

UFZ-Bericht

UFZ-Bericht • UFZ-Bericht • UFZ-Bericht

Nr. 13/1998

Leistungssteigerung bei der biologischen Bodenreinigung in Perkolationssystemen

Christian Löser, Andreas Zehnsdorf, Petra Hoffmann, Heinz Seidel

Das dieser Arbeit zugrundeliegende Projekt wurde gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung für Umwelt (AZ 02209)

Leistungssteigerung bei der biologischen Bodenreinigung in Perkolationssystemen

Christian Löser, Andreas Zehnsdorf, Petra Hoffmann, Heinz Seidel

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Sektion Sanierungsforschung

Ökonomische Bewertung des Bodensanierungsverfahrens

S. Reinhard

Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. Niederlassung Roßwein



Das dieser Arbeit zugrundeliegende Projekt wurde gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt (AZ 02209)

Deutsche Bundesstiftung Umwelt Postfach 1705, 49007 Osnabrück

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Material und Methoden	5
2.1.	Modellboden, Prozeßwasser, Kultivierungsmedien	5
2.2.	Versuche im Laborperkolator	7
2.3.	Versuche in der Pilotversuchsanlage	9
2.4.	Analytik	11
3.	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1.	Schadstoffabbau unter aerob-anaerob-Wechsel	13
3.1.1.	Naturwissenschaftliche Grundlagen	13
3.1.2.	Mikrobielle Aktivität und spezifischer Substrat- und Sauerstoffverbrauch bei zeitweiliger Sauerstofflimitation in wäßriger Phase	15
3.1.3.	Kohlenwasserstoffabbau im Boden unter rein aeroben Bedingungen und bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel	23
3.2.	Allgemeiner Prozeßverlauf der Bodensanierung im Perkolator	35
3.3.	Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen im Boden	45
3.3.1.		
3.3.2.	Ursachen der mangelnden Bioverfügbarkeit im Modellboden	53
3.4.	Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen im Boden durch Tenside	
3.4.1.	Grundlagen des Tensideinsatzes	63
3.4.2.	Physikochemische und biologische Charakterisierung ausgewählter Tenside	65
	Tensidapplikation im Labor- und Pilotmaßstab	
3.4.4.	Ursachen der geringen Wirksamkeit der Tenside im Boden	. 81
3.5.	Biologische Reinigung Mineralölkohlenwasserstoff-belasteter Böden in der large scale-Bodensanierungsanlage Hirschfeld	. 89
3.5.1.	[H] [H] [H: (()) [H]	
3.5.2.	Betrieb der Bodensanierungsanlage	
3.5.3.	[24] 마이 사용하는 생각 발생 시작 경기에 웃고 있는 바람들은 다양이 되었다면서 모습니다. 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그 그	ije a t
4.	Ökonomische Bewertung des Bodensanierungsverfahrens	103
5.	Zusammenfassung	107
6.	Literaturverzeichnis	. 113
7.	Verzeichnis der Publikationen	.119

1. Einleitung

1. Einleitung

Die vorliegende Arbeit faßt die wesentlichen Ergebnisse aus Untersuchungen zur biologischen Reinigung von mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Böden zusammen, die im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsprojektes "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung" (AZ 02203) durchgeführt wurden.

Das Projekt wurde gemeinsam vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung (Ufz), und der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. (BMU) im Zeitraum von April 1994 bis November 1997 bearbeitet.

Ziel des Projektes war es, eine nicht mehr benötigte Standardsilageanlage eines ehemaligen Landwirtschaftsbetriebes zu einer nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden biologischen exsitu Bodensanierungsanlage umzubauen und so für die Reinigung Kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden nutzbar zu machen.

Perkolationssysteme sind konstruktiv wesentlich aufwendiger und damit auch teurer als einfache Bodenmieten. Über das im Kreislauf geführte und durch den Boden perkolierende Prozeßwasser und über die Bodenbelüftung kann der Sanierungsverlauf aber auf vielfältige Weise beeinflußt werden. Durch die Schaffung optimaler Lebensbedingungen für die Kohlenwasserstoffe verwertenden autochthonen Mikroorganismen im zu sanierenden Boden wird der Schadstoffabbau beschleunigt und die Behandlungsdauer verkürzt. Das reduziert letztendlich die Sanierungskosten.

