaut.

In KW 21 wurde dem Zirkulationswasser Natriumacetat (100 mg NaAc/l) plus Kaliumnitrat (200 mg KNO₃/l) hinzugefügt. Die Maßnahme zielte auf die Selektion eines denitrifizierenden Biofilms durch Schaffung anaerober Bedingungen und die Bereitstellung von Nitrat als Elektronenakzeptor ab, wobei zunächst die Kontaminanten abwesend sein sollten (mikrobiologisches Prinzip Nr. 5). In KW 24 wurden dann die Kontaminanten hinzugefügt (PCE, TCE u. DCM, je 5 mg/l). Die Gegenwart der Kontaminanten in dem inzwischen existierenden Biofilm sollte solche Denitrifikanten selektieren und zur weiteren Entwicklung bringen, deren Wachstum und Aktivitäten von den Kontaminanten nicht gehemmt werden. In KW 27 und KW 36 wurde erneut Substrat zudosiert (jeweils 100 mg NaAc/l).

Anaerobreaktor. In KW 21 wurde das Zirkulationswasser des Anaerobreaktors mit Natriumacetat (1g NaAc/l) plus Saccharose (1 g/l) versehen. Die Substrate führten zunächst zum Verbrauch von Sauerstoff und dann zur Etablierung eines anaeroben Biofilms auf dem Kiesbett. Zur Selektion und Etablierung eines LCKW-abbauenden anaeroben Biofilms wurde dem Zirkula-

tionswasser in KW 24 jeweils 10 mg/l PCE, TCE und DCM zudosiert. In KW 33 wurden erneut 10 mg/l DCM gegeben. Verbrauchtes Substrat im Zirkulationswasser wurde in KW 27 (je 1 g/l NaAc und Saccharose) und KW 36 (0,5 g/l NaAc plus 1 g/l Saccharose) ersetzt.

Aerobreaktor. Der Aerobreaktor wurde in KW 15 mit Bodensuspension beimpft. Den mikrobiologischen Prinzipien Nr. 6 - 9 (Kap. 5.2.3) entsprechend wurde in KW 27 die Methanversorgung mit einem Gemisch aus 1 % Methan in Luft gestartet. Die entstehende Abluft enthielt noch ca. 0,25 % Methan. Unter diesen Betriebsbedingungen war Methan die einzige Kohlenstoff- und Energiequelle, so dass auf dem Kiesbett ein Biofilm aus methanotrophen Bakterien zur Entwicklung kam. Das in diesen Bakterien enthaltene Enzym Methanmonooxygenase sollte zum epoxidativen Abbau von DCM gemäß (Abb. 5.2-7) genutzt werden. In KW 33 und KW 38 erhielt der Aerobreaktor dann jeweils 10 mg/l DCM.

Eine Adaptation des Aerobreaktors im Hinblick auf den Abbau von BTX-Aromaten gemäß dem mikrobiologischen Prinzip Nr. 6 (Kap. 5.2.3) erfolgte nicht. Im Betrieb der Wasseranlage fallen im Ausgang des Anaerobreaktors nicht umgesetzte Saccharose und aus Saccharose entstandene Gärungsendprodukte sowie andere mikrobielle Stoffwechselprodukte an. Gemäß dem mikrobiologischen Prinzip Nr. 7 (Kap. 5.2.3) sollten diese Verbindungen im Aerobreaktor zu CO₂ oxidiert werden. Über Art und Menge dieser Stoffe lagen seinerzeit allerdings keine Informationen vor, so dass eine Adaptation des Aerobreaktors nicht erfolgte. Es wurde vielmehr davon ausgegangen, dass aufgrund der leichten biologischen Abbaubarkeit von BTX-Aromaten bzw. von Gärungsendprodukten, die für den Abbau notwendigen Mikroflora während des Betriebs des Reaktors relativ leicht zur Entwicklung kommen. Diese Einschätzung hat sich später im praktischen Betrieb bestätigt.

Die Reoxidation von Sulfid war eine weitere Funktion des Aerobreaktors (mikrobiologisches Prinzip Nr. 10, Kap. 5.2.3). Da diese Reaktion sowohl mikrobiell als auch chemisch erfolgt, wurde keine biologische Adaptation des Reaktors vorgesehen.

Zur Aufnahme des Entsorgungsbetriebs wurden die biologisch adaptierten Bioreaktoren hintereinandergeschaltet und im Durchfluss betrieben (Abb. 5.1-1). Dabei wurde nach dem Anaerobreaktor und nach dem Aerobreaktor jeweils ein Sandfilter installiert, um eine Überführung von Schwemmstoffen in der Anlage zu unterbinden.

5.3.5 Zusammenfassung des mikrobiologischen Verfahrenskonzeptes für die Wasserbehandlung in Bioreaktoren

Bei der Wasserbehandlung wurden die folgenden mikrobiologischen Verfahrenskonzepte angewendet:

1. Die Behandlung des kontaminierten Wassers in Festbettbioreaktoren bietet, z.B. gegenüber Submersverfahren, den Vorteil, dass der überwiegende Teil der gebildeten

mikrobiellen Biomasse als **Biofilm** auf den anorganischen Trägermaterialien aufwächst und deshalb das gereinigte Wasser nicht belastet.

2. Die **Entfernung von Nitrat** erfolgt durch mikrobielle Denitrifikation zu gasförmigem N₂. Als Substrat für die Entfernung von Sauerstoff und als Elektronendonator für die Denitrifikation wird Saccharose eingesetzt. Die dementsprechende Anlage war der **Denitrifikationsreaktor**.
3. Zur **reduktiven Dechlorierung von PCE** werden anaerobe Bedingungen mit einem für Methanbakterien günstigen negativem Redoxpotential geschaffen. Als Co-Substrat wird Saccharose eingesetzt. Die dementsprechende Anlage war der **Anaerobreaktor**.
4. **DCM und niedriger chlorierte Chlorethene** werden unter aeroben Bedingungen vom Enzym Methanmonooxygenase epoxidativ angegriffen. Da das Enzym von methanotrophen Bakterien gebildet wird, werden diese unter aeroben Bedingungen mit Methan als Substrat zur Entwicklung gebracht. Die dementsprechende Anlage war der **Aerobreaktor**.
5. Der **Abbau der BTX-Aromaten** erfolgt am schnellsten und vollständigsten unter aeroben Bedingungen. Dies war eine weitere Hauptfunktion des **Aerobreaktors**.
6. Die Mineralisierung organischer Substanz zu CO₂ und die Reoxidation reduzierter Verbindungen (z.B. Sulfid) erfolgt ebenfalls im Aerobreaktor.

5.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis

Die Wasseranlage wurde mit den folgenden drei unterschiedlichen Wässern beaufschlagt:

- mit LCKW hochkontaminiertes Fremdwasser aus einem Schadensfall in Weinheim
- Infiltrations-Wasser vom Standort Eppelheim
- Grundwasser vom Standort Eppelheim

Die Wasseranlage wurde überwiegend mit einer Leistung von 2-5 m³ pro Stunde kontaminiertem Wasser betrieben. Das Wasser war mit bis zu 2 mg pro Liter LCKW und bis zu 10 mg pro Liter BTX belastet. Die hervorragende Abbauleistung der Wasseranlage ging sowohl aus den laufenden Vorort Messungen der Fa. Umweltschutz Nord als auch durch Laborversuche an der Universität Bayreuth und dem Engler-Bunte-Institut der DVGW-Forschungsstelle hervor. Die mittlere Reinigungsleistung für LCKW bei durchschnittlichen Durchflussraten lag bei etwa 87 %, davon fanden sich ca. 7 % in abiotischen Senken wieder, wie z.B. Strippung in die Luft oder Adsorption an Festbettmaterial. Daraus ergibt sich der mikrobielle Kontaminantenabbau in der Wasseranlage zu etwa 80 %, was einen ausgezeichneten Wert darstellt. Der Abbau der LCKW fand überwiegend im anaeroben Anlagenteil statt.

Die BTX-Aromaten wurden in der Wasseranlage ebenfalls mit hervorragendem Ergebnis eliminiert. Messungen zeigten, dass von einer Gesamtmineralisation der BTX-Aromaten in der aeroben Stufe von mindestens 99 % auszugehen ist.

Die Wasseranlage war auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten leistungsfähig (Abschlußbericht zum Modellstandort Eppelheim, Ing. R. W. Ashauer & Partner GmbH, 1995). Unter zugrunde Legung der in Eppelheim bestehenden Betriebsbedingungen, Maximalkonzentrationen von 500 mg pro Liter LCKW und 2 mg pro Liter BTX-Aromaten und einer mittleren Beaufschlagung mit 5 m³ pro Stunde Wasser, ergaben sich Behandlungskosten von DM 5,95 DM pro m³. Tatsächlich war die Wasserbehandlungsanlage auf einen stündlichen Durchsatz von 10 m³ ausgelegt, wofür sich die Kosten auf DM 3,45 m³/Wasser belaufen. Im Routinebetrieb wäre ein nahezu automatisierter Anlagenbetrieb mit reduziertem Personaleinsatz vorstellbar, wobei sich die Kosten auf DM 3,30 pro m³ vermindern würden.

Die am Standort Eppelheim entwickelte und betriebene Anlage für die biologische Behandlung von LCKW-BTX-Mischkontaminationen ist die erste ihrer Art weltweit gewesen. Die Anlage hat gezeigt, dass sich die notwendigen mikrobiologischen Prinzipien erfolgreich technisch umsetzen lassen.

Im folgenden werden die mikrobiologischen Verfahrensergebnisse für die Entfernung von Nitrat, die Dechlorierung der LCKW und den Abbau der BTX-Aromaten in der Anlage exemplarisch dargestellt.

5.4.1 Etablierung der mikrobiellen Denitrifikation

Für die Eliminierung von Nitrat war der Denitrifikationsreaktor vorgesehen. Zu Beginn seiner Adaptation in KW 21 wurde das Wasser mit 100 mg Natriumacetat pro Liter versetzt, um die notwendige Sauerstoffzehrung einzuleiten und zur Bereitstellung eines Substrates für die Denitrifikation. Außerdem wurde das Wasser zusätzlich zum natürlichen Nitratgehalt mit 200 mg Kaliumnitrat pro Liter versetzt, so dass sich eine Gesamtkonzentration von 250 mg Nitrat pro Liter Wasser ergab. Die Entwicklung eines denitrifizierenden Biofilms vollzog sich nur langsam. Es dauerte bis zur KW 37, also 4 Monate lang, bis die gesamte Nitratfracht eliminiert worden war. Weitere Zugaben von Nitrat in der KW 40 und KW 42 zeigten dann aber, dass sich ein denitrifizierender Biofilm erfolgreich etabliert hatte, da zugegebenes Nitrat sehr rasch eliminiert wurde. Die Hauptreaktion unter diesen Bedingungen war die Reduktion des Nitrats zu N₂, wobei letzteres das System gasförmig verließ.

Als geringfügige Nebenreaktion trat ebenfalls eine Nitratammonifikation auf, bei der das Nitrat zu Ammonium reduziert wurde. Das Ammonium war aber immer nur kurzfristiges Intermediäres, da es anschließend vermutlich in Zellmasse assimiliert wurde.

Mit der Etablierung eines denitrifizierenden Biofilms ging eine Absenkung des Redoxpotentials von +245 mV in KW 21 auf -130 mV in KW 32 einher. Ein zwischenzeitlicher Anstieg des Redoxpotentials in KW 34 auf +40 mV wurde durch Frischwasserzufuhr in der KW 34 verursacht. Das negative Redoxpotential im Wasser des Denitrifikationsreaktors ist ein Indikator für die Existenz sauerstoffzehrender Mikroorganismen und die Einstellung anaerober Bedingungen. Der

rasche Abbau von Nitrat bei zugesetzten Nitratpulsen ist ein Indikator für das Vorliegen eines denitrifizierenden Biofilms.

Im Zuge der Adaptation des Denitrifikationsreaktors stellte sich weiter heraus, dass sich LCKW-eliminierende mikrobielle Bedingungen sehr leicht etablieren lassen, denn im Zeitraum KW 34 bis 37, als sich offensichtlich hinreichend anaerobe und reduktive Bedingungen entwickelt hatten, wurde PCE im Denitrifikationsreaktor eliminiert. Da PCE nur unter anaeroben Bedingungen dechloriert wird, ist dies ein weiterer Bioindikator für die erfolgreiche Etablierung anaerober Bedingungen im Denitrifikationsreaktor. Für den Betrieb der Anlage war demzufolge davon auszugehen, dass die Eliminierung der LCKW bereits im Denitrifikationsreaktor einsetzen würde. Dies stand nicht im Gegensatz zu der ursprünglichen Annahme, dass denitrifizierende Bedingungen eine reduktive Dechlorierung der LCKW unter methanogenen Bedingungen behindern würde, da die Dechlorierung von PCE erst bei niedrigen Nitratkonzentrationen und im abstromigen Teil des Festbettes einsetzte.

Nachdem der Biofilm im Denitrifikationsreaktor einmal etabliert war, vollzog sich die anschließende Behandlung verschiedener Wässer in Bezug auf die Eliminierung von Nitrat stets problemlos und ohne jegliche Auffälligkeit.

Besonders bemerkenswert war darüber hinaus, dass im Denitrifikationsreaktor von Anbeginn an DCM abgereichert wurde.

5.4.2 Etablierung der reduktiven Dechlorierung der LCKW

Die Adaptation des Anaerobreaktors erfolgte in KW 24, in Gegenwart von je 1 g Natriumacetat plus Saccharose pro Liter Wasser. Außerdem wurden als LCKW-Kontaminanten jeweils 10 mg pro Liter PCE, TCE und DCM hinzugefügt.

Unter diesen Bedingungen wurde Saccharose im wesentlichen zu Acetat umgesetzt, das dann weiter verwertet wurde. Saccharose erwies sich gegenüber Acetat als das bessere Substrat, da es schneller umgesetzt wurde. Das Redoxpotential im Anaerobreaktor war bereits nach zwei Wochen von +285 mV auf ca. -150 mV gesunken und fiel bis zur KW 33 stetig bis auf -290 mV ab. In der KW 34 wurde Wasser aus der Denitrifikationsstufe zugeleitet, was zu einem leichten Anstieg des Redoxpotentials auf Werte zwischen -150 mV bis -180 mV führte. Insgesamt stellte sich ein deutlich negativeres Redoxpotential als im Denitrifikationsreaktor ein.

Es wurden sämtliche LCKW während der Adaptationsphase eliminiert. Dies ist ein Indikator für die Etablierung der gewünschten dechlorierenden Biofilme. DCM wurde innerhalb von 8 Wochen, mit praktisch der gleichen Kinetik wie im Denitrifikationsreaktor, vollständig eliminiert. Ebenso waren in KW 32, also nach 8 Wochen, ebenfalls das zugefügte PCE und TCE eliminiert. Dabei traten große Mengen von cis-DCE und kleinere Mengen von VC intermediär auf. Dies war ein eindeutiger Indikator für eine reduktive mikrobielle Dechlorierung der Chlorethene, der auf die Etablierung entsprechender aktiver Biofilme schließen ließ.

Da das Wasser einen Geruch nach Schwefelwasserstoff (H_2S) aufwies, von elementarem Schwefel (S^0) getrübt war, nur sehr wenig Sulfat enthielt und kein Methan nachgewiesen werden konnte, erfolgte die reduktive Dechlorierung der LCKW offenbar überwiegend durch die Tätigkeit desulfurizierender Bakterien.

5.4.3 Etablierung aerober methanotropher Bedingungen

In der aeroben Stufe der Wasserbehandlung musste eine Vielzahl biologischer Leistungen erbracht werden (Kap. 5.2.3). Es wurde davon ausgegangen, dass die meisten dieser Leistungen, wie z.B. Abbau von nicht umgesetzter Saccharose, Gärungsendprodukten und sonstiger organischer Substanz (BSB), relativ leicht und ohne besondere Maßnahmen vom biologischen System erbracht werden können. Ebenso wurden keine Maßnahmen zur gezielten Selektion einer BTX-Aromaten-abbauenden Mikroflora getroffen, da davon ausgegangen wurde, dass sich eine Aromaten-abbauende Mikroflora unter aeroben Bedingungen leicht und spontan entwickeln sollte. Ebenso wurde in der Reoxidation von Sulfid zu Sulfat, die in Gegenwart von Sauerstoff auch als rein chemische Reaktion erfolgt, kein besonderes Problem gesehen (Kap. 5.2.3).

Demgegenüber zielten die Maßnahmen auf die Etablierung eines methanotrophen Biofilms unter aeroben Bedingungen ab. Die im Biofilm enthaltenen Methan-oxidierenden Bakterien produzieren gemäß dem mikrobiologischen Prinzip Nr. 8 (Kap. 5.2.3) das Enzym Methanmonooxygenase, das die Kontaminante DCM umsetzt. Deshalb erfolgte eine Versorgung des Aerobreaktors mit Methan in Luft, wobei wegen der Konkurrenz zwischen Methan und Dichlormethan (Mikrobiologisches Prinzip Nr. 9, Kap. 5.2.3) die Methanversorgung im Wechsel jeweils 1 Stunde ausgesetzt wurde.

Der Zirkulationsbetrieb des Aerobreaktors wurde in KW 27/92 unter rein methanotrophen Bedingungen gestartet. Unter diesen Bedingungen waren in der Abluft nur noch ca. $\frac{1}{4}$ des in der Zuluft zugeführten Methans nachweisbar. Dies konnte als ein erstes Indiz für die Entwicklung einer mikrobiellen Methanoxidation gewertet werden. Nach 6-wöchigem rein methanotrophen Betrieb wurde dem Aerobreaktor in KW 33/92 erstmalig DCM (10 mg/l) zugesetzt. Dabei erfolgte, wie auch bei allen weiteren Zugaben von DCM in KW 38/92 und KW 42/92 eine sehr rasche Eliminierung bis unter die Nachweisgrenze. Dies war ein weiterer Beweis für die Entwicklung eines methanotrophen Biofilms und die Befähigung des darin enthaltenen Enzyms Methanmonooxygenase zur Dechlorierung von DCM unter den Bedingungen des praktischen Betriebs im Aerobreaktor. Demzufolge war die Etablierung methanotropher, DCM-eliminierender Bedingungen in KW 44/92, also innerhalb von 11 Wochen, erfolgreich gelungen.