Da die Silageanlage günstige bauliche Voraussetzungen für die Realisierung des Perkolationsprinzips bot (Nutzung der ehemaligen Silagebecken als Feststoffreaktoren für den kontaminierten Boden und Verwendung des Sickerwassersammelbehälters als Flüssigreaktor für das zu perkolierende Prozeßwasser), wurden die Kosten für den Umbau niedrig gehalten. Die Projektierung, die Errichtung und der Betrieb der Bodensanierungsanlage Hirschfeld war Aufgabe der Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co.

Die wissenschaftliche Aufgabe des Forschungsprojektes bestand darin, das Leistungspotential der autochthonen Bodenmikroorganismen durch Schaffung optimaler Milieubedingungen besser für einen Schadstoffabbau zu nutzen. Dieses Thema wurde in den Labor- und Technikumseinrichtungen der Sektion Sanierungsforschung am Ufz Leipzig-Halle GmbH bearbeitet.

Auf der Grundlage von Erfahrungen aus der Abwasserreinigungspraxis wurde die These aufgestellt, daß durch periodische aerob-anaerob-Wechsel der Kohlenwasserstoffabbau im Boden beschleunigt und der Mineralisierungsgrad erhöht wird. Bei Laboruntersuchungen in wäßriger Phase ohne Boden wurde ein stimulierender Effekt zeitweiliger Sauerstofflimitation auf die Aktivität der Mikroorganismen und den Substratumsatz nachgewiesen. Im Boden führte der aerob-anaerob-Wechsel zwar zu einer verstärkten Mineralisierung der Schadstoffe, aber zu keinem beschleunigten Abbau.

Die Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus wurde im Boden primär von Transportphänomenen und weniger von der Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen bestimmt. Weitere Untersuchungen im Labor- und Technikumsmaßstab konzentrierten sich deshalb auf die Problematik der mangelnden Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen in einem Modellboden und auf deren Verbesserung durch den Einsatz von Tensiden.

Die im Labor und Technikum gesammelten Erfahrungen wurden bei großtechnischen Versuchen in der Praxis zur Anwendung gebracht. Durch die erfolgreiche Umsetzung des Perkolationsprinzips in der Sanierungsanlage Hirschfeld konnten im Boden optimale Bedingungen bezüglich pH-Wert, Feuchte und der Versorgung mit Sauerstoff und anorganischen Nährstoffen realisiert werden. Problematisch war es aber, in der großtechnischen Anlage optimale Bodentemperaturen zu erreichen. Weitere Versuche in Hirschfeld zielten deshalb auf die Erhöhung der Bodentemperatur durch externe und interne Erwärmung und durch die Reduzierung von Wärmeverlusten.

2. Material und Methoden

2.1. Modellboden, Prozeßwasser, Kultivierungsmedien

Modellboden

Der in den Experimenten verwendete Modellboden stammte aus der Kiesgrube Kleinpösna bei Leipzig. Geologisch gesehen liegt die Kiesgrube in Flußschotterablagerungen der frühsaaleglazialen Mulde, die aus sandigen Kiesen und kiesigen Sanden bestehen. Das Material wird im Förderprozeß durch Naßsiebung in einzelne Fraktionen klassiert.

Das von der Kiesgrube angelieferte Material der Kornklasse 0-2a bestand zu etwa 30 Masse-% aus Bodenpartikeln mit einem Durchmesser von mehr als 2 mm. Daher wurde das Material nochmals durch Naßsiebung unter Verwendung eines 2 mm-DIN-Siebes klassiert. Die Fraktion der Korngröße 0...2 mm wurde luftgetrocknet und kam unter der Bezeichung 'Modellboden' in den Schadstoffabbauversuchen zum Einsatz.

Eine visuelle Beurteilung des Mineralbestandes ließ eine Dominanz von Quarz erkennen. Dieser Befund wurde durch die Untersuchung der Zusammensetzung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse bestätigt (Massenanteile: $SiO_2 = 84$ %, $Al_2O_3 = 6$ %, $K_2O = 2$ %, $Fe_2O_3 = 2$ %, $TiO_2 = 1$ %, Summe aller anderen Komponenten = 5 %). Die durchschnittliche Dichte der Bodenpartikel von 2,64 g/cm³ [LÖSER *et al.* 1995, S.9] stimmt mit der Dichte von Quarz überein ($\rho_{Quarz} = 2,65$ g/cm³ [SCHACHTSCHABEL *et al.* 1992, S.146]). Wie die Elementaranalyse (SC444, Leco) ergab, war der Modellboden annähernd frei von organischen und anorganischen Kohlenstoffverbindungen (C-Gehalt < 100 mg/kg).

Eine Siebanalyse des Modellbodens ergab einen praktisch vernachlässigbar geringen Gehalt an schluffig-tonigen Bestandteilen (Siebanalyse siehe Abschnitt 3.3.2.). Aus den Daten der Siebanalyse wurde ein mittlerer Korndurchmesser von 487 μm und eine spezifische makroskopische Oberfläche von 4,67 m²/kg berechnet [LÖSER et al. 1995, S.12]. Untersuchungen zu den Oberflächeneigenschaften des Modellbodens mit der BET-Methode ergaben ein inneres Porenvolumen von 2,0 ml/kg und eine spezifische Gesamtoberfläche von 563 m²/kg (siehe Abschnitt 3.3.2.).

Beladung des Modellbodens mit Kohlenwasserstoffen

Für Versuche im Labor- und Pilotmaßstab wurde der unbelastete Modellboden mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen dotiert. Das zur Schadstoffbeladung des Bodens angewandte Verfahren richtete sich nach den physikalischen Eigenschaften der Kontaminanten. Bei Raumtemperatur flüssige Kohlenwasserstoffe (Dieselkraftstoff und n-Hexadekan) wurden direkt und feste Kohlenwasserstoffe (Phenanthren und Pyren) in Dichlormethan gelöst in den Boden gebracht. Das Lösungsmittelvolumen richtete sich nach der Art und Menge des in den Boden einzubringenden Kohlenwasserstoffs (Zugabe der zur vollständigen Lösung gerade notwendige Menge plus 10 %). Der Modellboden und der Schadstoff bzw. die Schadstofflösung wurden in einem 140-l-Betonmischer mit gasdichtem Deckel homogenisiert. Zur Dotierung kleinerer Chargen bis zu 10 kg wurde der Mischer mit einem Eimereinsatz betrieben. Nach einer Mischzeit von 90 min wurde der Verschuß entfernt und im Falle der Verwendung von Dichlormethan solange weiter gemischt, bis das Lösungsmittel restlos verdunstet war. Vor Verwendung wurde der artifiziell kontaminierte Boden für mindestens eine Woche bei Raumtemperatur gelagert.

Prozeßwasser, Kultivierungsmedien, Bodeneluat

Abgesehen von wenigen Ausnahmen wurde in den Versuchen als wäßrige Phase ein schwach gepuffertes Mineralsalzmedium verwendet. Das als Standardmedium bezeichnete Mineralsalz-

medium war so zusammengesetzt, daß die enthaltenen Komponenten für die mikrobielle Umsetzung von mindestens 1 g Kohlenwasserstoff pro Liter wäßrige Phase ausreichend waren. Das Standardmedium enthielt 0,3 g/l NH₄Cl, 0,11 g/l KH₂PO₄, 0,05 g/l MgSO₄·7 H₂O, 0,027 g/l Na₂HPO₄ und 1 ml/l Spurenelementelösung nach PFENNIG et LIPPERT [1966]. Das Standardmedium wurde in Versuchen unterschiedlich konzentriert eingesetzt; ein beispielsweise 2-fach konzentriertes Medium enthielt alle Komponenten in doppelter Menge wie das Standardmedium. Der Konzentrierungsfaktor richtete sich allein nach der Masse abzubauender Schadstoffe und dem Volumen der wäßrigen Phase ($f = (1 \text{ Liter/1 g Kohlenwasserstoff}) \cdot m_{KW}/V_L$). Die Komponenten wurden einzeln in deionisiertem Wasser gelöst und die Lösungen vereinigt. Dann wurde der pH-Wert mit 1 N NaOH auf 7 eingestellt und die Lösung mit deionisiertem Wasser zum Endvolumen aufgefüllt.