5.4.4 Mikrobiologie des Entsorgungs- betriebs

Die biologisch aktivierten Reaktoren wurden in Serie geschaltet und der Entsorgungsbetrieb aufgenommen. Dabei wurden die nachfolgend aufgeführten verschiedenen Fremd- und Standortwässer in der Anlage behandelt:

1. LCKW-kontaminiertes Fremdwasser, Schadensfall Weinheim (KW 45/92 - KW 47/93)
2. LCKW/BTX-kontaminiertes Infiltrationswasser, in-situ (KW 47/93 - KW 03/94)
3. LCKW/BTX-kontaminiertes Infiltrationswasser, in-situ, unter Zudotierung von LCKW-kontaminiertem Fremdwasser, Schadensfall Weinheim (KW 03/94 - KW 13/94)
4. Kreislaufbetrieb zur Behandlung von Restkontaminationen (KW 13/94 - KW 17/94)
5. Kontaminiertes Grundwasser, Pegel UN1, Pegel 1503 (KW 17/94 - KW 25/94)
6. Kontaminiertes Grundwasser, Pegel UN1, Pegel 1503, unter Zudotierung von LCKW-kontaminiertem Fremdwasser, Schadensfall Weinheim (KW 25/94 - KW 28/94)
7. Kontaminiertes Grundwasser, Pegel UN1, Pegel 1503 (KW 28/94 - KW 31/94)
8. Kontaminiertes Grundwasser, Pegel UN1, Pegel 1503, unter Zudotierung von LCKW-kontaminiertem Fremdwasser, Schadensfall Weinheim (KW 31/94 - KW 35/94)

Die biologische Wasserbehandlung wurde also zunächst auf den Abbau von LCKW abgestellt und erst anschließend auf die Behandlung von LCKW/BTX-Mischkontaminationen. Außerdem sollten Erfahrungen mit dem Betrieb der Anlage gewonnen werden, sowie Durchflussraten zwischen $0,8 \text{ m}^3/\text{h}$ und $10 \text{ m}^3/\text{h}$ im Hinblick auf den Betrieb und die Reinigungsleistung der Wasserbehandlungsanlage erprobt werden.

Das bei der Behandlung hochkontaminierter Fremdwässer im Entsorgungsbetrieb erzielte mikrobiologische Verfahrensergebnis soll im folgenden exemplarisch dargestellt werden.

5.4.4.1 Mikrobielle Eliminierung von Nitrat und Nährstoffgehalte in der Wasseranlage

Während der Behandlung von mit LCKW hochkontaminiertem Fremdwasser kam es zu einer sehr raschen Eliminierung des Nitrats im Denitrifikationsreaktor (Abb. 5.4-1). Von den ca. 48 mg Nitrat/l im Einlauf waren im Auslauf des Denitrifikationsreaktors nur noch ca. 3 mg nachweisbar. Die Freihaltung des Anaerobreaktors von Nitrat zum Schutz der methanogenen Mikroflora war damit gewährleistet.

Das einlaufende Wasser enthielt ca. 180 mg Sulfat pro Liter. Bereits im Denitrifikationsreaktor trat massive Sulfatreduktion auf, die sich im Anaerobreaktor noch fortsetzte, denn hier waren nur noch ca. 7 % der im Einlauf vorhandenen Sulfatkonzentration vorhanden. Im Sandfilter 1 blieb die Sulfatkonzentration niedrig. Im Aerobreaktor, Sandfilter 2 und im Auslauf der Anlage dagegen traten wieder sehr hohe Sulfatkonzentrationen von nahezu 80 % des im Einlauf vorhande-

nen Wertes auf. Für die Sulfatreduktion sind desulfurizierende Bakterien verantwortlich (Abb. 5.2-8). Diese haben einen strikt anaeroben Stoffwechsel und reduzieren Sulfat zu Schwefel (S°) und Schwefelwasserstoff (H_2S). Tatsächlich wiesen aus allen anaeroben Anlagenteilen gezogene Wasserproben H_2S -Geruch (faule Eier) auf und waren durch Partikel von elementarem Schwefel getrübt. Demgegenüber zeigten Wasserproben aus den aeroben Anlagenteilen weder H_2S -Geruch noch Schwefeltrübung. Die Reoxidation von H_2S und S° erfolgt chemisch mit Luft-sauerstoff oder mikrobiell durch Schwefeloxidierer nach (Abb. 5.2-9). Die *Sulfatgehalte* lassen sich also als *hervorragender Indikator* für bestehende anaerobe oder aerobe Verhältnisse in der Anlage nutzen. Beispielsweise zeigen die Sulfatgehalte in (Abb. 5.4-1) das Vorherrschen eindeutig anaerober Bedingungen im Denitrifikationsreaktor, Anaerobreaktor und Sandfilter 1, sowie eindeutig aerobe Bedingungen im Einlauf, Aerobreaktor, Sandfilter 2 und auslaufendem Wasser. Die Sulfatgehalte lassen sich mit einfachen Mitteln und relativ schnell bereits vor Ort ermitteln, während die Analyse der Kontaminanten in der Regel aufwendiger und zeitraubender ist. Die Sulfatgehalte sind deshalb ein *hervorragender Praxisparameter für die Überwachung und Steuerung* der Wasseranlage.

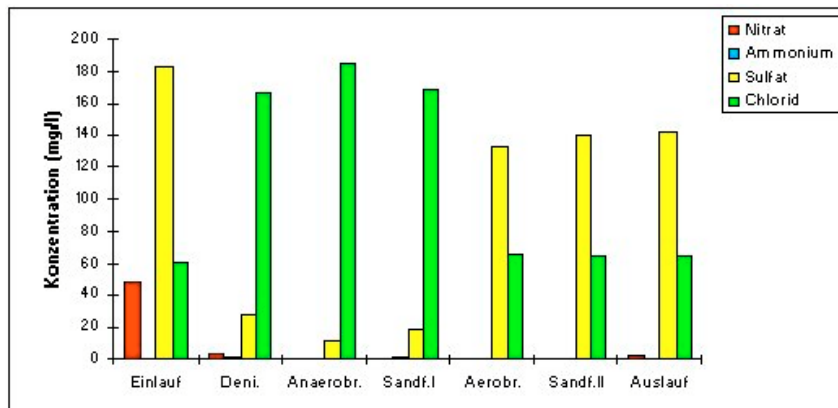


Abb. 5.4-1. Nährstoffgehalte in der Wasseranlage während der Behandlung von mit LCKW hochkontaminiertem Fremdwasser in KW 42/93. Die Werte beziehen sich auf den Auslauf der angegebenen Bioreaktoren. Nachweisgrenzen: 2,2 mg Nitrat/l; 0,2 mg Ammonium/l

5.4.4.2 Dechlorierung der LCKW

Die mikrobielle Dechlorierung von PCE ist bislang ausschließlich unter anaeroben reduktiven Bedingungen bekannt. Dies war der Hauptgrund für die Etablierung anaerober reduktiver Bedingungen im Anaerobreaktor. Tatsächlich reagierte die Wasseranlage entsprechend dieser theoretischen Vorstellungen (Abb. 5.4-2). Bei der Behandlung von LCKW-kontaminiertem Fremdwasser (KW 42/93) wurde die Anlage im Einlauf mit 0,112 mg PCE/l beaufschlagt. Nach dem Denitrifikationsreaktor waren noch 93 % des PCE vorhanden, nach dem Anaerobreaktor aber nur noch 32 % und nach dem Sandfilter 1 nur noch 2 % (Abb. 5.4-2). Dass die Eliminierung von PCE unter diesen Bedingungen auf mikrobieller reduktiver Dechlorierung beruht, ist durch die Messung von H_2S und S° bestätigt.

rierung beruht, zeigt das Auftreten der charakteristischen Intermediären TCE (hauptsächlich im Anaerobreaktor) und cis-DCE (hauptsächlich im Sandfilter 1). Man könnte nun auf die Überlegung verfallen, dass eine ausschließlich anaerobe Behandlung der LCKW ausreichen müsste. Tatsächlich zeigt aber (Abb. 5.4-2), dass am Ende der anaeroben Behandlung im Auslauf von Sandfilter 1 noch immer niedrigchlorierte Chlorethene (TCE, cis-DCE) auftreten, deren weiterer Abbau dann unter aeroben Bedingungen im Aerobreaktor und Sandfilter 2 erfolgen muss. Für die Einleitung der Dechlorierung von PCE sind also auch unter Praxisbedingungen anaerobe Verhältnisse notwendig, während für die nachfolgende vollständige Dechlorierung aerobe Bedingungen vorhanden sein müssen.

Die beiden Sandfilter der Wasseranlage waren ursprünglich als biologisch-inerte Anlagenteile vorgesehen. Sie sind dementsprechend auch niemals biologisch aktiviert worden. Die Funktion des Sandfilters 1 bestand darin, den anaeroben Anlagenteil vom aeroben Anlagenteil zu trennen. Der Sandfilter 2 sollte den aeroben Teil der Anlage sowie die gesamte Wasseranlage vom Auslauf trennen.

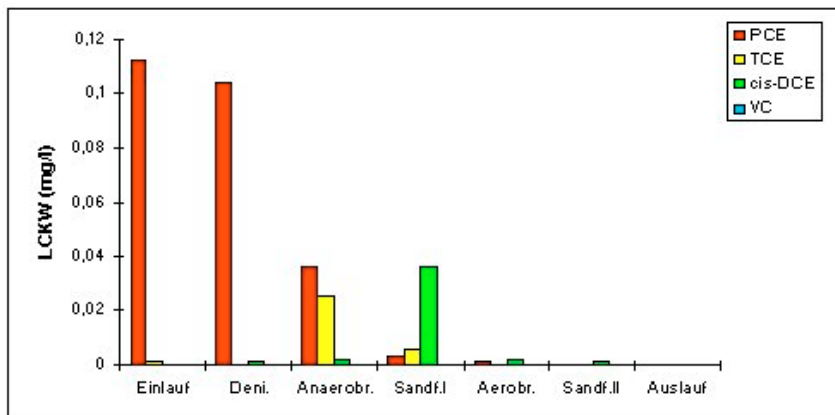


Abb. 5.4-2. LCKW-Gehalte in der Wasseranlage während der Behandlung von mit LCKW hochkontaminiertem Fremdwasser in KW 42/93. Die Werte beziehen sich auf den Auslauf der angegebenen Bioreaktoren. Nachweisgrenze: 0,001 mg/l.



Abb. 5.4-3. Färbungen der Biofilme in der Wasseranlage. Festbettmaterial aus den Bioreaktoren (von links nach rechts): Denitrifikationsreaktor, Anaerobreaktor, Sandfilter 1, Aerobreaktor und Sandfilter 2.

Tatsächlich entwickelte sich aber im praktischen Betrieb in beiden Sandfiltern eine aktive Mikrobiologie, denn der Sandfilter 1 entwickelte sich zu einem zweiten Anaerobreaktor, und der Sandfilter 2 entwickelte sich zu einem zweiten Aerobreaktor (Abb. 5.4-2).

Die Biofilme im Anaerobreaktor und im Sandfilter 1 waren schwarz gefärbt und wiesen H_2S -Geruch auf (Abb. 5.4-3). Die schwarze Farbe wird von eingelagerten Metallsulfiden, insbesondere Eisensulfid, gebildet und ist ein weiteres Indiz für das Vorherrschen anaerober desulfurizierender Bedingungen (Meyer et al. 1993). Demgegenüber wiesen die Biofilme des Aerobreaktors und des Sandfilters 2 die für Eisenoxide charakteristische gelbbraune Farbe auf und waren geruchlos (Abb. 5.4-3).

Den anaeroben Festbettreaktoren wurden Biofilmproben entnommen und im Labor im Hinblick auf biologische Aktivitäten analysiert (Refae 1994). PCE wurde in Biofilmproben aus den anaeroben Festbettreaktoren sowohl unter desulfurizierenden, methanogenen als auch denitrifizierenden Bedingungen dechloriert. In der frühen Betriebsphase (11 Wochen) der Wasseranlage dominierten die desulfurizierenden Eliminierungsaktivitäten mit Werten von 78 - 224 mg PCE/kg Trockengewicht und Tag. Die desulfurizierenden Eliminierungsaktivitäten für Chlorethene waren ca. 2 - 5-fach höher als die anderen Aktivitäten. Im weiteren Verlauf des Betriebs kamen die drei mikrobiellen Eliminierungsaktivitäten stets nebeneinander vor, allerdings änderte sich das Verhältnis. Mit geeigneten Maßnahmen, wie z.B. Änderung der Co-Substratdosierung und Zirkulation der Anlage, konnten die gewünschten denitrifizierenden (etwa 5-fach) und methanogenen (etwa 2-fach) Eliminierungsaktivitäten gesteigert werden. Dabei gingen die ungewünschten desulfurizierenden Eliminierungsaktivitäten um den Faktor 1 - 3 zurück.

Bei der Behandlung von mit LCKW und BTX kontaminiertem Infiltrationswasser wurde die Wasseranlage mit einer Gesamtfracht von 122,31 g LCKW beaufschlagt. Die aus dem Sandfilter 2 austretende Fracht betrug 5 g LCKW, nach dem Aktivkohlefilter waren keine LCKW mehr nachweisbar. Demzufolge wurden 96 % der LCKW-Gesamtfracht in den biologischen Stufen der Wasseranlage eliminiert.

5.4.4.3 Eliminierung der BTX-Aromaten

Die BTX-Aromaten verhielten sich in der Wasseranlage genau umgekehrt wie die LCKW. Dies wird aus der in (Abb. 5.4-4) dargestellten Behandlung von Infiltrationswasser deutlich. Die BTX-Aromaten wurden in den anaeroben Bioreaktoren (Denitrifikationsreaktor, Anaerobreaktor, Sandfilter 1) nicht angegriffen. Dagegen vollzog sich der Abbau unter aeroben Bedingungen bereits im Aerobreaktor nahezu quantitativ (Abb. 5.4-4). Die Persistenz der Aromaten in der Wasseranlage unter anaeroben Bedingungen und ihr sehr rascher Abbau unter aeroben Bedingungen stand in perfektem Einklang mit der mikrobiologischen Konzeption (Kap. 5.2.3, mikrobiologisches Prinzip Nr. 6).

Im praktischen Betrieb war festzustellen, dass der Abbau der niedriger chlorierten LCKW im aeroben Teil der Wasseranlage sehr viel rascher erfolgt, wenn BTX-Aromaten vorliegen. Offenbar können die am BTX-Abbau beteiligten Monoxygenasen auch LCKW dechlorieren.

Auf die erfolgreiche Reoxidation des Sulfids (Abb. 5.4-1) in den aeroben Bioreaktoren wurde bereits hingewiesen (Kap. 5.4.4.1).

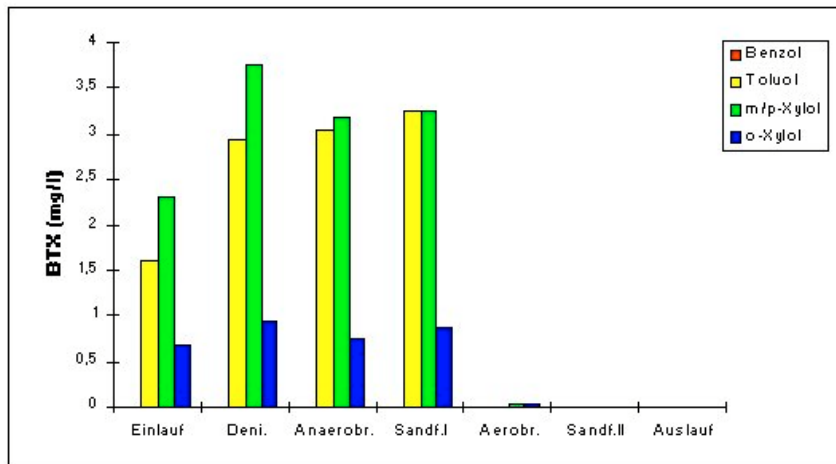


Abb. 5.4-4. BTX-Gehalte in der Wasseranlage während der Behandlung von Infiltrationswasser in KW 48/93. Die Werte beziehen sich auf den Auslauf der angegebenen Bioreaktoren. Nachweisgrenze: 0,001 mg/l.

Aus dem Aerobreaktor wurden Biofilmproben entnommen und auf das Vorliegen biologischer Aktivitäten im Labor geprüft (Refae 1994). In der frühen Betriebsphase (11 Wochen) wiesen Biofilmproben aus dem Aerobreaktor unter anaeroben Bedingungen geringe PCE-Dechlorierungsaktivitäten auf (ca. 10 - 15 % derjenigen Aktivitäten von Biofilmen aus dem Anaerobreaktor). Während des weiteren Betriebes verlor der Biofilm im Aerobreaktor alle anaeroben Aktivitäten. Demgegenüber entwickelten sich sehr gute aerobe Eliminierungsaktivitäten gegenüber BTX-Aromaten von etwa 0,35 g Aromat pro kg Trockengewicht und Tag. Experimente, in denen Toluol mit Radiokohlenstoff markiert wurde, zeigten, dass Biofilmproben 68 - 95 % des Toluols zu Kohlendioxid oxidierten und etwa 12 % in Zellmasse assimilierten (Refae 1994). Dies beweist, dass die BTX-Aromaten als Energie- und Kohlenstoffquelle für die Mikroorganismen des aeroben Biofilms dienen.

Bei der Behandlung des mit LCKW und BTX-Aromaten kontaminierten Infiltrationswassers wurde die Anlage mit einer Gesamtfracht von 2399,5 g BTX beaufschlagt, wovon nach Sandfilter 2 noch 19,4 g BTX und nach den Aktivkohlefiltern noch 6,03 g BTX nachweisbar waren. Demzufolge wurde in den biologischen Stufen der Wasseranlage insgesamt mehr als 99 % der gesamten BTX-Fracht eliminiert.

5.4.4.4 Zusammenfassung des mikrobiologischen Verfahrensergebnisses

Am Standort Eppelheim konnte die seinerzeit weltweit erste biologische Anlage zur Behandlung von LCKW-BTX-mischkontaminierter-Wässer installiert und in Betrieb genommen werden. Die Entwicklung der Anlage erfolgte ausschließlich unter Zuhilfenahme des Literaturstandes und vorgeschalteter orientierender Laborversuche. Eine ausgedehnte Erprobung der Anlage im Labormaßstab war im Rahmen des Vorhabens nicht vorgesehen.

Das Entwicklungsergebnis zeigt, dass eine solche Vorgehensweise sehr erfolgreich sein kann, denn die Anlage verhielt sich im wesentlichen den Voraussagen entsprechend. Sie war betriebstechnisch klar in einen anaeroben und einen aeroben Anlagenteil geteilt, wobei die Dechlorierung der LCKW überwiegend in den anaeroben Bioreaktoren erfolgte, während die BTX-Aromaten ausschließlich im Aerobreaktor oxidiert wurden.

Dabei wurden hervorragende Wirkungsgrade erzielt und die Vorgaben des Pflichtenheftes eingehalten. Die *mittlere Reinigungsleistung* der Festbettreaktoren für Chlorethene aller in Eppelheim behandelte Wässer wird als 87 % angegeben (durchschnittlicher Durchfluss: 1,8 m³/h). Die *Gesamtmineralisierungsleistung* der Aerobenstufe (Aerobreaktor plus Sandfilter 2) ist auf mindestens 99 % festgestellt worden (Abschlußbericht Ingenieurbüro R. W. Ashauer + Partner 1995).

Gegenüber den biotischen Senken für die Kontaminanten kommt den *abiotischen Senken*, wie Strippung in die Luft, Adsorption an das Festbett inkl. Biofilm, Rückspülvorgänge oder Adsorption an Anlagenteile, nur eine vernachlässigbare Rolle zu.