Bei Abbauversuchen wurde dem Prozeßwasser teilweise ein Bodeneluat zur Beimpfung zugesetzt, das aus einem mineralölkontaminierten Boden vom Bahnhofsgelände Leipzig-Engelsdorf gewonnen wurde. Dieser Boden stammte aus dem Gleisbereich, war organikreich und enthielt ca. 4000 mg/kg Aliphaten aber kaum polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe. Zur Herstellung des Eluates wurde der naturfeuchte Boden in Mineralsalzmedium eingetragen, das die gleiche Zusammensetzung wie das zu beimpfende Prozeßwasser besaß (50 g Boden/l Medium). Das Gemisch wurde für 1 h bei Raumtemperatur mit 100 rpm geschüttelt, die entstandene Suspension für 0,5 h zur Sedimentation gebracht und der fast klare Überstand entnommen.

Bei Abbauversuchen in wäßriger Phase ohne pH-Reglung wurde ein stark gepuffertes Mineralsalzmedium nach Löser et RAY [1994A] verwendet, das aus 4,2 g/l Na₂HPO₄·12 H₂O, 6,9 g/l KH₂PO₄, 0,3 g/l NH₄Cl, 0,1 g/l MgSO₄·7 H₂O und 1 ml/l Spurenelementelösung nach PFENNIG et LIPPERT [1966] bestand. Der pH-Wert wurde mit 1 N NaOH auf 7 eingestellt.

2.2. Versuche im Laborperkolator

Aufbau und Funktionsweise des Laborperkolators

Die aus Glas gefertigte Apparatur bestand im wesentlichen aus dem Feststoffreaktor (Bodensäule) und aus dem Bioreaktor. Beide Anlagenteile waren mit Normschliffen und zur Thermostatierung mit einem Doppelmantel ausgestattet. Die zwei Reaktoren waren so miteinander verschaltet, daß neben dem gewöhnlichen Perkolationsbetrieb unter aeroben Bedingungen auch eine Sättigung des Bodens mit dem Prozeßwasser möglich war, um zeitweilig anaerobe Bedingungen in der Bodenschüttung schaffen zu können (Abbildung 1).

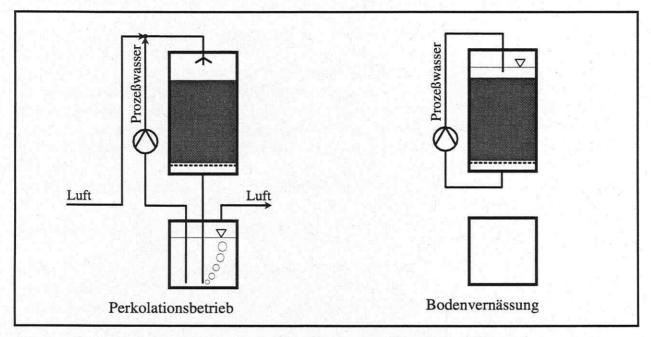


Abb.1: Luft- und Prozeßwasserstom im Laborperkolator im Perkolationsbetrieb (aerobe Bedingungen) und bei Sättigung des Bodens mit Prozeßwasser (anaerobe Bedingungen)

Der zylindrische Festbettreaktor besaß einen Innendurchmesser von 95 mm und war mit einem Siebboden (perforierte Teflonscheibe und Gaze aus rostfreiem Stahl) ausgestattet, auf dem der zu behandelnde Boden lagerte. Am oberen Ende war der Reaktor mit einem abnehmbaren Deckel verschlossen, durch den die Bodenbefüllung und die Probenahme erfolgte. Am Ausgang der Bodensäule war ein pH-Sensor und ein Oxi96-Sauerstoffsensor (WTW) installiert.

Der Bioreaktor diente der Lagerung und Konditionierung des im Kreislauf geführten Prozeßwassers. Der Reaktorinhalt wurde nicht gerührt, da eine Begasung mit Luft für eine ausreichende Durchmischung sorgte. Der Bioreaktor war mit einem Temperaturfühler und einer pH-Mess- und Regeleinrichtung ausgestattet. Die Dosierung von pH-Korrekturmitteln (1 N NaOH bzw. HCl) erfolgte mit Peristaltikpumpen (Ismatec).