Insgesamt ist somit eine gut funktionierende on-site-Wasserbehandlung in Bioreaktoren etabliert worden, die ein sinnvolles Verhalten zeigt, das im Einklang mit dem Kenntnisstand über die Mikrobiologie der Kontaminanten steht.

6. Biofiltration kontaminierter Abluft

Die am Standort Eppelheim vorliegende Kontamination mit LCKW und BTX-Aromaten besteht aus flüchtigen Verbindungen, die bei der Bodenbehandlung und dem Betrieb der Wasseranlage zur Exhalation neigen. Deshalb sah das Entwicklungsvorhaben die Etablierung einer biologischen Abluftreinigung in Biofiltern am Standort vor.

6.1 Beschreibung der Biofilter

Alle potentiell exhalierenden Anlagenteile waren so ausgelegt, dass eine Abluftabsaugung möglich war. Die gestrippten Kontaminanten wurden zusammen mit der Abluft auf Aeroferm-Biofilter

geführt. Die Biofilter waren in handelsüblichen Containern installiert (Abb. 6.1-1) und enthielten eine Befeuchtungseinheit und ein Filterbett, das mit pH gepuffertem Laubbaum-Rindenhumus gefüllt war. Der Betrieb der Biofilter wurde regelmäßig überwacht. Zu- und Abluft wurden laufend gaschromatographisch analysiert. In größeren Zeitabständen wurden Filtermaterial und Befeuchterwasser beprobt. Insgesamt waren 6 Biofilter-Einheiten im Wasseranlagenzelt untergebracht (Abb. 4-1).

Es kamen insgesamt 6 Biofilter gleichzeitig zum Einsatz, wobei jeweils 2 Biofilter hintereinander geschaltet wurden und als eine Einheit anzusehen sind (Abb. 4-1). Die Biofilter 1 und 2 erhielten die Abluft aus der Wasseranlage und der in situ-Anlage. Die Biofilter 3 bis 6 erhielten die Abluft aus Rüttelsieb, Baugrube, Zeltabsaugung, Terranox-Reaktor und Silo-Fermenter. Aktuelle Volumenströme wurden mit einem Handmeßgerät bestimmt und der Differenzdruck der Filterbetten mit einem Schrägrohrmanometer ermittelt.

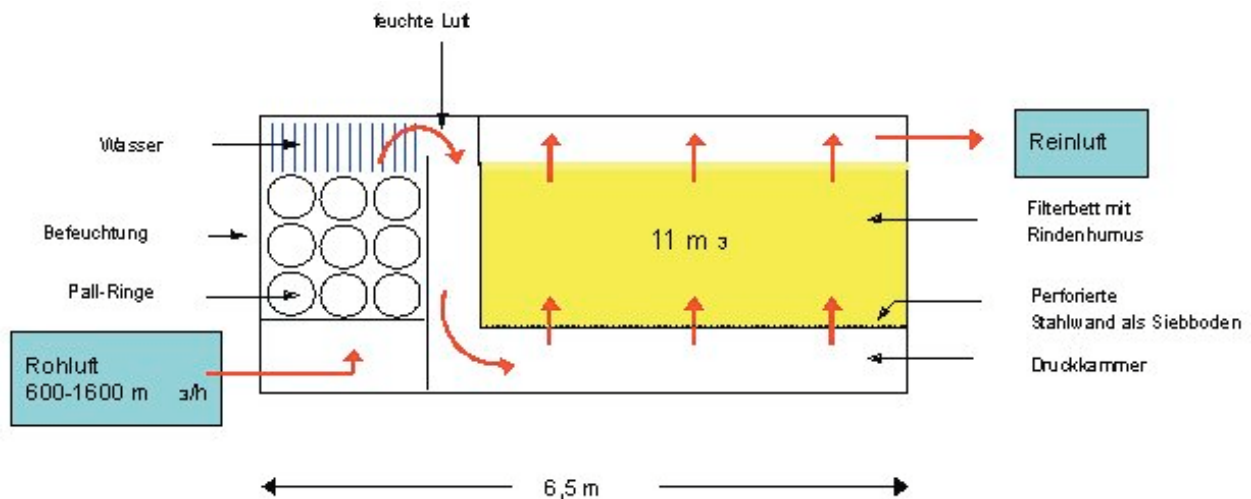


Abb. 6.1-1. Querschnitt durch einen Aeroferm-Biofilter.

Die Aeroferm-Biofilter der Firma Umweltschutz Nord bestanden aus Edelstahlwannen mit den Maßen 6,5 x 2,5 x 2,8 m (Abb. 6.1-1). Der Befeuchter war mit 1 m³ Pall-Ringen (25 - 25 mm) aus Edelstahl gefüllt. Die Füllkörper wurden ständig im Kreislauf mit ca. 5 m³ Wasser/h berieselt. Die kontaminierte Luft wurde im Gegenstrom von unten nach oben durch Befeuchter geführt, wobei ca. 5 l Wasser/h ausgetragen wurde. Die befeuchtete Luft wurde in die Druckkammer geführt und gelangte über den Siebboden der Druckkammer in das Filterbett (Abb. 6.1-1). Das Filterbett bestand aus 11 m³ Laubbaumrindenhumus. Es war mit 5 Gewichtsprozent Kalziumcarbonat pH-gepuffert. Zur Verhinderung von Randumläufigkeiten der Luft an den Filterwänden wurden seitliche Prallbleche angebracht. Aus dem Raum oberhalb des Filterbettes wurde die Luft über einen Ventilator ausgeblasen. Gleichzeitig wurde durch den entstehenden Unterdruck

der Deckel des Containers verschlossen und etwaiges Entweichen kontaminierter Luft aus der Anlage verhindert.

6.2 Mikrobiologische Prinzipien der Behandlung von Luft in Biofiltern

Die Aufgabe der Biofilter bestand darin, sämtliche am Standort Eppelheim vorhandenen LCKW- und BTX-Kontaminanten zu eliminieren. Ferner wurde davon ausgegangen, dass im Zuge der angewendeten Verfahren für die Behandlung von Boden und Wasser neben den eigentlichen Kontaminanten auch Zwischenprodukte ihres mikrobiellen Abbaus gestrippt werden. Demzufolge lautete die Minimalliste der von den Biofiltern zu eliminierenden Substanzen: Benzol, Toluol, Xylol-Isomere, flüchtige Oxidationsprodukte der BTX-Aromaten; PCE, TCE, cis-DCE, VC; DCM. Außerdem gelangt noch eine Vielzahl weiterer flüchtiger Verbindungen in die Abluft, darunter Methan, Ethen und Ethan. Die Beaufschlagung der Biofilter musste betriebsbedingt mit hohen Volumenleistungen in der Größenordnung von ca. 600 - 1600 m³ Luft/h erfolgen. Unter diesen Bedingungen fallen die Kontaminanten im ppm-Bereich an, also in vergleichsweise niedriger Konzentration. Die sich daraus ergebenden Verweilzeiten im Filterbett betragen nur etwa ein bis drei Minuten. An gute Filterbett-Materialien müssen eine Reihe von Anforderungen gestellt werden (Fischer und Bardtke 1984). Sehr häufig werden deshalb humusartige und ähnliche Stoffe eingesetzt (VDI Richtlinie 3477, 1984, Margesin et al. 1996).

Mikrobiologisches Prinzip Nr. 11: Das Filterbettmaterial für die Biofiltration der Eppelheim-Kontaminanten muss die folgenden Anforderungen erfüllen:

- **gute sorptive Eigenschaften**
- **geringer Filterwiderstand**
- **geringer Eigengeruch**
- **gutes Wasserhaltvermögen**
- **hohe Aufwuchsfläche für Mikroorganismen**
- **Besiedlung mit Mikroorganismen mit Abbauproduktivität gegenüber den Eppelheim-Kontaminanten**
- **geeignete Versorgung der Mikroorganismen mit Nährstoffen wie Stickstoff, Phosphor, Kalium und Spurenelementen**
- **geringe Neigung zur Kompostierung**
- **niedriger Preis und hohe Standzeiten.**

6.2.1 Adsorption von Kontaminanten

Angesichts der hohen Luftdurchsätze und geringen Verweilzeiten der Kontaminanten im Biofilter sowie überwiegend geringer Geschwindigkeiten des mikrobiellen Kontaminanten-Abbaus muss das Filterbettmaterial die Kontaminanten adsorbieren können, damit hinreichend Zeit für den mikrobiellen Abbau zur Verfügung steht. Die Adsorption der Kontaminanten muss in einer bioverfügbaren Form erfolgen. Rinden- und humusartige Materialien erfüllen diese Anforderung für sehr viele Stoffe, vorausgesetzt der Feuchtegrad des Filterbetts ist zutreffend eingestellt. Die Adsorption von Kontaminanten erlaubt der Mikroflora aber auch das Überdauern von Phasen, in denen die Abluft keine Kontaminanten enthält. Das heißt, die Adsorption von Kontaminanten an das Filterbettmaterial egalisiert die Kontaminantenfracht, sie glättet Kontaminationsspitzen und gleicht Phasen ohne Kontamination aus. Auf diese Weise werden die Mikroorganismen relativ gleichmäßig mit Kontaminanten versorgt. Das ist besonders dann von Bedeutung, wenn Kontaminanten von Mikroorganismen als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt werden und der mikrobielle Stoffwechsel deshalb in Phasen der Abwesenheit von Kontaminanten zum Erliegen käme - mit der Gefahr einer dauerhaften biologischen Inaktivierung des Filterbetts.

6.2.2 Filterwiderstand

Der Filterwiderstand des Biofilters sollte gering sein. Andererseits dürfen natürlich keine Randleistungen oder Durchbrüche im Filterbett vorhanden sein. Der Filterwiderstand hängt vom verwendeten Material ab, vom Durchfeuchtungsgrad sowie - insbesondere bei längerem Betrieb - vom Grad der Verrottung bzw. Kompostierung. Ein geringer Filterwiderstand gewährleistet aerobe Bedingungen mit guter Sauerstoffversorgung. Hoher Filterwiderstand kann mangelnde Durchlüftung zur Folge haben und das Entstehen anaerober Zonen begünstigen. Die Leistung eines Biofilters für den aeroben Kontaminantenabbau würde dadurch vermindert werden. Andererseits ist nicht ausgeschlossen, dass anaerobe Zonen in einem aeroben Biofilter vorteilhaft zur Einleitung des Abbaus von Verbindungen wie z.B. PCE genutzt werden können.

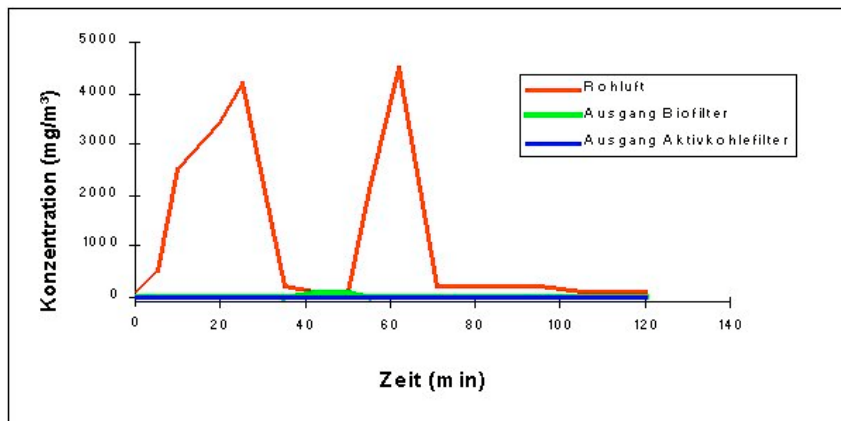
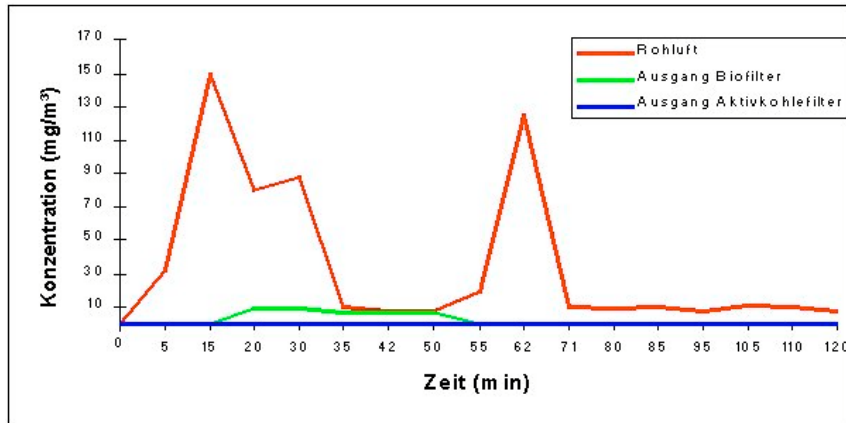


Abb. 6.2-1: Eliminierung von Kontaminanten in den Aeroferm-Biofiltern. Im Zuge der Hochdruckbodeninjektion der Firma Philipp Holzmann AG, Düsseldorf, in der entsprechenden Bodensäule am Standort Eppelheim wurde in erheblichem Umfang kontaminierte Luft freigesetzt (Kap. 7.3). Diese Rohluft wurde auf die Biofilter geführt und im Eingang und im Ausgang ebenso wie nach der Passage eines nachgeschalteten Aktivkohlefilters analysiert. Das obere Bild zeigt die Summe aller LCKW (PCE, TCE, CIS, TRANS; 1,2-Dichlorethan, Trichlormethan; 1,1-Trichlorethan und Tetrachlormethan). Das untere Bild zeigt die Summe aller BTX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und alle Xylolisomeren).

6.2.3 Eigengeruch

Da die bei der Biofiltration entstehende Reinfluft in die Umgebung entlassen wird, sind Eigengerüche des Filterbettmaterials nicht akzeptabel. Es sollte also weder das Material selbst einen Geruch aufweisen, noch sollten Gerüche durch biologische oder sonstige Reaktionen im Filterbett entstehen. Da insbesondere anaerobe mikrobielle Prozesse zur Geruchsbildung neigen, wird man daran interessiert sein, einen Biofilter unter definiert aeroben und strikt oxidativen Bedingungen zu betreiben.

6.2.4 Wasserhaltevermögen

Durch die Beaufschlagung mit Luft wird laufend Feuchtigkeit aus dem Filterbett ausgetragen. Dadurch kann sich eine Reihe von Eigenschaften des Filterbetts ändern, bis hin zur Ausbildung von Rissen und Randumläufigkeiten. Auch hängen die Adsorptionseigenschaften des Filterbettes vom Wassergehalt ab.

Die mikrobiellen Aktivitäten benötigen ebenfalls einen bestimmten Wassergehalt. In der Regel ist deshalb eine Befeuchtung der Luft notwendig, bevor sie auf das Filterbett trifft. Eine andere technische Möglichkeit besteht in der direkten Befeuchtung des Filterbettes durch geeignete Berieselungsvorrichtungen. Da die Einstellung und Konstanthaltung des Wassergehaltes des Filterbettes ein regeltechnisches Problem darstellt, werden in der Praxis Filterbettmaterialien mit hohem Wasserhaltevermögen bevorzugt eingesetzt.

6.2.5 Aufwuchsfläche

Die verwendeten Filterbettmaterialien sollten eine große Oberfläche aufweisen, um die Adsorption von Kontaminanten zu erleichtern und um eine möglichst große Fläche für das Aufwachsen der Kontaminanten-abbauenden Mikroflora bereitzustellen. Poren im Filterbettmaterial von etwa 20 µm Durchmesser können von Bakterien und Pilzen besiedelt werden und bieten Schutz vor bakterienfressenden Bodeneukaryoten, wie z.B. Fadenwürmern (Nematoden).

6.2.6 Besiedlung mit Mikroorganismen

Dem Kontaminantenspektrum entsprechend - also BTX-Aromaten und LCKW - muss eine Besiedlung des Filterbetts mit geeigneten Mikroorganismen sichergestellt werden. Laborversuche hatten gezeigt, dass der als Filterbettmaterial verwendete Laubbaumrindenhumus keine dem Einsatzzweck entsprechende Mikroflora enthält.

6.3 Praktische Umsetzung der mikrobiologischen Prinzipien in den Biofiltern

Die Behandlung der Luft in Biofiltern hatte die folgenden Aufgaben zu erfüllen:

- **Eliminierung der niedriger chlorierten Chlorethene**
- **Eliminierung von Dichlormethan (DCM)**
- **Eliminierung der BTX-Aromaten**

- **Oxidation von Methan**
- **Oxidation von H₂S**
- **Entfernung eventueller Geruchsstoffe, wie z.B. flüchtiger Gärungsendprodukte**
- **Oxidation flüchtiger organischer Substanz.**

Bei den Firmen Heidemij und Umweltschutz Nord hatten sich Heidekraut bzw. Laubbaumrindenhumus als Filterbettmaterialien bewährt. Heidekraut wurde allerdings nicht weiter in Betracht gezogen, da ein entsprechender Biofilter im Betrieb rasch einen großen Filterwiderstand entwickelte, Temperaturerhöhung zeigte und kompostierte. In Bezug auf das mikrobiologische Prinzip Nr. 11 (Kap. 6.2) zeigten bei der Firma Umweltschutz Nord durchgeführte Laborversuche, dass *Laubbaumrindenhumus* ein guter Träger für die Kontaminanten-abbauende Mikroflora darstellt und diese ausreichend, aber gleichzeitig auch nicht übermäßig, mit geeigneten Komplexsubstraten versorgt. Außerdem wurden die Kontaminanten von Laubbaumrindenhumus in ausreichendem Umfang adsorbiert, so dass für die abbauende Mikroflora hinreichende Verweilzeiten der Kontaminanten gewährleistet sind.

Durch die Wahl des vergleichsweise feinen Filtermaterials wurde die Überlegung verfolgt, dass neben aeroben, gut durchlüfteten Zonen, möglicherweise auch anaerobe Bereiche auftreten, in denen PCE anaerob dechloriert werden kann. Für Mikroorganismen ist Laubbaumrindenhumus ein *schwer angreifbares Substrat*, das deshalb Nährstoffe nur sehr langsam freisetzt und die Mikroorganismen dazu zwingt in erster Linie die adsorbierten Kontaminanten zu nutzen. Eine weitere Folge der schlechten biologischen Abbaubarkeit von Laubbaumrindenhumus sind *akzeptable Standzeiten* der Biofilter.

Im praktischen Betrieb wurden die *Strömungsprofile* auf der abstromigen Oberfläche des Filterbettes analysiert. Dabei stellte sich heraus, dass *Randumläufigkeiten* auftreten können, wobei die Rohluft zwischen Filterbett und Filterwand ungefiltert entlang strömt. Im Laufe des Betriebes können auch *Durchbrüche und Strömungspfade* im Filterbett entstehen, die eine gleichmäßige Verteilung der Kontaminanten im Filterbett verhindern. Randumläufigkeiten ließen sich erfolgreich durch Anbringen von *Prallblechen* an der Containerinnenwand unterbinden. Zur Beseitigung von Luftpfaden wurde das Filterbett in größeren Zeitabständen mechanisch aufgelockert.

Gerüche irgendwelcher Art sind im praktischen Betrieb niemals von den Filterbetten ausgegangen, so dass Eigengeruch kein relevantes Thema darstellte.

Das *Wasserhaltevermögen* des Filterbettes ist wahrscheinlich der sensibelste Faktor beim Betrieb der Aeroform-Biofilter gewesen. Die in Eppelheim gewonnenen Erfahrungen zeigen, dass mit sinkendem Wassergehalt des Filterbettes die Adsorptionsfähigkeit für Kontaminanten ansteigt, gleichzeitig sinkt aber die mikrobielle Abbauaktivität. Demzufolge muss der Wassergehalt sehr genau eingestellt und gesteuert werden. Dies sollte verfahrenstechnisch durch eine Sättigung der Rohluft mit Wasser im Befeuchter geschehen. Darüber hinaus konnte das Filterbett mit Wasser berieselt werden. Außen an den Containern waren Beprobungsmöglichkeiten für das Filterbett vorgesehen, so dass diskontinuierliche Bestimmungen des Wassergehaltes des Filter-

bettmaterials unten, in der Mitte und oben erfolgen konnten. Die Kombination dieser analytischen und technischen Möglichkeiten ließ in der Praxis allerdings nur eine relativ grobe und inhomogene Steuerung der Feuchte im Filterbett zu.

Zur *Besiedlung des Filterbettes* mit einer Kontaminanten-abbauenden Mikroflora wurden zwei unterschiedliche Strategien angewendet. Die eine Strategie bestand im Animpfen des Filterbettmaterials mit einer Kontaminanten-eliminierenden Mischkultur, die aus dem Befeuchterwasser der Laboranlage gewonnen worden war. Die zweite Strategie folgte der Überlegung, dass am Standort Eppelheim eine Bodenmikroflora existiert, mit Abbauaktivität sowohl gegenüber den BTX-Aromaten als auch den LCKW. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass diese *Mikroorganismen* mit der abgesaugten Luft und den Stäuben im Verlauf der Adaptation der Biofilter auf diese übertragen werden und bei Beaufschlagung mit den Kontaminanten selektiert und spezifisch vermehrt werden.

Zur mikrobiellen *Adaptation der einzelnen Biofilter* wurde eine künstlich beaufschlagte Abluft zunächst im *Kreislaufbetrieb* geführt. Die Beaufschlagung erfolgte mit jeweils 5 - 10 ppm PCE, TCE und DCM. Von der Beaufschlagung mit cis-DCE wurde abgesehen, da die DCE-Bildung als Indikator für den biologischen Abbau dienen sollte. Im Adaptationszeitraum von 8 - 15 Wochen traten jedoch weder cis-DCE noch VC als mikrobielle Dechlorierungsprodukte von PCE und TCE auf. Das heißt, unter diesen Bedingungen wurde das Filterbett nicht aktiviert. Stattdessen kam es zu einer Aufkonzentration der Kontaminanten im gesamten System.

Es wurden die Kontaminanten deshalb nicht mehr kontinuierlich in die zugeführte Luft hinein verdampft, sondern pulsweise zudosiert. Zur pulsweisen Adaptation wurden die Biofilterpaare 20 Minuten lang mit PCE, TCE und DCM beaufschlagt. Danach wurden die Konzentrationen in der Abluft gemessen, wobei nun eine deutliche Abreicherung festgestellt werden konnte. Da erneut weder cis-DCE noch VC als mikrobielle Abbauprodukte nachgewiesen werden konnten, musste davon ausgegangen werden, dass es zu einer vollständigen Dechlorierung kommt, da PCE und TCE deutlich abgereichert wurden. Insgesamt wurden im Verlauf der pulsweisen Adaptation Wirkungsgrade für die Abreicherung von PCE, TCE, cis-DCE, VC und Benzol zwischen 30 und 37 % erzielt. Dabei war aber die Variabilität zwischen den verschiedenen Biofiltern groß. Die mikrobielle Adaptation der Biofilter war nicht immer voll reproduzierbar.

6.4 Mikrobiologisches Verfahrensergebnis

Adsorption und Eliminierung der Kontaminanten. Der in den Aeroferm-Biofiltern als Filterbett eingesetzte pH-gepufferte Laubbaum-Rindenumus entsprach den Anforderungen der VDI-Richtlinie 3477 (Ashauer u. Partner, 1995). Das Filterbett war prinzipiell sowohl für BTX-Aromaten als auch LCKW hochadsorptiv. In Laborversuchen mit Originalfiltermaterial erfolgte dementsprechend eine rasche Adsorption der Kontaminanten. Die Adsorptionsraten für Chlorethene hingen von der Position in der Filterbettschicht (Unten, Mitte, Oben) und den gravimetri-

schen Wassergehalten ab. Sie waren demzufolge in den sechs Biofiltern und im Verlauf des Betriebs unterschiedlich.

Bei der Behandlung der Abluft des Versuchs zur Hochdruckbodeninjektion (Kap. 7.3) wurden für die Eliminierung der Kontaminanten ausgezeichnete Wirkungsgrade von 97 % für die LCKW-Fracht und 99 % für die BTX-Aromaten-Fracht erzielt (Abb. 6.2-1). Allerdings ließen sich gute Wirkungsgrade nur schwer konstant erzielen. Bei anderen Versuchsanstellungen (z.B. bei Desorptionsversuchen) und im laufenden praktischen Betrieb waren die Wirkungsgrade erheblich geringer. Beispielsweise ergaben sich aus der Gesamtbilanz der Abluftbehandlung der Bodencharge B5 Wirkungsgrade von 59 % für die LCKW-Fracht und von 57 % für die BTX-Fracht.

Mikrobielle Eliminierung der Kontaminanten. Den Biofiltern wurde während des Betriebs Filterbettmaterial entnommen und im Labor auf Abbauaktivität gegenüber BTX-Aromaten und LCKW geprüft.

In Bezug auf die **BTX-Aromaten** zeigte Filterbettmaterial aus den Biofiltern Nr. 2, 3 und 4 mittlere mikrobielle Eliminierungsaktivitäten von etwa 35 g Toluol/to TG und Tag (TG, Trockengewicht Filterbett). Die höchste beobachtete Eliminierungsaktivität belief sich auf 138 g Toluol/to TG und Tag. Filterbettmaterial aus den Biofiltern Nr. 1, 5 und 6 war demgegenüber zunächst (20.09.93) nur wenig aktiv gegenüber Toluol. Nach Anwendung einer Phase regelmäßiger Befeuchtung (31.03.94) setzte dann ein mikrobieller Toluolabbau ein. Insgesamt wurde ein hoch signifikanter Zusammenhang zwischen ansteigenden gravimetrischen Wassergehalten des Filterbettmaterials und der mikrobiellen Eliminierung von Toluol festgestellt. BTX-Aromaten reicherten sich nicht im Filterbettmaterial an. Deshalb entsprechen die beobachteten Wirkungsgrade der Biofilter einer mikrobiellen Eliminierung der BTX-Aromaten.

Laborexperimente mit radioaktiv markiertem ^{14}C -Toluol hatten gezeigt, dass Filterbettproben 57 - 64 % des Toluolkohlenstoffs zu CO_2 oxidieren und 18 - 28 % in mikrobielle Zellmasse assimilieren. Es wurden also 82 - 85 % des Toluols mineralisiert. Die Daten zeigen außerdem, dass die das Filterbett besiedelnde Mikroflora Toluol als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzt.

Offenbar hatte sich in allen Biofiltern eine BTX-Aromaten-eliminierende Mikroflora etabliert. Ausgehend von den Laborversuchen kann angenommen werden, dass beim Betrieb der Biofilter mindestens 80 % des eliminierten Toluols zu CO_2 und Zellmasse mineralisiert wurden.

Bezüglich der **Chlorethene** wurden pro kg Filtermaterial $2,3 \times 10^6$ Zellen LCKW-eliminierender Mikroorganismen nachgewiesen. In Laborversuchen in Gegenwart von Luft wiesen Filterbettproben aus einigen Biofiltern PCE-eliminierende Aktivitäten im Bereich 3 - 13 g PCE/to TG und Tag auf. Dabei wurden TCE, DCE und Methan gebildet. Diese Experimente zeigen erstaunlicherweise, dass trotz der aeroben Bedingungen offenbar anaerobe Nischen im Filterbett bestehen, die auch tatsächlich mit methanogenen Bakterien und PCE-dechlorierenden Bakterien besiedelt sind. Allerdings konnte dies nur für einige wenige Biofilter nachgewiesen werden. Im konkreten Praxisbetrieb der Biofilter ist es aber eher unwahrscheinlich, dass diese Mikroorganismen eine signifikante Dechlorierung von PCE bewirken können. Beprobungen des Filterbettmaterials nach ca. 3-jähriger Betriebszeit zeigten, dass pro Tonne Filterbettmaterial nur 22 mg

LCKW adsorbiert waren. Das heißt, die LCKW wurden nicht signifikant angereichert. Wie es angesichts der Abwesenheit einer Anreicherung von Kontaminanten im Filterbett und der gleichzeitigen Abwesenheit von mikrobieller Eliminierung überhaupt zu den beobachteten Wirkungsgraden der Biofilter für Chlorethene inklusive PCE kommen konnte, kann derzeit nicht erklärt werden.

Die für die Biofiltration der Luft erreichten Wirkungsgrade entsprechen weitgehend den derzeitigen allgemeinen Erfahrungen mit Biofiltern (Margesin et al. 1996). Die mangelnde Reproduzierbarkeit der Wirkungsgrade im praktischen Betrieb und das schlechte Verständnis der Elimierungspfade einzelner Kontaminanten bezeugen den nach wie vor erheblichen Entwicklungsbedarf auf dem Gebiet der Biofiltration kontaminierter Luft.

7. Erprobung und Entwicklung von Verfahren zur In-situ-Bodenbehandlung

Am Standort Eppelheim sollten bestehende Verfahren zur In-situ-Bodenbehandlung erprobt und neue Verfahren zur In-situ-Bodenbehandlung entwickelt werden. Es wurden deshalb Stahlrohrsäulen in den Boden einvibriert, nach oben und unten verschlossen, so dass Kompartimente entstanden in denen die verschiedenen In-situ-Verfahren großmaßstäblich durchgeführt werden konnten. Die Stahlrohrsäulen besaßen einen Durchmesser von 2,40 m, eine Länge von 10 m und eine Wandstärke von 20 mm. Es wurden insgesamt fünf Säulen in den Boden einvibriert. Die Geometrie wurde so gewählt, dass ein begehrbarer zentraler Zwickelraum entstand von dem aus sämtliche Säulen über die volle Länge beprobt werden konnten. In den Säulen wurden die folgenden Verfahren geprüft bzw. entwickelt:

- **Infiltration**
- **Perkolation**
- **Hochdruckinjektion**
- **unbehandelte Kontrollsäule.**

Die Durchführung der In-situ-Verfahren in Bodensäulen eröffnete folgende Möglichkeiten:

- Alle in der Säule durchgeführten Vorgänge sind kontrollierbar und quantifizierbar. Deshalb können alle Verfahren durch die Bilanzierung von Stoff- und Kontaminantenströmen bewertet werden.
- Unkontrolliertes Entweichen von Medien, Kontaminanten oder möglichen toxischen Zwischenprodukten des biologischen Abbaus, sowie deren Mobilisierung und Transport im Untergrund werden durch die Schaffung des geschlossenen Säulenkompartimentes sicher ausgeschlossen.
- Auf engem Raum und unter vergleichbaren Standortbedingungen können die verschiedenen Verfahrensvarianten miteinander verglichen werden, ohne dass eine gegenseitige Einflussnahme der Verfahren aufeinander erfolgen kann.

- Vom Zwickelraum aus konnten die verschiedenen Bodensäulen beprobt werden. Auf diese Weise war es möglich, auf perforierende vertikale Sondierungen zu verzichten.

7.1 Infiltrationsverfahren

7.1.1 Aufbau und biologisches Konzept

Das Prinzip der Schadstoffeliminierung in der Infiltrationssäule war eine Auslaugung der Schadstoffe aus dem Boden, der Transport über das Infiltrationswasser in die Wasseranlage und der mikrobielle Abbau der Kontaminanten in der Wasseranlage (Abb. 7.1-1).

Die Effektivität der Schadstoffelution wird wesentlich von Bindigkeit und Wasserdurchlässigkeit des behandelten Bodens bestimmt. Der Bodenkörper in der Infiltrationssäule besaß aufgrund des hohen Anteils an schluffigen Auffüllungsmaterialien im oberen Bereich nur geringe Wasserdurchlässigkeit. Der untere Bereich der Säulen war vorwiegend sandig und deshalb wasserdurchlässig.

Im oberen Teil der Infiltrationssäule wurde eine effiziente Auslaugung der Kontaminanten durch horizontale Durchströmung des Bodens von einer zentralen Schlitzsonde zu drei Exfiltrationsbrunnen am Rand der Stahlsäure erzeugt (Abb. 7.1-1). Auf diese Weise ergaben sich durch Strömungswege von maximal 1 m Länge. Das Infiltrationswasser wurde in dem Exfiltrationsbrunnen gesammelt und abgepumpt.

Im unteren Bereich der Säule (6,5 - 9 m) erlaubte die ausreichende Wasserdurchlässigkeit des sandigen Untergrundes die Installation einer zweiten senkrechten Lanze und die Abführung des Wassers über eine Filterkerze am Grund der Infiltrationssäule. Hier wurde demzufolge vertikal durchströmt (Abb. 7.1-1). Das an der Filterkerze anfallende Wasser wurde zusammen mit dem Wasser aus den drei Exfiltrationsbrunnen zur Wasseranlage gepumpt.

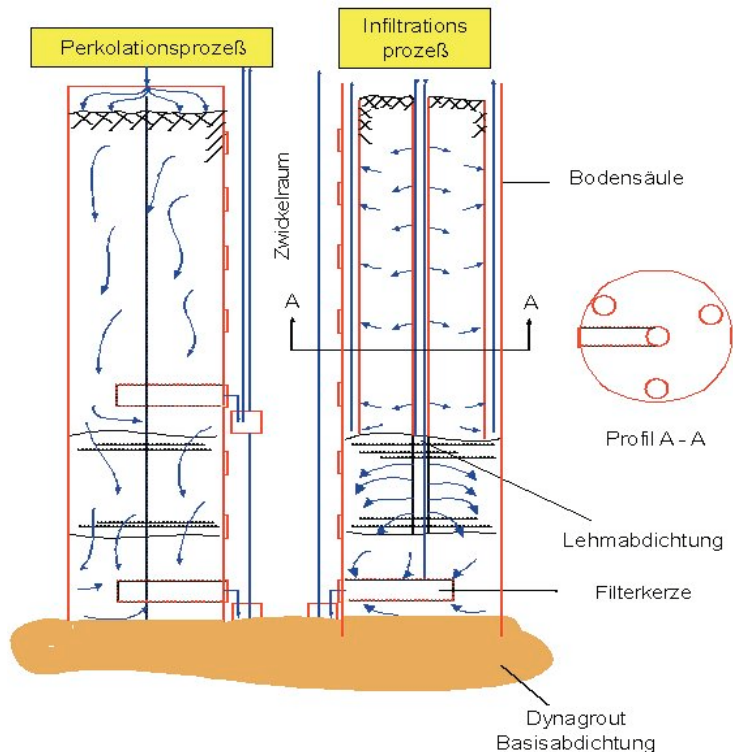


Abb. 7.1-1. Querschnitt der Infiltrationssäule und der Perkolationsssäule.

Der maximal bei der horizontalen Bestromung erreichbare Volumenfluss lag in der Größenordnung von $0,5 \text{ m}^3 - 1 \text{ m}^3 \text{ Wasser/h}$.

Das Infiltrationsverfahren zielte primär auf eine physikalisch-chemische Elution der Kontaminanten aus dem Boden. Der In-situ- Abbau von Kontaminanten durch die standorteigene Mikroflora sollte nicht stimuliert werden. Deshalb wurde mit Nährstofffreiem Wasser infiltriert, und das Infiltrationswasser wurde nicht mit Nährstoffen versetzt. Die Eppelheim Kontaminanten mit der besten Wasserlöslichkeit sind DCM, Benzol und TCE (Tab. 3.1-1 und 3.2-1). Die geringsten Löslichkeiten liegen bei VC, PCE und den Xylole vor (Tab. 3.1-1 und 3.2-1).

Das Konzept für das Infiltrationsverfahren bestand demzufolge aus zwei Verfahrensschritten:

- **physikalische Phase: Auslaugung der Kontaminanten aus dem Bodenkörper**
- **biologische Phase: Behandlung des kontaminierten Wassers in der Wasseranlage**

Um für hohe Kontaminantenfrachten oder hohe Konzentration an anorganischen Ionen im Infiltrationswasser gewappnet zu sein, wurde alles Wasser zunächst gesammelt, beprobt und durch Verdünnung im *Vorlagenbehälter* auf ein für die Betriebsbedingung der Wasseranlage verträgli-

ches Maß herabgesetzt. Luft konnte im Pumpensumpf über eine Probenahmestelle aus dem Gasraum entnommen werden.

Bei Versuchen mit einer Labor-Wasseranlage waren im aeroben Teil dichte Zellkomplexe von Organismen aufgetreten, so dass sich der Aerobreaktor und die Verbindungskanäle zwischen Reaktor und Sandfilter zusetzten. Ein wesentlicher Prozentsatz dieser Eukaryontenpopulation waren Ciliaten (Wimperntierchen), insbesondere Paramecien. Ciliaten sind Strudler, die sich von Bakterien ernähren und aus dem Bodeneluat in die Wasseranlage gelangen können. Bei geringer Bakteriendichte im Wasser war die Eukaryontenkonzentration hoch, bei hoher Bakteriendichte war die Eukaryontenkonzentration niedrig. Wegen der Besorgnis, dass aus der Infiltrationssäule Eukaryonten eluiert und in die Wasseranlage verfrachtet werden und dort ähnliche Probleme hervorrufen, wurde vor dem Einlauf der Wasseranlage ein *Eukaryontenfilter* eingebaut.

Der *Eukaryontenfilter* bestand aus einem Vorfilter und einem Feinfilter. Der Vorfilter bestand aus zwei Sandschichten der Körnung 0,4 - 0,8 mm und 1 - 3 mm. Der Feinfilter bestand aus Sintermetall mit einem Porenvolumen von 10 µm. Die Filtereinheit sollte Schwebeteilchen aus dem Infiltrationswasser abtrennen und auf diese Weise ein mögliches Eindringen eukaryotischer Mikroorganismen in die Wasseranlage verhindern.

Die Infiltration wurde im sogenannten Chargenbetrieb gestartet, das heißt es wurden Chargen von 20 m³ im Vorlagenbehälter aufgefangen, nach der Ermittlung der Konzentrationen von Kontaminanten und Salzen verdünnt und erst dann in der Wasseranlage behandelt. Als dann später die Konzentrationsverläufe bekannt waren wurde auf Durchflussbetrieb umgeschaltet.