Im aeroben Perkolationsbetrieb wurde der Boden von Luft durchströmt ($F_G = 7.5 \text{ l/h}$) und permanent mit Prozeßwasser beregnet ($F_L = 0.65 \text{ l/h}$). Der zugeführte Luftstrom war wassergesättigt, um eine Verdunstung von Prozeßwasser zu vermeiden. Das verregnete Prozeßwasser lief von der Schwerkraft und dem Gasstrom angetrieben durch die Bodenschüttung und dann wieder in den Bioreaktor zurück. Der aus dem Feststoffreaktor austretende Gasstrom wurde in die wäßrige Phase des Bioreaktors eingeblasen, um aerobe Bedingungen und die Durchmischung des Prozeßwassers zu gewährleisten. Während des Perkolationsbetriebes wurde das Prozeßwasser im Bioreaktor beprobt.

Um im Boden zeitweilig anaerobe Bedingungen zu schaffen, wurde die Beregnung und Belüftung unterbrochen und das gesamte Prozeßwasser aus dem Bioreaktor von unten in die Bodenschüttung gepumpt. Dadurch wurde der überwiegende Teil der Bodenluft aus der Schüttung verdrängt und damit ein schneller Übergang zu anaeroben Bedingungen erreicht. Zur kontinuierliche Umwälzung der wäßrigen Phase wurde das Prozeßwasser während der anaeroben Phase wie Abbildung 1 dargestellt im Kreislauf geführt ($F_L = 0.65 \text{ l/h}$). In diesem externen Prozeßwasserkreislauf wurde auch beprobt und die Sauerstoffkonzentration gemessen (Meßzelle mit Oxi96, WTW). Am Ende der Vernässung wurde die wäßrige Phase aus dem Boden in den Bioreaktor abgelassen und dann die Belüftung und die Prozeßwasserperkolation wieder aktiviert.

Versuchsdurchführung im Laborperkolator

Der überwiegende Teil der Laborperkolatorversuche beschäftigte sich mit der Verbesserung der Bioverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffe in biologisch vorgereinigten Böden durch Tenside. Im Gegensatz zu nicht vorbehandeltem Boden haftet dem vorgereinigten Modellboden Prozeßwasser an (etwa 10 Masse-%), das sowohl bei der einzusetzenden Bodenmenge als auch bei der Herstellung des Prozeßwassers zu berücksichtigen ist. Um in vergleichenden Untersuchungen mit biologisch vorgereinigtem Boden einheitliche Ausgangsbedingungen zu schaffen, wurde der behandelte Boden portioniert eingefroren und bis zur Verwendung bei –20°C gelagert. Die Versuche wurden wie folgt durchgeführt:

- Im Falle der Verwendung von vorgereinigtem Boden Auftauen einer Portion bei 4°C und Bestimmung der Feuchte $x_{W,B}$ des Bodens
- Abwiegen von Boden mit einer Trockenmasse von 3 kg (im Falle feuchten Bodens erhöht sich die Masse um den Faktor $1/(1-x_{W,B})$)
- Herstellung des Prozeßwassers, das in der Summe aus 1,5 Litern 4-fach konzentriertem Mineralsalzmedium bestand; im Fall nicht vorbehandelten Bodens wurde das Prozeßwasser mit einem Bodeneluat versetzt (10 Vol.% Bodeneluat; Details siehe oben). Bei bereits vorgereinigtem Boden wurde das am Boden haftende Wasser dadurch berücksichtigt, daß 1 Liter 6-fach konzentriertes Mineralsalzmedium mit soviel Wasser versetzt wurde, daß das gesamte Flüssigkeitsvolumen 1,5 l umfaßte $(V_{Wasser} = (0,5-3 \cdot x_{W,B}/(1-x_{W,B}))$ Liter).
- Bei Tensidapplikation Lösen des Tensids im Prozeßwasser
- Einfüllen des mit Prozeßwasser gesättigten Bodens in den Feststoffreaktor (Sättigung, um eine definierte Schüttdichte zu erhalten und eine Kassierung des Bodenmaterials zu verhindern)
- Einfüllen des restlichen Prozeßwassers in den Bioreaktor
- Thermostatierung der Perkolatorapparatur während des Versuches auf 30°C
- Falls anaerobe Bedingungen angestebt werden, Vernässung des Bodens mit dem Prozeßwasser wie oben beschrieben
- Aktivierung des pH-Reglers mit einem Sollwert von pH 7 zu Beginn aerober Versuchsphasen (während der Vernässung wurde der pH-Regler deaktiviert, da der Bioreaktor in dieser Phase leer war)
- Beprobung des Bodens und des Prozeßwassers in Zeitabständen, die vom Prozeß abhängig waren
- Im Falle der Tensidnachdosierung wurde das Tensid zum Prozeßwasser im Bioreaktor gegeben (externes Lösen des Tensids in dem Bioreaktor entnommenen Prozeßwasser).