Das in der Wasseranlage gereinigte Infiltrationswasser wurde wieder für die Infiltration der Bodensäule eingesetzt. Kontaminantenfreies Überschusswasser wurde in einen außerhalb der vom Standort ausgehenden Kontaminationsfahne befindlichen Schluckbrunnen reinfiltriert.

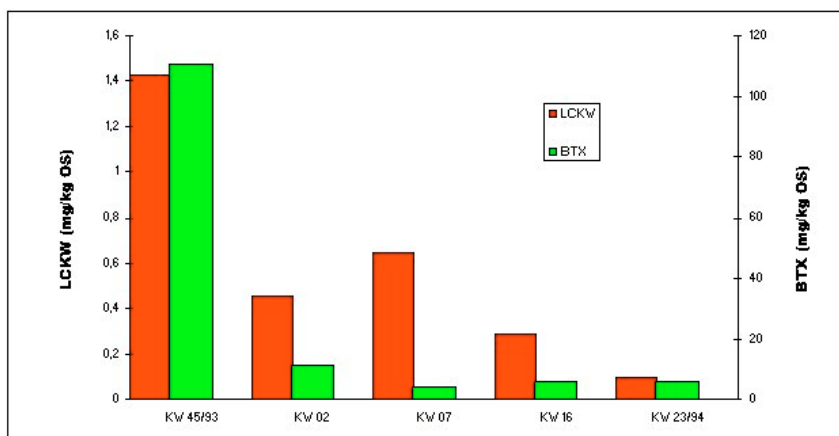


Abb. 7.1-2. Änderung der Kontaminantenfrachten in der Infiltrationssäule während des Infiltrationsverfahrens. An den 8 Probenahmestellen in den verschiedenen Bodentiefen wurden Proben gezogen und auf LCKW und BTX analysiert. Das Diagramm zeigt die Mittelwerte aller 8 Analysenwerte.

7.1.2 Mikrobiologische Ergebnisse

Die Infiltrationssäule wurde im Zeitraum KW 47/93 - KW 09/94 mit Grundwasser infiltriert. Im Zeitraum KW 13/94 - KW 23/94 wurde eine sogenannte Nachinkubationsphase angewendet. Die Endbeprobung der Infiltrationsbodensäule erfolgte in KW 23/94. Das kontaminierte Infiltrationswasser wurde im Verlauf der biologischen Phase des Infiltrationsverfahrens in der On-site-Wasseranlage gereinigt (siehe Kap. 5).

In der physikalischen Auslaugungsphase wurden die LCKW- und BTX-Gehalte im Boden erheblich erniedrigt (Abb. 7.1-2).

Die Elution der Kontaminanten erfolgte als "Kontaminationsnase", da in den ersten 9 Wochen etwa 90 % der BTX-Aromaten und 68 % der Chlorethene aus dem Boden herausgelaugt wurden (Abb. 7.1-3). Nach Abschluss der Infiltration waren noch 20 % der LCKW- und 5 % der BTX-Fracht in der Bodensäule vorhanden. Die Gesamtfracht von 112 mg Kontaminanten/kg OS (bestehend aus LCKW und BTX) wurde um 95 % auf 5 % im Boden verbleibender Kontaminanten durch die Infiltration vermindert (Abb. 7.1-2).

Diese Ergebnisse zeigen, dass mäßig wasserlösliche Kontaminanten tatsächlich aus relativ bindigen Böden eluiert werden können, vorausgesetzt die durchströmten Bodenschichten sind von geringer Längenausdehnung. Die dafür anzusetzende Zeitbasis lag in diesem Fall bei etwa 52 Wochen mit einem Volumenfluss von $0,5 \text{ m}^3 - 1 \text{ m}^3/\text{h}$. Während der Infiltrationsphase wurde die Bodensäule mit einem Volumen von $34,6 \text{ m}^3$ durchströmt.

Aus mikrobiologischer Sicht lag nach Abschluss der Infiltrationsphase die Bodensäule in ernährungsphysiologisch veränderter Form vor. Durch das Infiltrationswasser hatte ein bestimmter Sauerstoffeintrag stattgefunden. Nährsalze - insbesondere Sulfat - waren eluiert worden. Der Bodenkörper lag nun in weitestgehend wassergesättigter Form vor, und eine Erhöhung der Bioverfügbarkeit der verbliebenen Kontaminanten war anzunehmen. Obgleich also keinerlei Nährstoffe für die Bodenmikroflora zugeführt wurden, war es dennoch vorstellbar, dass das Infiltrationsverfahren die ernährungsphysiologischen Bedingungen für den Kontaminantenabbau verbessert hatte. Deshalb wurde im Zeitraum KW 13/94 - KW 23/94 eine sogenannte *Nachinkubationsphase* durchgeführt und die Säule im Anschluss daran nochmals beprobt und analysiert (Abb. 7.1-2 und 7.1-3). Während der Nachinkubation kam es zu einer weiteren Abreicherung der LCKW von 20 % auf etwa 7 % der Ausgangsfracht. Demgegenüber verblieb die BTX-Fracht während der Nachinkubation unverändert bei etwa 5 % der Ausgangsfracht. Offensichtlich reichte der durch das Infiltrationswasser eingetragene Sauerstoff nicht aus, um einen Abbau der BTX-Aromaten zu ermöglichen.

Durch die Infiltrationsmaßnahme wurden offensichtlich genügend LCKW und Co-Substrate für anaerobe Bakterien mobilisiert, so dass gute Bedingungen für eine reduktive Dechlorierung der LCKW während der Nachinkubationsphase bestanden (Abb. 7.1-3). Ein nicht geplanter Nebeneffekt der Infiltrationsmaßnahme bestand also offenbar in der Schaffung der notwendigen Voraussetzungen für die Beschleunigung des LCKW Abbaus im Untergrund. Laborexperimente

zeigten, dass PCE Co-metabolisch zu Ethen (und gelegentlich zu Ethan) dechloriert wurde (Abb. 7.1-3).

Die Infiltrationsmaßnahme hatte keinerlei Einfluss auf die aeroben oder anaeroben Gesamtkeimzahlen im Boden der Filtrationssäule. Dies entsprach der Erwartung, da das Infiltrationswasser keine Nährstoffe enthielt.

7.2 Perkulationsverfahren

7.2.1 Aufbau und biologisches Konzept

Das Konzept des Perkulationsverfahrens bestand in einer vertikalen Durchströmung der Bodensäule mit einem Medium, das den natürlichen anaeroben Kontaminantenabbau im Deponiekörper zu steigern vermag. Die Perkulationslösung wurde im Kopfraum der Säule verrieselt, über Filterkerzen am Grund der Säule entnommen und zur erneuten Verrieselung rückgeführt (Abb. 7.1.-1).

Die Luft aus dem Kopfraum der Säule wurde den Biofiltern 1/2 zugeführt.

Die Strategie des Perkulationsverfahrens enthielt folgende Gesichtspunkte:

- **Die Kreislaufführung des Perkulationswassers sollte zu einer Anreicherung der Kontaminanten durch die Standortmikroflora führen.**
- **Eine Reinigung der kontaminierten Perkulationslösung in einer weiteren Anlage - z.B. der Wasseranlage - war deshalb konzeptionell nicht erforderlich.**
- **Die während des Perkulationsbetriebes in der Säule vorherrschenden anaeroben Bedingungen sollten - zumindest theoretisch - eine reduktive Dechlorierung von PCE und einen anaeroben Abbau der LCKW insgesamt ermöglichen.**
- **Im Kopfraum der Säule bis in die obersten Bodenschichten hinein werden die Kontaminanten eluiert und immer wieder durch diese oxische Zone geführt, so dass in gewissem Umfang ein aerober Aromatenabbau stattfinden kann.**

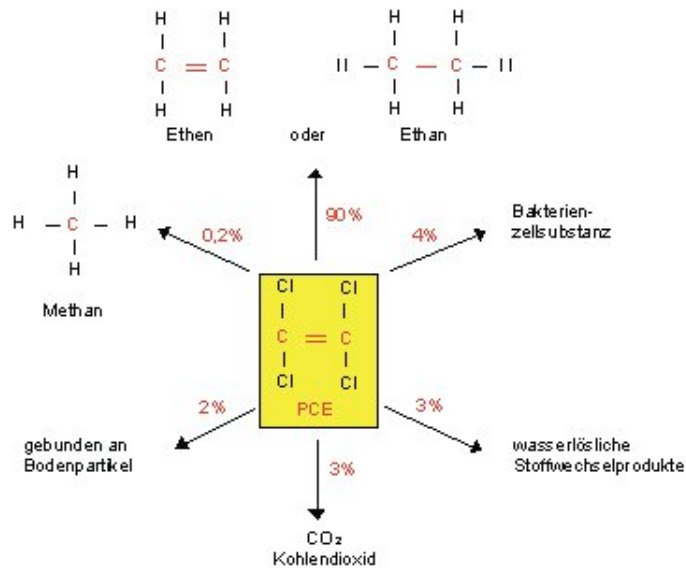


Abb. 7.1-3. Eliminierung von PCE im Boden der Infiltrationssäule bei der Nachinkubation. Bodenproben aus allen Tiefen der Infiltrationssäule (hier 7 m als Beispiel) wurden mit PCE versetzt, dessen beide Kohlenstoffatome mit Radiokohlenstoff (^{14}C) markiert waren. Das Schicksal der Kohlenstoffatome wurde analysiert. Für methodische Details und eine Darstellung aller Analysenwerte siehe Meyer et al. (1997) und Baumann und Meyer (1996).

- Der Deponiekörper Eppelheim ist durch eine weitestgehende Trennung der Hauptkontaminationszone von der Zone höchster mikrobieller Abbauprodukte gekennzeichnet (Abb. 4.3-3). Durch die Kreislaufführung in der Perkolationslösung sollte deshalb eine Verfrachtung der Kontaminanten in die obere Zone mit mikrobieller Abbauprodukte erreicht werden.
- Die kontinuierliche Versorgung mit Saccharose sollte Co-Substrat für die reduktive Dechlorierung der LCKW bereitstellen.

Die Perkolationslösung enthielt die folgenden Komponenten:

- Saccharose (0,2 g/l) als Kosubstrat
- $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \times 12 \text{H}_2\text{O}$ (3,0 g/l) und KH_2PO_4 (0,5 g/l) als Phosphatquelle für die abbauende Mikroflora und als pH-Puffer
- NH_4Cl (1,5 g/l) als Stickstoffquelle
- $\text{MgSO}_4 \times 7 \text{H}_2\text{O}$ (0,2 g/l), $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (0,02 g/l) und Fe- NH_4 -Citrat (1 mg/l) als Quellen von Schwefel, Eisen und anderen Mineralien
- Spurenelemente
- pH 7 - 7,2

In der Verwendung dieser Perkolationslösung wurden die folgenden Vorteile gesehen:

- In Laborversuchen hatte dieses Medium die höchste Steigerung der anaeroben Dechlorierung von LCKW gezeigt.
- Die Pufferkapazität des Mediums sollte den alkalischen pH-Werten des Bodens entgegen wirken, da diese sich in Laborversuchen als abbauhemmend erwiesen hatten.
- Das Medium versorgt ausreichende Menge an anorganischen Nährsalzen.
- Saccharose ist ein hervorragendes Substrat für sehr viele aerobe Bodenmikroorganismen. Es wurde deshalb davon ausgegangen, dass Saccharose während der Perkolationslösung zu einer erheblichen Sauerstoffzehrung im Boden führt, so dass anaerobe Bedingungen entstehen.
- Für viele anaerobe Bodenmikroorganismen ist Saccharose ein ausgezeichnetes Substrat und wird von diesen zu Gärungsprodukten umgesetzt.
- Dabei entsteht das notwendige negative Redoxpotential von < -250 mV, und es entstehen die notwendigen Substrate und Co-Substrate für die LCKW dechlorierende Mikroflora.
- Die Perkolationslösung stellt darüber hinaus die für mikrobielle Aktivitäten notwendigen Wassergehalte ein.

Der obere Teil des Deponiekörpers in der Perkolationsssäule war mit schluffigen Bereichen durchsetzt und deshalb sehr wasserundurchlässig (Abb. 7.1-1). Es wurden deshalb Perforationsbohrungen durchgeführt, die mit Kies wiederverfüllt wurden. Dennoch konnte das Perkolationsverfahren nur mit einem Durchsatz von weniger als 100 l Perkolationslösung/h betrieben werden.

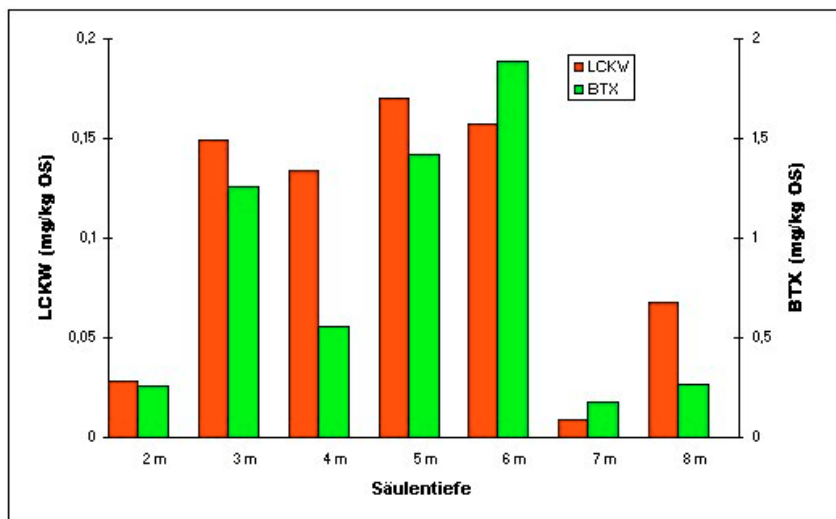


Abb. 7.2-1. Kontaminantenverteilung im Boden der Perkolationsssäule vor dem Perkolationsbetrieb (KW 45/93).

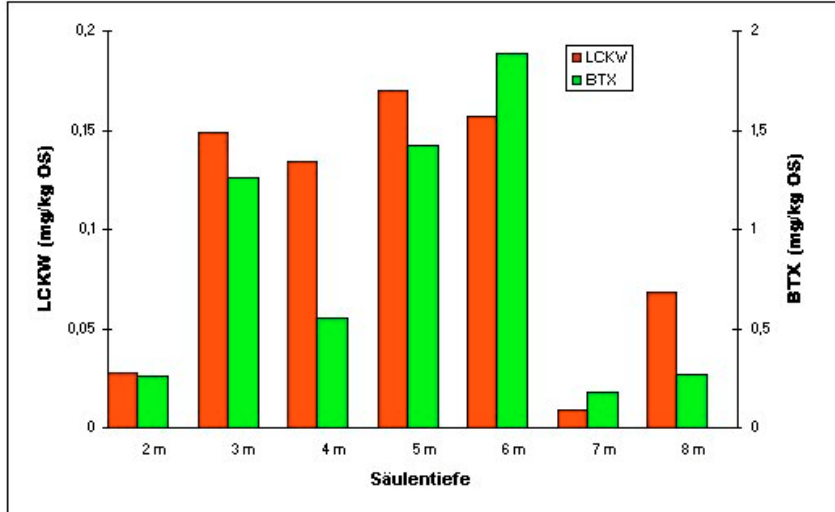


Abb. 7.2-2. Kontaminantenverteilung im Boden der Perkolationsssäule nach dem Perkolationsbetrieb (KW 30/94).

7.2.2 Mikrobiologische Ergebnisse

Die Perkolationsssäule befand sich von KW 51/93 - KW 26/94 im Perkolationsbetrieb. In diesem Zeitraum wurde über das Volumen der Bodensäule von 48,48 m³ insgesamt 3 m³ Perkolationslösung 16-mal im Kreislauf geführt. Saccharose wurde mit einer Endkonzentration von 0,2 g/l kontinuierlich zudosiert.

Über die Probenahmestellen in den verschiedenen Tiefen der Säule wurden die Kontaminantenkonzentrationen in regelmäßigen Abständen analysiert.

In den Abb. 7.2-1 und 7.2-2 ist die Kontaminantenverteilung in der Perkolationsssäule vor und nach dem Perkolationsbetrieb dargestellt. Tatsächlich wurden die Kontaminanten durch den Perkolationsbetrieb aus der unteren sandigen Zone (etwa 6 - 8 m) eluiert und in die obere schluffige Zone (etwa 3 - 6 m) verfrachtet. Diese Verfrachtung erfolgte sowohl für die LCKW als auch die BTX-Aromaten. In der schluffigen Zone der Säule werden die Kontaminanten offensichtlich immobilisiert, und unterliegen keinem weiteren Transport. Eine Verschiebung des Chlorierungsgrades der Chlorethene erfolgte nicht, was gegen eine reduktive Dechlorierung spricht. Auch kam es zu keiner Erhöhung der aeroben oder anaeroben Gesamtkeimzahlen.

Die anaerobe Umsetzung von Saccharose war aus den folgenden Befunden offenbar:

- **Saccharose war sowohl sowohl in der Perkulationslösung (nach Pumpensumpf) als auch in den Bodeneluaten der verschiedenen Tiefen während der gesamten Versuchsdauer abwesend.**
- **Acetat ist ein Produkt der anaeroben Umsetzung von Saccharose und konnte zunächst in den oberen und später auch in den tieferen Schichten der Säule nachgewiesen werden.**
- **Das Redoxpotential der Perkulationslösung nach dem Pumpensumpf erhöhte sich allerdings während des Betriebes von -172 mV auf -42 mV, woraus geschlossen werden muss, dass keine strikt anaeroben Bedingungen in der Bodensäule vorlagen.**
- **Mit den relativ positiven Redoxpotentialen stand im Einklang, dass niemals desulfurizierende Bedingungen auftraten.**

Diese mikrobiologischen Befunde standen im Einklang mit der Bilanz der Kontaminanten. Die LCKW Fracht im Ausgangsboden betrug 4,68 g, im behandelten Boden war sie 6,24 g, so dass keinerlei Abreicherung der LCKW unter diesen Bedingungen stattfand, sondern vielmehr eine Zunahme der Fracht auf 133 % der Ausgangsfracht. Das Perkulationswasser (0,5 %) und die Abluft (5 %) enthielten nur einen kleinen Teil der LCKW-Fracht.

Das Perkulationsverfahren war durch einen aeroben Abbau der BTX-Aromaten charakterisiert. Die Ausgangsfracht von 292,9 g BTX reduzierte sich auf 49,6 g BTX (17 %) nach Abschluss der Perkulation. Diese Abreicherung steht im Einklang mit den mikrobiologischen Beobachtungen. Dennoch war ein so erheblicher Aromatenabbau unter diesen Bedingungen eigentlich nicht erwartet worden. Die BTX-Frachten im Perkulationswasser (1,6 %) und in der Abluft (0,5 %) waren demgegenüber vernachlässigbar. Die BTX-Aromaten wurden von den Mikroorganismen als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt (Abb. 7.2-3).

Diese Ergebnisse zeigen, dass sich der Kontaminantenabbau im Untergrund durch Perkulation sehr gut stimulieren lässt, wobei offensichtlich aerobe Bedingungen sehr viel leichter zu bewerkstelligen sind als anaerobe Bedingungen. Demzufolge sind mit einem solchen Verfahren aerob abbaubare Verbindungen sehr viel leichter zu eliminieren als Kontaminanten, die einem anaeroben Stoffwechsel unterliegen.

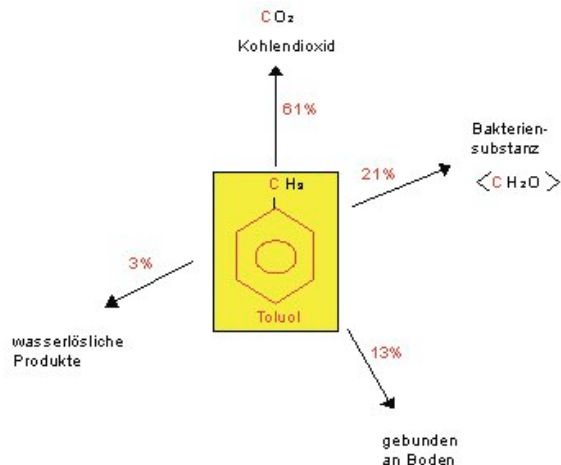


Abb. 7.2-3. Aerobe Eliminierung von Toluol in Bodenproben aus der Perkolations säule. Es wurde Toluol eingesetzt dessen Kohlenstoffatome mit Radiokohlenstoff (^{14}C) markiert waren, so dass deren Verbleib beim mikrobiellen Abbau analysiert werden konnte. Für weitere Einzelheiten siehe Meyer et al. (1977), Baumann und (1996).

7.3 Hochdruckbodeninjektions- verfahren

7.3.1 Aufbau und biologisches Konzept

Das Konzept der Schadstoffeliminierung in der Hochdruckbodensäule umfasste eine **physikalische Stufe** (Anwendung des Hochdruckinjektionsverfahrens) gefolgt von einer **biologischen Stufe** (Stimulierung des natürlichen In-situ-Abbaus, Einbringung einer Nährlösung).

Beide Verfahrensschritte waren miteinander gekoppelt, da die Hochdruckinjektion mit Nährlösung vorgenommen wurde. Die angewendete Nährlösung folgte den bereits beim Perkolationsverfahren (Kap. 7.2) erörterten Gesichtspunkten. Da nur zu Beginn des Verfahrens einmalig Substrat eingebracht werden sollte, wurde eine Saccharosekonzentration von 1 g/l eingesetzt.

Die Einbringung der Nährlösung mittels Hochdruckinjektion verfolgte die folgenden Ziele:

- **Der schluffige obere Teil des Deponiekörpers sollte aufgeschlossen werden, so dass insbesondere die Zonen geringer Wasserdurchlässigkeit erreicht werden.**
- **Die Hochdruckinjektion sollte einen optimalen Eintrag des Co-Substrats Saccharose und der Nährstoffe erzielen.**
- **Kontaminanten und mikrobielle Abbauprodukte liegen im Deponiekörper Eppelheim weitestgehend getrennt voneinander vor (Abb. 4.3-3). Die Hochdruckinjektion sollte zu einer Homogenisierung und optimalen Vermengung von Kontaminanten und Mikroorganismen führen.**
- **Es wurde erwartet, dass die Hochdruckinjektion den gesamten Bodenkörper in der Bodensäule homogenisiert, so dass optimale Abbaubedingungen für die**

Standortbodenmikroflora entstehen. Deshalb kam der Hochdruckbodensäule Referenzcharakter für das Ausmaß der Leistungsfähigkeit der anderen Verfahren (Perkolation, Infiltration, natürlicher Abbau) zu.

- **Da die injizierte Nährlösung luftgesättigt ist, wurde eine Aufhebung der strikt anaeroben Verhältnisse in der Bodensäule erwartet. Dabei sollte das Redoxpotential sehr viel positiver werden und durch die Verfügbarkeit geringer Mengen Sauerstoffs aus der zugesetzten Injektionslösung ein Abbau der Aromaten möglich werden.**
- **Durch die erwartete gleichmäßige Verteilung des im Deponiekörper befindlichen Methans sollte - mindestens zeitweise - ein methanotropher LCKW Abbau möglich sein.**
- **Nach Verbrauch des Sauerstoffs in der Bodensäule sollte das System wieder anaerob werden, wobei die aus der zugesetzten Saccharose entstehenden Gärungsendprodukte als Co-Substrate für die anaerobe Dechlorierung der LCKW dienen können.**

Die *Durchführung der Hochdruckinjektion* erfolgte mit einer Injektionslanze, die mittels Strahlbohrverfahren, insgesamt 4-mal bis in eine Tiefe von 8 m unter Säulenoberkannte geführt wurde. Dabei wurde ein Sicherheitsabstand von 1 m zur Sohlabdichtung eingehalten. Dann wurden die abgetäufelten Lanzen mit einer mittleren Geschwindigkeit von 0,25 m/min gezogen. Dabei wurde gleichzeitig die Nährlösung unter Hochdruck (355 bar, 300 l/min) in den Bodenkörper eingedüst. Die dabei in erheblichem Umfang anfallende kontaminierte Luft wurde mit einem Absaugvolumenstrom von 250 m³/h über ein Wickelfalzrohr den Biofilter 1/2 zugeführt (Abb. 6.2-1).

Die vier durchgeführten *Injektionsmaßnahmen* umfassten jeweils eine Bohrdauer von 28-55 Minuten, wobei jeweils 7800 - 8300 l Nährlösung in den Bodenkörper eingedüst wurden. Durch die vier Injektionen wurden insgesamt 32 m³ Nährstofflösung in die Bodensäule eingebracht. Die Hochdruckbodeninjektion wurde von der Fa. Philipp Holzmann (Düsseldorf) durchgeführt.

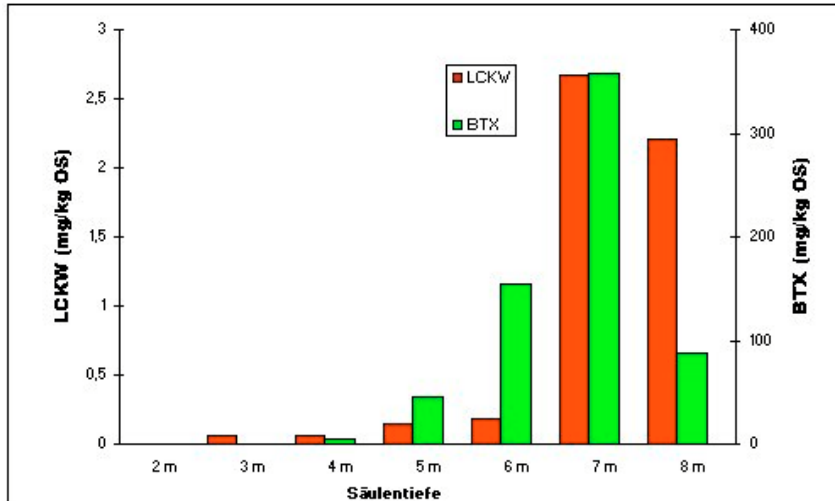


Abb. 7.3-1. Profil der Kontaminantenverteilung im Boden der Hochdruckinjektionssäule vor der Injektionsmaßnahme (KW 13/93).

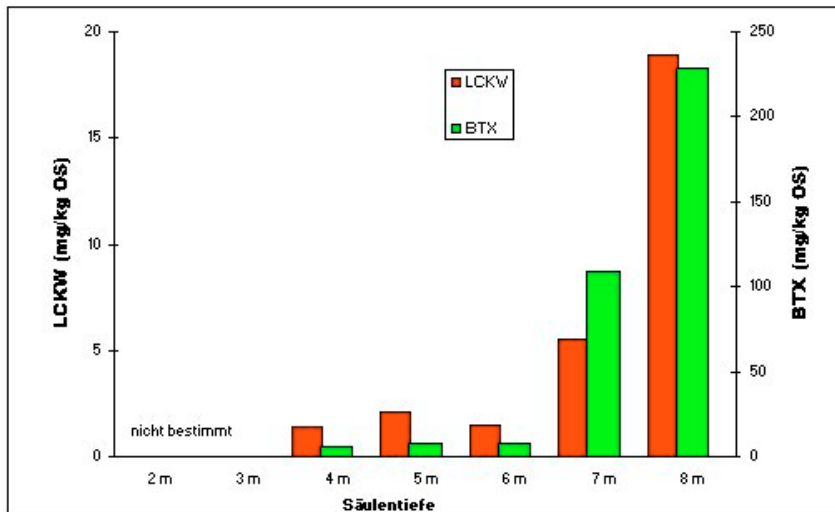


Abb. 7.3-2. Profil der Kontaminantenverteilung im Boden der Hochdruckinjektionssäule nach der Injektionsmaßnahme (KW 16/93).

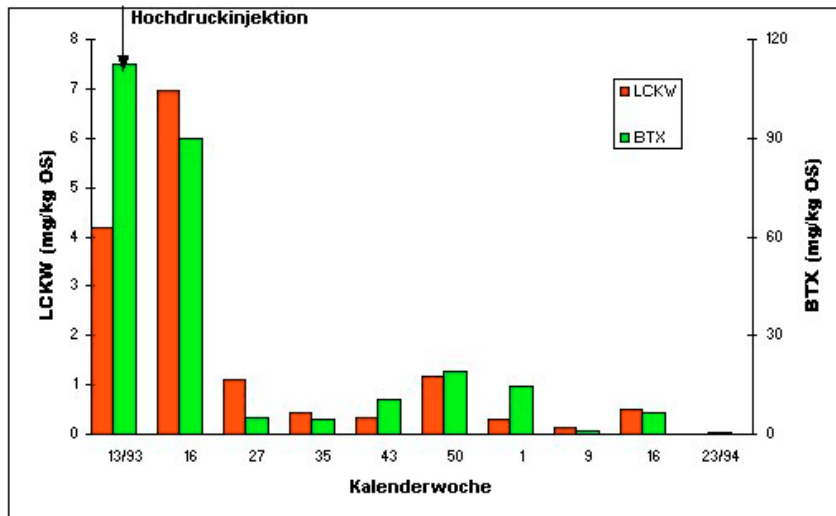


Abb. 7.3-3. Profil der Kontaminantenverteilung in der Hochdruckinjektionssäule im Verlauf des gesamten Verfahrens. Es sind die Mittelwerte aller Probenahmestellen aufgetragen.

7.3.2 Mikrobiologische Ergebnisse

Während der Hochdruckinjektion von Nährlösung erfolgte eine massive Strippung von Kontaminanten. Diese wurden auf die Biofilter 1/2 geführt und dort mit ausgezeichnetem Wirkungsgrad eliminiert (Abb. 6.2-1).

Das Profil der Kontaminantenverteilung im Boden der HDI-Säule war vor dem Injektionsvorgang (Abb. 7.3-1) und nach dem Injektionsvorgang (Abb. 7.3-2) im wesentlichen nur wenig verändert. Entgegen den Erwartungen trat nur eine sehr geringe Mobilisierung der Kontaminanten aus der hochkontaminierten Zone (6 - 8 m) in die darüberliegende niedriger kontaminierte Zone auf. Das Verfahren der Hochdruckinjektion führt offenbar unter diesen Bedingungen kaum zu einer vertikalen Durchmischung und Homogenisierung des Bodenkörpers. Deshalb war auch keine optimale Verteilung von Kontaminanten und mikrobiellen Abbauaktivitäten aus beiden Bodenzonen zu erwarten, was den Referenzcharakter der Hochdruckbodensäule minderte.

Obwohl sich das Verteilungsprofil der Kontaminanten im Untergrund durch die Hochdruckbodeninjektion nur unwesentlich verändert hatte, erfolgte dennoch eine erhebliche Eliminierung der Kontaminanten zu Beginn der Nachinkubationsphase (Abb.7.3-3).

Im Hinblick auf die Abreicherung von Kontaminanten bestand die Hochdruckinjektionsmaßnahme aus der eigentlichen Injektion (physikalische Phase) und einer Nachinkubation (biologische Phase).

Durch die Injektionsmaßnahme wurde in die Bodensäule mit einem Volumen von 31,32 m³ insgesamt ein Flüssigkeitsvolumen von 32,83 m³ eingebracht. Als Folge der Hochdruckinjektion verblieben 22,48 m³ Boden und 39,45 m³ eines Wasser-Schlamm-Gemisches.

Die **Teilbilanz der Injektionsmaßnahme** (KW 14/93) stellt sich folgendermaßen dar:

Der Ausgangsboden enthielt vor Hochdruckinjektion 109,3 g **LCKW** (gleich 100 %). Nach der Injektion enthielt der behandelte Boden 280,3 g (256,5 %) LCKW. Die LCKW-Gehalte im Schlamm waren 67,52 g (61,8 %), in der Abluft 51,08 g (46,7 %) und im Wasser 8,34 g (9,3 %). Insgesamt hat sich also die Kontaminantenfracht von 109,3 g (100 %) durch die Injektion auf insgesamt 407,24 g (372,6 %) vermehrt. Offenbar ist die LCKW-Fracht im Ausgangsboden unterbestimmt gewesen, wofür sicherlich die inhomogene Verteilung der Kontaminanten verantwortlich zu machen ist. Hier wird ein Problem in der Praxis deutlich, denn man möchte einerseits Kontaminanten Frachten zum Nachweis des Erfolgs einer Sanierungsmaßnahme heranziehen, kann dies aber andererseits nicht tun, wenn die Kontaminanten vor Beginn der Maßnahme in inhomogener Verteilung vorliegen und durch die Maßnahme selbst homogenisiert werden.

Die Fracht der **BTX-Aromaten** im Ausgangsboden vor der Injektion betrug 4763 g (100 %). Im behandelten Boden nach der Injektion verblieben 4054 g (85,1 %), 1596 g (33,5 %) befanden sich im Schlamm, 1783 g (37,4 %) befanden sich in der Abluft und 105,6 g (2,2 %) waren im Wasser. Bei den BTX-Aromaten ergab sich keine Erhöhung der Kontaminantenfracht durch die Injektionsmaßnahme.

Die Hochdruckinjektion überführt ganz erhebliche Anteile beider Kontaminantengruppen in die Abluft und in den Überschussschlamm. Eine Hochdruckinjektionsmaßnahme muss deshalb grundsätzlich mit einer Behandlung der kontaminierten Abluft und des kontaminierten Schlammes verknüpft sein. Am Standort Eppelheim wurde die Abluft über Biofilter gereinigt. Die Behandlung des Überschussschlammes erfolgte mittels Belüftung und stehen lassen. Obwohl diese Vorgehensweise zu einer deutlichen Abreicherung der Kontaminanten führte, bestehen doch erhebliche verfahrenstechnische Verbesserungswünsche.

Der eigentliche mikrobiologische Verfahrensschritt bei der Hochdruckinjektionsmaßnahme war die Nachinkubation. Sie erstreckte sich von der Injektionsmaßnahme in KW14/93 - KW 23/94. Aus (Abb. 7.3-3) wird deutlich, dass es während der Nachinkubation zu einer erheblichen Abreicherung sowohl der LCKW als auch der BTX-Aromaten kommt. Offenbar hatte das Verfahren zu einer Mobilisierung der Kontaminanten abbauenden Mikroflora geführt. Der mit der Injektionslösung eingetragene Sauerstoff ist ausreichend für einen Abbau der BTX-Aromaten. Ebenso reicht die Co-Substrat Konzentration für eine nachfolgende reduktive Dechlorierung der LCKW aus. Bereits zwei Wochen nach der Injektionsmaßnahme war keinerlei Saccharose mehr in der Bodensäule nachweisbar. Dies galt ebenso für Acetat als eines der Folgeprodukte der mikrobiellen Vergärung von Saccharose. Auch eine Abnahme der Sulfatgehalte wies auf die Einstellung desulfurizierender Bedingung hin und es kam zu einer Vermehrung der Zellzahlen unmittelbar nach der Injektionsmaßnahme um etwa eine Zehnerpotenz. Bereits in den ersten zwei Wochen der Nachinkubationsphase wurde PCE eliminiert und cis-DCE war als Zwischenprodukt der mikrobiellen Dechlorierung nachweisbar. Nach sechs Wochen trat Vinylchlorid als weiteres Zwischenprodukt des Chlorethenabbaus auf. Außerdem zeigten Bodenproben im Labor LCKW-dechlorierende Aktivitäten. Allerdings war die reduktive Dechlorierung der LCKW bei den in 8 und 9 m Tiefe vorherrschenden hohen Kontaminantenkonzentrationen gehemmt, so dass hier

sehr lange Inkubationszeiten notwendig waren. Demgegenüber wurde der mikrobielle Aromatenabbau bei hohen Kontaminantenkonzentrationen nicht gehemmt.

Während der mikrobiellen Nachinkubation (Abb. 7.3-3) verminderte sich die LCKW Fracht in der Hochdruckbodensäule von 280,3 g (100 %) auf 1,263 g (0,45 %). Die Fracht der BTX-Aromaten in der Bodensäule verringerte sich von 4054 g (100 %) auf 15,01 g (0,4 %). Die mikrobielle Nachinkubation hatte also zu einer ausgezeichneten Abreicherung der Kontaminanten im Boden von mehr als 99 % geführt, so dass die Hochdruckbodeninjektionssäule tatsächlich Referenzcharakter für den biologischen Kontaminantenabbau in-situ besitzt.

Labormessungen an Bodenproben aus allen Tiefen der HDI-Säule mit Radiokohlenstoff-markiert PCE konnten nachweisen, dass der Abbau von PCE Co-metabolisch erfolgt, wobei der PCE-Kohlenstoff hauptsächlich in Ethan und in wasserlöslichen Stoffwechselprodukten erscheint. Der PCE-Kohlenstoff wird nicht in Zellmasse assimiliert. Weniger als 4 % des PCE-Kohlenstoffs erscheinen in CO₂ oder Methan.

7.4 Unbehandelte Kontrollsäule

7.4.1 Aufbau und biologisches Konzept

Die Kontrollsäule war für die Bestimmung des natürlichen Abbaupotentials im Deponiekörper während des Pilotanlagenbetriebs vorgesehen. Demzufolge wurden die Kontaminantengehalte und andere Parameter unter natürlichen Bedingungen beobachtet, ohne dass irgendwelche Eingriffe in den Bodenkörper vorgenommen wurden. Wegen dieser Funktion wurde die Kontrollsäule auch als die "Mutter Natur Säule" bezeichnet. Konzeptionell sollten die in der Kontrollsäule gemachten Beobachtungen zur Beurteilung und Einschätzung des Sanierungserfolgs beim Infiltrationsverfahren, Perkulationsverfahren und Hochdruckinjektionsverfahren dienen. Die experimentelle Strategie der Kontrollsäule bestand demzufolge darin, möglichst nicht einzugreifen.

Wegen des Einschlusses des Bodens in einer Stahlsäule waren aber die folgenden Maßnahmen notwendig:

- **Natürliche Beregnung**
- **Natürliche Belüftung**
- **Verhinderung von Staunässe**

Wegen der definierten Oberfläche des Bodens in der Kontrollsäule ergab sich die Möglichkeit, die natürliche Exhalation der Standortkontaminanten über die Geländeoberfläche zu ermitteln.

Zur *natürlichen Beregnung* wurde Regenwasser mit Hilfe eines Trichters, dessen Oberfläche von 4,5 m² der Säulenoberfläche entsprach, aufgefangen und auf die Kontrollsäule geleitet. Am Grund der Säule war ein freier Auslauf für Sickerwasser angebracht, das in einem Pumpensumpf gesammelt wurde.

Zur Imitation der natürlichen Luftbewegung wurde die Oberfläche der Kontrollsäule kontinuierlich mit einem Luftvolumenstrom von etwa 5 m³/h belüftet und die Abluft den Biofiltern 1/2 zugeführt.

Die Kontrollsäule wurde im Zeitraum KW 45/93 - KW 23/94 betrieben.

7.4.2 Mikrobiologische Ergebnisse

Die Kontrollsäule besaß ein Bodenvolumen von 34,29 m³. Sie wurde während der gesamten Betriebsdauer von 8 Monaten mit insgesamt 1,818 m³ Niederschlag auf der Oberfläche beregnet. Die oberen 3 m des Bodens in der Kontrollsäule waren nur wenig kontaminiert (Abb. 7.4-1 und 7.4-2). Demzufolge konnte keinerlei natürliche Ausgasung des Deponiekörpers festgestellt werden.

Die Beobachtung der Kontrollsäule wurde im November begonnen und im Juni beendet. In diesem Zeitraum stieg aus jahreszeitlichen Gründen die Bodentemperatur von ca. 6°C auf maximal 15°C. Der pH-Wert des Bodens hatte sich in diesem Zeitraum nur unwesentlich von pH 7,1-7,4 auf pH 7,3-7,6 erhöht.

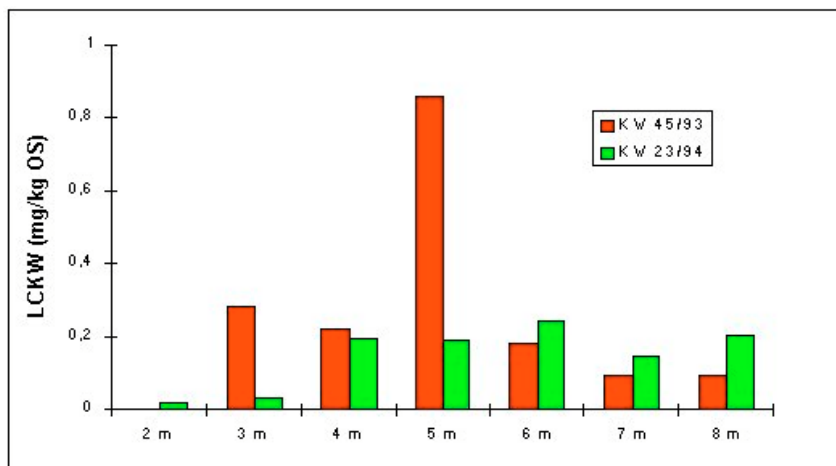


Abb. 7.4-1. Profil der LCKW-Verteilung im Boden der Kontrollsäule zu Versuchsbeginn und Versuchsende.

Die Gehalte an Nitrat, Phosphat und Ammonium nahmen im Versuchszeitraum ab, während die Sulfat- und Chloridgehalte nahezu unverändert blieben. Sulfid trat niemals im Untergrund auf. Die Gesamtkeimzahlen aerober und anaerober Bakterien blieben unverändert.

Der Vergleich der Kontaminantenverteilung im Boden der Kontrollsäule zu Versuchsbeginn und Versuchsende (Abb. 7.4-1 und 7.4-2) ergibt die folgenden Befunde:

- die LCKW durchzogen das gesamte Bodenprofil in einer Tiefe von etwa 3-8 m (Abb. 7.4-1) wogegen die BTX-Aromaten scharf zoniert in 7 und 8 m Tiefe auftraten.
- sowohl die LCKW (Abb. 7.4-1) als auch die BTX-Aromaten (Abb. 7.4-2) wurden eliminiert. Dieser Befund war nicht erwartet worden. Insbesondere die für diesen kurzen Zeitraum sehr rasche Eliminierung von Aromaten war mikrobiologisch nicht verständlich, da in 7 - 8 m Tiefe praktisch kein Sauerstoff zur Verfügung steht.
- andererseits muss aus der sehr stetigen Abnahme der Kontaminanten-Frachten (Abb. 7.4-3) auf einen signifikanten Eliminierungsprozess geschlossen werden.

Die Ausgangsfracht in der Kontrollsäule von 15,03 g LCKW (100 %) betrug nach Abschluss des Kontrollversuchs noch 9,25 g (61,5 %). Weder im Bodeneluat noch im Pumpensumpf traten Kontaminanten auf.

Die Ausgangsbelastung von 2700 g BTX-Aromaten (100 %) verringerte sich während des Kontrollversuchs auf 592,3 g BTX (22,2 %). Die Abluft enthielt keine BTX-Aromaten und die Fracht im Bodeneluat war vernachlässigbar. In der Kontrollsäule wurden also sowohl die LCKW als auch die BTX-Aromaten signifikant eliminiert. Weil dieser Befund weder mikrobiologisch erklärbar war noch im Einklang mit der am Standort beobachteten langjährigen Persistenz der Kontaminanten stand, wurde angenommen, dass die beobachteten Abreicherungen ein Messartefakt darstellen. Durch die Bildung von Kavitationen an den immer gleichen Probenahmestellen gasen die Kontaminanten aus, was zu systematischen Minderbefunden führt. Der Kontrollversuch ist deshalb nicht auswertbar.

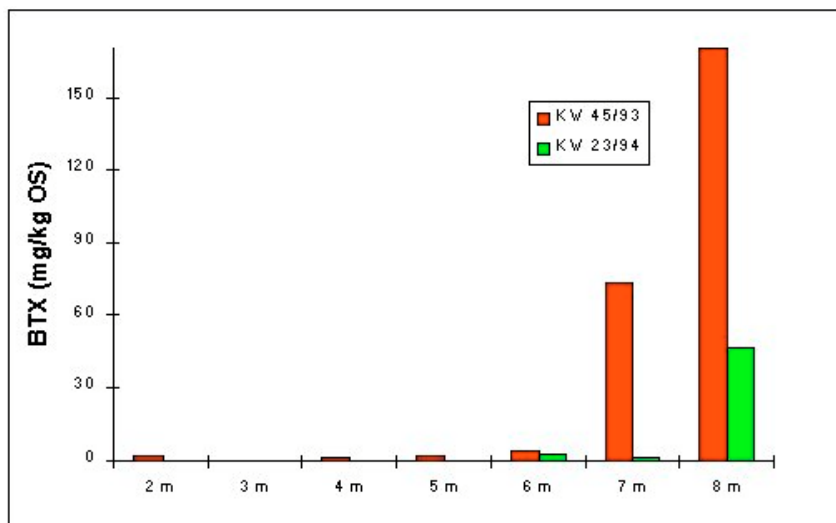


Abb. 7.4-2. Profil der BTX-Verteilung im Boden der Kontrollsäule vor Versuchsbeginn und bei Versuchsende.

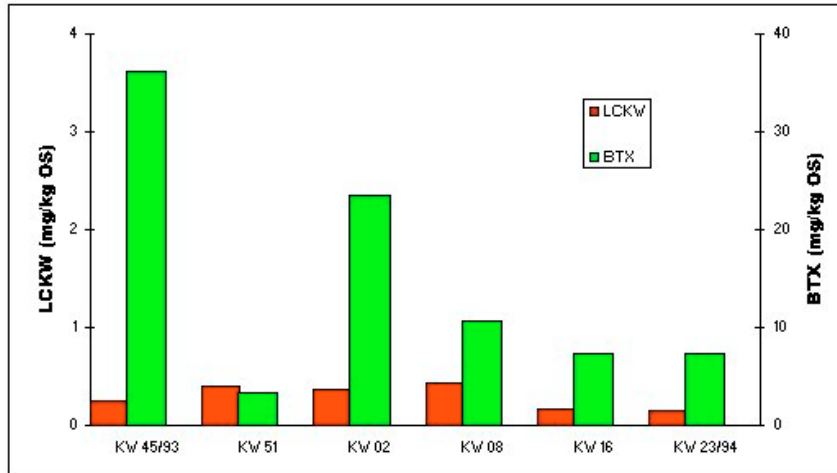


Abb. 7.4-3. Profil der Kontaminantenverteilung im Boden der Kontrollsäule über den gesamten Beobachtungszeitraum.

7.5 Zusammenfassung

- Infiltration
- Perkolationsverfahren
- Hochdruckinjektion
- Kontrollsäule

haben sehr unterschiedliche Ergebnisse erbracht.

Das *Infiltrationsverfahren* (Kap. 7.1) bestand aus der physikalischen Auslaugung der Kontaminanten aus dem Bodenkörper mit nachfolgender Behandlung des Wassers in der On-site-Wasseranlage. Trotz der Bindigkeit der oberen Bodenschichten verlief die physikalische Extraktion der Kontaminanten mit sehr gutem Wirkungsgrad. In einer biologischen Nachinkubationsphase konnte die im Bodenkörper verbliebene geringe LCKW-Fracht noch weiter erniedrigt werden.

Die mikrobiologische Behandlung des kontaminierten Infiltrationswassers in den Bioreaktoren der Wasseranlage (Kap. 5) zeigte ebenfalls ausgezeichnete Wirkungsgrade und führte zur nachgewiesenen Mineralisierung der Kontaminanten. Die Elution der Kontaminanten durch Infiltration mit nachfolgender Behandlung des kontaminierten Wassers in der Wasseranlage ist wahrscheinlich das erfolgreichste aller hier entwickelten oder geprüften In-situ-Sanierungsverfahren.

Das *Perkolationsverfahren* (Kap. 7.2) sollte durch Zugabe von Saccharose als Co-Substrat und einer mineralischen Nährlösung den mikrobiellen Kontaminantenabbau im Untergrund stimu-

ren. Das Verfahren litt aber unter der geringen Durchlässigkeit der schluffigen oberen Bodenschichten, und wahrscheinlich wurden gar nicht alle Partien der Bodensäule von der Nährlösung durchströmt. Ein weiteres Problem bestand in der relativ geringen absoluten Kontaminantenfracht. Tatsächlich wurden in der Perkolationssäule die Aromaten mit befriedigendem Wirkungsgrad eliminiert. Die LCKW waren dagegen persistent. Das Perkolationsverfahren hat sicherlich noch erheblichen Entwicklungsbedarf.

Das *Hochdruckinjektionsverfahren* (Kap. 7.3) trug ebenfalls Co-Substrat und mineralische Nährlösung in den Untergrund ein, dies erfolgte aber im Gegensatz zum Perkolationsverfahren unter sehr hohem Druck (355 bar) womit eine "Bodenwäsche" erreicht werden soll. Der physikalische Teil des Verfahrens führte entgegen den Erwartungen nur zu einer unvollständigen Homogenisierung der Bodenschichten und der Kontamination. Vor allem kam es zu keiner vertikalen Durchmischung. Trotzdem wurden sowohl für die BTX-Aromaten als auch die LCKW ausgezeichnete Abreicherungen erzielt, weil offenbar die abbauenden Mikroorganismen gut mobilisiert und verteilt wurden.

Nachteile des Verfahrens sind die erhebliche Strippung von Kontaminanten in die Abluft und die Produktion eines hochkontaminierten Überschussschlammes, der nur schwer zu behandeln ist.

Die *Kontrollsäule* (Kap. 7.4) sollte Informationen über den natürlichen Kontaminantenabbau ohne Einflussnahme von außen liefern. Aufgrund von noch nicht gelösten Problemen bei der Probenahme wurde die beobachtete stetige Abnahme der Kontaminantenkonzentrationen als Artefakt angesehen, so dass zur natürlichen Abreicherung der Kontaminanten keine Aussage gemacht werden kann. Aus dem gleichen Grund kann die natürliche Kontaminantenabreicherung auch nicht für die Beurteilung der angewendeten In-situ-Verfahren herangezogen werden.

8. Offene mikrobiologische Fragen und zukünftiger Entwicklungsbedarf

Das am Standort Eppelheim durchgeführte Entwicklungsvorhaben der *Landesanstalt für Umweltschutz* hat neben den entwickelten und geprüften Technologien zu vielen neuen Einsichten auf dem Gebiet der mikrobiologischen Sanierung geführt. Einige Aspekte sind nachfolgend anhand plakativer Thesen diskutiert.

Alle mit der Sanierung von Boden, Wasser und Luft befassten Aktivitäten, die wirklich weiter führen sollen, benötigen eine enge Kooperation von Experten aus verschiedenen Disziplinen

Das Eppelheim-Vorhaben hat von seiner ungewöhnlichen Organisationsform ganz erheblich profitieren können (Abb. 2.3-1). Das Vorhaben hat Fachleute aus der Kommune, Fachbehörden, der Industrie und der Wissenschaft mit ihren sehr unterschiedlichen Erfahrungshorizonten und

Sichtweisen in enge Kooperation gebracht. Nur durch diese Kooperation konnte das in Eppelheim erreichte vertiefte Verständnis der Sachverhalte auf verschiedenen Ebenen erreicht werden. Wirklich angemessene, innovative und in die Zukunft weisende Strategien und Technologien, können angesichts der Komplexität der Verhältnisse bei der Sanierung von Boden, Wasser und Luft von Fachleuten einer einzigen Richtung nur sehr schwer geleistet werden. Es ist daher die Kooperation von Experten aus verschiedenen Disziplinen notwendig.

Die mit Reinkulturen von Mikroorganismen im Laboratorium gewonnenen Erkenntnisse sind wichtig - aber für die Sanierungspraxis nur begrenzt hilfreich

Das Schicksal einer Kontaminante in Boden oder Wasser hängt davon ab, ob sie abgebaut wird oder nicht. Deshalb ist es wichtig zu wissen, welche Verbindungen überhaupt von Mikroorganismen abgebaut werden, und über welche Stoffwechselwege sich dieser Abbau vollzieht. Es ist deshalb auch wichtig zu wissen, ob Mikroorganismen mit der gewünschten Abbauaktivität im kontaminierten Boden oder Wasser überhaupt vorkommen. Für die Sanierung der betreffenden Kontamination ist aber entscheidend, ob eine dort vorkommende natürliche Mikroflora mit Abbauaktivität sich noch weiter entwickeln lässt, und unter welchen Bedingungen für die Forderungen der Praxis befriedigende Abbaugeschwindigkeiten erreicht werden können. Das heißt, es sind Informationen über die Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen in der tatsächlichen Sanierungssituation notwendig. Solche Informationen werden aber gewöhnlich in den Laboratorien nicht erhalten. Wir benötigen deshalb mehr Informationen über den Kontaminantenabbau unter Sanierungsbedingungen. Die meisten Laboruntersuchungen geben keine Information über den Effekt von anderen Substraten oder anderen Organismen auf die gewünschte mikrobielle Abbauleistung. Die physikalisch-chemischen Parameter in konkreten Sanierungssituationen sind trotz aller Bemühungen häufig suboptimal. Bei In-situ-Maßnahmen ist der Faktor Temperatur kaum beeinflussbar. Hier wären Mikroorganismen wünschenswert, die optimal im Bereich 5 - 20°C arbeiten.

Wir erhalten in den Laboratorien Ergebnisse mit Mikroorganismen, die mit maximaler Geschwindigkeit exponentiell wachsen. Die dabei gewonnenen Grundsätze übertragen wir sinngemäß auf die Sanierungssituation vor Ort, ohne wirklich sicher zu sein, in welchem Umfang eine Übertragbarkeit überhaupt gegeben ist.

Im Gegensatz zu den Labororganismen, die rasch mit großer Geschwindigkeit wachsen und eine geringe Substrataffinität besitzen, besitzen Mikroorganismen in natürlichen Habitaten häufig hohe Substrataffinitäten und sind langsamwachsend. Die in den Laboratorien erhaltenen Grundsätze stammen von nackten, schleim- und kapselfreien Einzelzellen. Mehr als 99 % der in einem Aquifer oder im Boden vorkommenden Mikroorganismen befindet sich dort an Oberflächen adsorbiert. Diese Organismen bilden Schleime und Kapseln und wachsen in der Regel außerordentlich langsam. Hier findet also eine Mikrobiologie an Partikeln statt. Im Laboratorium versucht man eine solche Situation möglichst zu vermeiden. Es besteht also ein enormer Bedarf daran, die der Adhäsion und Anheftung von Mikroorganismen zugrundeliegenden Prinzipien viel besser zu verstehen, um sie in On-site- und In-situ-Sanierungssituationen besser nutzen und anwenden zu können. Ebenso muss der mikrobielle Stoffwechsel unter solchen Bedingungen besser verstanden werden.

Die Laborkulturen stellen homogene Systeme dar, denn in der Nährlösung sind Mikroorganismen, ihre Substrate und Nährstoffe inklusive der abzubauenen Kontaminanten homogen verteilt. In vielen On-site- und den meisten In-situ-Sanierungssituationen siedeln die Mikroorganismen aber auf Oberflächen, und ein Großteil der Kontaminanten ist an Partikel adsorbiert. Hier stellt sich die Frage der Bioverfügbarkeit und mit welchen Verfahren man sie zweckmäßigerweise verbessern kann.

Wir müssen mehr in der Kategorie von Stoffgradienten und Stoffgemischen denken und handeln

Das Denken in den Kategorien "Aerober Abbau" oder "Anaerober Abbau" ist sehr populär bei der mikrobiologischen Sanierung von Boden, Wasser und Luft. Bei In-situ-Situationen hat man es aber in der Regel mit Gradienten von Nährstoffen zu tun, z.B. Sauerstoffgradienten oder Schadstoffgradienten. Auch bei On-site-Verfahren kann aus technischen Gründen selten strikt aerob oder strikt anaerob gearbeitet werden, die Bodenbehandlung in der Terranox-Anlage ist ein solches Beispiel. Über den mikrobiellen Kontaminantenabbau in Stoffgradienten liegen aber nur sehr wenige Erkenntnisse vor.

Wir wissen, dass Kontaminanten in Gemischen als Lösungsvermittler wirken können. Dennoch verstehen wir die Gesetze des mikrobiellen Abbaus von Mischkontaminationen kaum.

Der mikrobielle Kontaminantenabbau wird in erster Linie durch die physikalisch-chemischen Bedingungen in der Umgebung der Mikroorganismen kontrolliert

Die Behandlung der an den Überschussschlamm adsorbierten Kontaminanten des Hochdruckinjektionsverfahrens war schwierig.

Wir wissen viel zu wenig darüber, wie die physikalisch-chemische Umgebung der an Bodenpartikel adsorbierten Mikroorganismen sich auf das Abbauverhalten auswirkt. Welche Abbaukinetiken liegen vor? Wie kann man die Diffusionslimitierung aufheben? Welchen threshold besitzen die uns interessierenden Kontaminanten im Boden, und wie können wir darauf Einfluss nehmen?

Die Abluftreinigung über Biofilter wird immer populärer, aber ihre Mikrobiologie ist weitestgehend unverstanden

Nachdem Biofilter traditionell zur Eliminierung von Geruchsemissionen eingesetzt wurden, werden sie zunehmend als biotechnologisches Verfahren der Abluftreinigung für Kontaminanten populär - überwiegend bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen in der Abluft. Obwohl viele Biofilter dieser jüngeren Generation ihren Dienst tun, herrscht häufig das "Kompostdenken" und der Glaube an die Allgegenwärtigkeit Kontaminanten abbauender Mikroorganismen vor. Auf diesem Gebiet werden dringend spezifische mikrobiologische Kenntnisse über die in Biofiltern tatsächlich stattfindenden Vorgänge benötigt. Die am Standort Eppelheim eingesetzten Aeroferm-Biofilter vermochten nachweislich PCE zu eliminieren, obwohl sie zu dieser Leistung weder phy-

sikalisch (keine Akkumulation von PCE im Filterbett) noch biologisch (PCE wird nur unter anaeroben Bedingungen dechloriert) in der Lage sein sollten.

Viele am Markt befindliche Biofilter sind aber auch in regeltechnischer Hinsicht erheblich verbesserungsbedürftig. Insbesondere gilt dies für die Steuerung des Wassergehaltes im Filterbett, da davon sehr kritisch die Adsorption von Kontaminanten und die mikrobielle Abbauproduktivität gegenläufig beeinflusst werden.

Die wässrige Chemie der Mikroorganismen steht im Gegensatz zur meist lipophilen Chemie der Kontaminanten

Mikroorganismen führen im wesentlichen eine wässrige Chemie aus. Die meisten Kontaminanten sind aber nur wenig wasserlöslich. Dies ist ein ansich unverträgliches Prinzip. In der Sanierungspraxis am Standort Eppelheim trat deshalb immer dann ein zügiger Kontaminantenabbau auf, wenn die Kontaminanten in der wässrigen Phase gelöst vorlagen. Meist ist aber der nicht im Wasser gelöste Anteil von Kontaminanten die mengenmäßig überwiegende Fraktion. Über dieses Problem liegen bisher viel zu wenige Informationen aus praktischen Situationen vor.

Wir benötigen bessere Verfahren zum Nachweis von Sanierungserfolg

Das Eppelheimvorhaben hat gezeigt, dass beim Vorliegen großer Kubaturen unter bestimmten Umständen eine Vermehrung der Kontaminantenfracht auftreten kann. Dies ist z.B. bei der Hochdruckinjektion der Fall gewesen. Wir müssen deshalb besser verstehen lernen, wie man bei großflächigen Kontaminationen die Gesamtfracht der Kontaminanten zutreffend ermittelt. Dadurch würden Verfahren besser beurteilt und weiterentwickelt werden können, und auch mehr Rechtssicherheit für Auftraggeber und Auftragnehmer entstehen.

Der größte Entwicklungsschub für die Bodensanierung ist von einem Verständnis des natürlichen Kontaminantenabbaus und seiner Limitierungen im Untergrund zu erwarten

In der Zukunft werden in zunehmendem Umfang großflächige Kontaminationen behandelt werden müssen. Parallel dazu wird der Kostendruck auf Sanierungsmaßnahmen zunehmen, so dass vermehrt zugunsten von Sicherung anstatt Sanierung entschieden werden wird. Deshalb werden In-situ-Verfahren eine große Zukunft haben, vorausgesetzt wir gewinnen endlich ein erheblich verbessertes Verständnis der Gesetzmäßigkeiten nach denen sich der natürliche Kontaminantenabbau in gesättigter und ungesättigter Zone vollzieht. Erst dann wird die Entwicklung spezifischer Strategien und technischer Maßnahmen zur Überwindung von Abbaulimitierungen möglich sein. Das Eppelheimvorhaben zeitigte die größten Schwierigkeiten bei den Bodenverfahren (z.B. On-site-Behandlung in der Terranoxanlage, In-situ-Perkolationsverfahren), wogegen die Umwandlung eines Bodenproblems in ein Wasserproblem (In-situ-Infiltration) zu einem anwendbaren Verfahren führte. Die Analyse des natürlichen Kontaminantenabbaus in der Kontrollsäule scheiterte an ungelösten technischen Problemen bei der Beprobung. Dies zeigt den noch sehr grundsätzlichen Entwicklungsbedarf auf diesem Gebiet.

Wie sich der Kontaminantenabbau im Untergrund bei einer Auflösung von etwa 1 µm (Größe der Mikroorganismen) darstellt ist derzeit noch offen. Bereits die Darstellung der natürlichen Verhältnisse bei dieser Auflösung ist bislang kaum möglich gewesen. Inzwischen stehen aber neue Techniken zur Verfügung, die keine Fixierung der Proben mehr benötigen und deshalb struktur-erhaltend sind, z.B. ESEM (Environmental Scanning Electron Microscopy). Mit dieser und anderer neuer Techniken sollte es möglich werden, ein zutreffendes Bild des Vorkommens und der Morphologie von Mikroorganismen in ihrer natürlichen Umgebung zu erhalten. Weitere Studien müssen funktionelle Vorstellungen entwickeln, die dann im System Boden makroskopisch (z.B. in In-situ-Säulen) überprüft werden.

9. Perspektiven

Die Durchführung des Entwicklungsvorhabens am Standort Eppelheim hat eine Reihe immer wieder erhobener Forderungen erfüllt. Entscheidungsfindungen über den Einsatz mikrobieller Verfahren machen Aushandlungsprozesse notwendig (Knorr und Schell 1997), die interdisziplinäre Kompetenzen erfordern, mit politischen, gesellschaftlichen und ökonomischen Werten durchsetzt sind und unter dem Zwang der Mitteleinsparung stehen. Das Vorhaben Eppelheim hat zusätzlich zur Entwicklung interdisziplinärer fachlicher Strategien auch zur beispielhaften Entwicklung organisatorischer Strategien für die Durchführung Umwelt-bezogener Projekte geführt.

Die OECD (1995) stellt eine Reihe von Fragen, die bezüglich der Sanierung von Boden, Wasser und Luft immer wieder entschieden sein müssen, z.B. "wie sauber ist sauber?", "teure *versus* billige Technologien" und "konventionelle *versus* innovative Technologien". Um die Entwicklung und den Einsatz innovativer Technologien bei der Sanierung von Boden, Wasser und Luft zu fördern, hat die OECD (1995) die folgenden Empfehlungen ausgesprochen:

- **Der Übergang von Technologien aus der Forschung in die Kommerzialisierung soll durch Demonstrationen auf mittlerem Anlagenmaßstab und innovative Partnerschaften (z.B. Universität - Industrie oder staatliche Forschungszentren - Industrie) beschleunigt werden.**
- **Es sollen Standards für die Bodenreinigung definiert werden, möglicherweise unter Anwendung festgelegter Funktionstests (z.B. Extraktion mit Wasser).**
- **Alle zur Verfügung stehenden Umweltdaten sollen optimal genutzt werden.**
- **Ingenieure und Wissenschaftler sollen so geschult werden, dass sie in der Lage sind, ihre Kenntnisse auf Umweltprobleme anzuwenden.**
- **Probleme, die eine effektive und rechtzeitige Reaktion erfordern, sollten öffentlich bekannt gemacht werden. Auf diese Weise kann Hilfe von der internationalen Gemeinschaft auf Gebieten wie Schulung und Technologietransfer angefordert werden.**

- **Zur Förderung der Entwicklung und des Einsatzes von Umwelttechnologien soll eine Organisation gegründet werden mit der Aufgabe, Qualitätssicherung bei Sanierungsverfahren und Einsatz innovativer Partnerschaften zu gewährleisten.**

Es ist überaus bemerkenswert und zeugt von der Weitsicht der im Bundesland Baden-Württemberg für das Modellstandortprogramm Verantwortlichen, dass diese Gesichtspunkte der OECD bereits Bestandteil des Modellstandort-Vorhabens in Eppelheim waren, obgleich sie seinerzeit noch gar nicht bekannt waren. Insbesondere auch die überaus reichhaltige und detaillierte Dokumentation aller Erfahrungen des Eppelheimvorhabens ist im Sinne der OECD-Empfehlungen.

Eine Fortsetzung des Modellstandortprogramms mit neuen Zielsetzungen, z.B. unter dem Aspekt des Selbstreinigungspotentials und des Umgangs mit großflächigen Kontaminationen, erscheint deshalb unbedingt geboten.

Alle anderen Verfahren hatten ihre spezifischen Probleme, die identifiziert wurden.

Die Ergebnisse des Entwicklungsvorhabens sind ungewöhnlich umfangreich und detailliert dokumentiert.

10. Literaturverzeichnis

- Anthony, C. (1982) The biochemistry of methylotrophs, Academic Press, London
- Ashauer und Partner GmbH (1995) Abschlußbericht zum Modellstandort Eppelheim, Kerpen
- Baek, N.H., Jaffé, P.R.. (1989):The degradation of trichlorethylene in mixed methanogenic cultures, in J. Environ. Qual., 18, 515-518
- Baumann, J. and Meyer, O. (1996) Mikrobielle Eliminierung und Mineralisierung von PCE (Tetrachlorethen) in der mit LCKW und BTEX-Aromaten kontaminierten gesättigten Zone des Modellstandorts Eppelheim, in Schriftenreihe des Interdisziplinären Forschungsverbundes Wasserforschung in Berlin, B. Weigert, eds., Berlin, ISSN 1430-0982, 155-175.
- Baumann, J., Meyer, O., Warrelmann, J. and von Reis, H. (1997) Pilot plant stage bioremediation of CHC- and BTEX-contaminated soil by in-situ infiltration in combination with on site water and air treatment at the model site Eppelheim, in press
- Dechema (1989) Stoffe in Altlasten - ausgewählte Daten zu chemischen Elementen und Verbindungen. Dechema, Frankfurt
- El-Fantroussi, S., Naveau, H. and Agathos-Spiro N. (1998) Anaerobic dechlorinating bacteria. Biotechnology-Progress, 14:167-188
- Fathepure, B.Z., Boyd, S.A. (1988a) Dependence of tetrachloroethylene dechlorination on methanogenic substrate consumption by Methanosarcina sp. strain DCM, in Appl. Environ. Microbiol., 54, 2976-2980

- Fathepure, B.Z., Boyd, S.A. (1988b) Reductive dechlorination of perchloroethylene and the role of methanogens, in FEMS Microbiol Lett, 49, 149-156
- Fischer, K., Bardtke, D. (1984) Biodeodorization: the biofilter and its design, in Société belge de filtration (ed.) International Symposium, characterization and control of odoriferous pollutants in process industries, Louvain-La-Neuve, Belgium
- Gisi, D., Willi, L., Traber, H., Leisinger, T. and Vuilleumier, S. (1998) Applied and Environmental Microbiology, 1194-1202
- Landesanstalt für Umweltschutz (1991) Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung. Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 7; LfU Karlsruhe
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Amt für Altlastensanierung (1995) Abschlußbericht zum Modellstandort Eppelheim, Projekt-Nr. 6617-021/023. Vorgelegt vom Ing.-Büro R.W. Ashauer und Partner GmbH, Kerpen
- Leisinger, T., Bader, R., Hermann, R., Schmid-Appert, M. and Vuilleumier, S. (1994) Microbes, enzymes and genes involved in dichloromethane utilization. Biodegradation 5:237-248
- Loewe, S.E., Jain, M.K., Zeikus, J.G. (1993) Biology, ecology and biotechnological applications of anaerobic bacteria adapted to environmental stresses in temperature, pH, salinity, or substrates, in Microb. Rev., 57, 451-509
- Mägli, A., Wendt, M. and Leisinger, T. (1996) Isolation and characterization of Dehalobacterium formicoaceticum gen. nov. sp. nov., a strictly anaerobic bacterium utilizing dichloromethane as source of carbon and energy. Arch. Microbiol. 166:101-108
- Margesin, R., Schneider, M. and Schinner, F. (1996) Praxis der biotechnologischen Abluftreinigung. Springer, Berlin
- Martins, U. (1992) Hydraulische und mikrobielle In-situ-Maßnahmen bei niedrigen kf-Werten, Wasser, Luft und Boden, Bd.4
- Mayer, L., Balthaus, H. (1991) Umweltverträgliche Bodenreinigung durch Bodenwäsche und Mikrobiologie, Philipp Holzmann AG
- MELUF (1983): Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserverunreinigungen durch LCKW, Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten Baden-Württemberg, Heft 13, 1983
- Meyer, O., (1993) Entwicklung biologischer Verfahren zur Sanierung CKW-kontaminierter Böden, Grundwasser und Abluft am Modellstandort Eppelheim: Mikrobiologische Grundlagen und bisherige Ergebnisse des Entwicklungsvorhabens, in Handbuch Altlasten: Das Modellstandortprogramm des Landes Baden-Württemberg, Landesanstalt für Umweltschutz, eds., Karlsruhe, 313-342
- Meyer, O., Geller, A., Werner, P. and von Reis, H. (1992) Development of techniques for the bioremediation of soil, air and groundwater polluted with chlorinated hydrocarbons: Current status of the demonstration project at Modellstandort Eppelheim, in Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., International symposium on soil decontamination using biological processes, DECHEMA eds., Karlsruhe, 12-27
- Meyer, O., Refae, R.I., Baumann, J., von Reis, H., Langenbach, M., Abu-Issa, S., Warrelmann, J. and Kohler, W. (1997) Sanierungsverfahren am Modellstandort Eppelheim: Biologischer Abbau von leichtflüchtigen Schadstoffen in Wasser, Boden und Luft, in Knorr, C. and von Schell, T., Mikrobieller Schadstoffabbau. Braunschweig, Vieweg-Verlag
- Meyer, O., Refae, R.I., Warrelmann, J. and von Reis, H. (1993) Development of techniques for the bioremediation of soil, air and groundwater polluted with chlorinated hydrocarbons: the demonstration project at the model site in Eppelheim, in Microb Releases 2, 11-22

- Meyer, O., Schlegel, H.G. (1983) Biology of aerobic carbon monoxide-oxidizing bacteria, *Ann. Rev. Microbiol.* 37, 277-310
- Miller, E., Wohlfarth, G. and Diekert, G. (1998) Purification and characterization of the tetrachloroethene reductive dehalogenase from strain PCE-S. *Arch. Microb.* 169: 497-502
- Mitteilung der Landesregierung (1988): Konzeption zur Behandlung von altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten in Baden-Württemberg, Stufenplan September 1988, Drucksache 10/831, 29.11.1988
- Mohn, W.W., Tiedje, J.M.(1992): Microbial reductive dehalogenation, in *Microb. Rev.*, 56, 482-507
- Müller, M. and von Reis, H. (1992) History and prospection, in Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., International symposium on soil decontamination using biological processes, 6-9 December 1992, DECHEMA eds., Karlsruhe, 789-796
- Neumann, A., Scholz-Muramatsu, H., Diekert, G. (1994) Tetrachloroethene metabolism of *Dehalospirillum multivorans*. *Arch. Microbiol.*, 162, 295-301
- Neumann, A., Wohlfarth, G. und Diekert, G. (1995) Properties of tetrachloroethene and trichlorethene dehalogenase of *Dehalospirillum multivorans*. *Arch. Microbiol.*, 163, 276-281
- Neumann, A., Wohlfarth, G. and Diekert, G. (1998) Tetrachloroethene dehalogenase from *Dehalospirillum multivorans*: cloning, sequencing of the encoding genes, and expression of the *pceA* gene in *Escherichia coli*. *J. Bacteriol.* 180:4140-4145)
- Patel, R.N. (1984) Methane mono-oxygenase from *Methylobacterium* sp. Strain CRL-26, in *Microbial Growth on C1 Compounds*, R.L. Crawford and R.S. Hanson, Herausgeber American Society for Microbiology, Washington, D.C., 83-90
- Refae, R.I. (1994) Entwicklung von mikrobiologischen Verfahren zur Sanierung von mit LCKW und BTEX-Aromaten kontaminiertem Boden, Wasser und Luft am Standort Eppelheim. Dissertation, Universität Bayreuth, 251 Seiten
- Refae, R.I., Meyer, O., Böckle, K., Werner, P.(1992) Factors influencing the biodegradation of volatile chlorinated hydrocarbons and aromatic compounds in soil at the Eppelheim site, In *International Symposium on Soil Decontamination Using Biological Processes*, Karlsruhe (Hrsg: DECHEMA, Frankfurt), 797-805
- Schink, B., Brune, A. und Schnell, S. (1992) Anaerobic degradation of aromatic compounds. In: G. Winkelmann (e.d.) *Microbial Degradation of Natural Products*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, Seite 219-242
- Scholz-Muramatsu, H., Neumann, A., Meßmer, M., Moore, E., Diekert, G. (1995) Isolation and characterization of *Dehalospirillum multivorans* gen. nov., sp. nov., A tetrachloroethene-utilizing, strictly anaerobic bacterium. *Arch. Microbiol.*, 163, 48-56
- Umweltschutz Nord GmbH & Co (1995) Modellstandort-Vorhaben Eppelheim: Abschlußbericht, 464 Seiten
- VDI Richtlinie 3477
- Vogel, T.M., McCarty, P.L.(1985) Biotransformation of tetrachlorethylene to trichloroethylene, dichloroethylene, vinyl chloride, and carbon dioxide under methanogenic conditions, *Appl. Environ. Microbiol.*, 49, 1080-1083
- Von Reis, H., (1993) Entwicklung biologischer Verfahren zur Sanierung CKW-kontaminierter Böden, Grundwasser und Abluft am Modellstandort Eppelheim: Konzeption und Realisierung des Entwicklungsvorhabens, in *Handbuch Altlasten: Das Modellstandortprogramm des Landes Baden-Württemberg*, Landesanstalt für Umweltschutz, eds., Karlsruhe, 283-312

- Von Reis, H., Warrelmann, J., Schulz-Berendt, V.(1993): Integrierte CKW-Sanierung durch Anwendung biologischer Verfahren, in Sanierung kontaminierter Standorte 1993 (Hrsg.: V. Franzius) Erich Schmitt Verlag, Berlin, 147 ff
- Von Reis, H., Langenbach, M., Warrelmann, J., Meyer, O. and Kohler, W. (1995) The bioremediation model site at Eppelheim, in Contaminated Soil`95: Proceedings of the fifth international FZK/TNO conference on contaminated soil, van den Brink, W.J., Bosman, R. and Arendt, F., eds., Kluwer Academic Pub, Dordrecht, 1327-1328
- Warrelmann, J. and Schulz-Berendt, V. (1992) Development of biological techniques for degradation of CKW contaminants at the model location Eppelheim, in Deutsche Gesellschaft für Chemisches Apparatewesen, Chemische Technik und Biotechnologie e.V., International symposium on soil decontamination using biological processes, 6-9 December 1992, DECHEMA eds., Karlsruhe, 806-810
- Zehnder, A.J.B (1995) Soil and Groundwater Pollution, Fundamentals, Risk Assessment and Legislation. Kluwer Academic Publishers Dordrecht