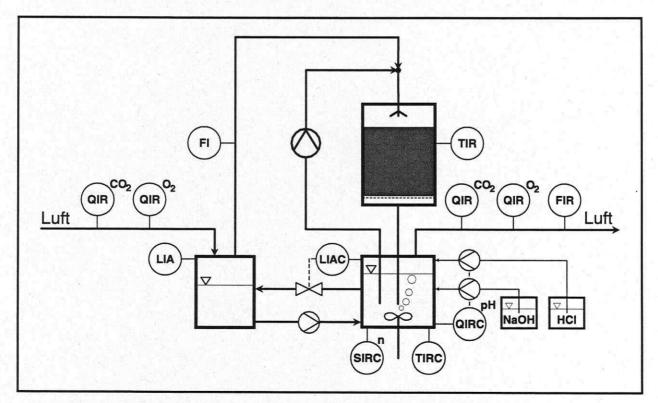
2.3. Versuche in der Pilotversuchsanlage

Aufbau und Funktionsweise der Pilotversuchsanlage

Die für Schadstoffabbauversuche im Boden genutzte Pilotversuchsanlage arbeitete nach dem Perkolationsprinzip und besaß die gleiche Grundstruktur wie der Laborperkolator und die *large scale*-Bodensanierungsanlage in Hirschfeld. Sie bestand im wesentlichen aus einem zylindrischen Feststoffreaktor mit einem Innendurchmesser von 410 mm, der 100 kg kontaminierten Boden aufnahm, und aus einem mit konventioneller Regelungstechnik ausgestatteten 20 l fassenden Rührreaktor (Laborfermenter LFS130, mytron Heiligenstadt), der der Konditionierung des perkolierten Prozeßwassers diente. Den Aufbau der Anlage und die installierte Meß- und Regelungstechnik zeigt Abbildung 2.

Das über den Boden verregnete Prozeßwasser wurde dem Rührreaktor entnommen und nach Perkolation durch den Boden in den Reaktor zurückgeführt (intervallweise Beregnung zeitgesteuert jeweils 3 min mit F_L = 62,5 l/h und 12 min ohne Beregnung und damit durchschnittlich F_L = 12,5 l/h). Überschüssiges Prozeßwasser, das weder vom Boden noch vom Rührreaktor aufgenommen wurde, lagerte in einem Pufferbehälter (permanenter Prozeßwasseraustausch zwischen Rührreaktor und Behälter mit F_L = 20 l/h). Ein durch die Anlage geführter Luftstrom von F_G = 100 l/h sicherte aerobe Kultivierungsbedingungen. Mit der Gasanalytik (Respirometer Enviromax-C; Columbus Instruments, Ohio USA) wurde die Sauerstoff- und Kohlendioxid-konzentration im Gasstrom am Eingang und am Ausgang der Versuchsanlage gemessen. Die Prozeßsteuerung der Anlage erfolgte mit der speicherprogrammierbaren Steuerung FP1-C14 (Matsushita).

Zeitweilig anaerobe Bedingungen wurden im kontaminierten Boden in ähnlicher Weise wie im Laborperkolator durch Sättigung des Bodens mit dem Prozeßwasser geschaffen (Details siehe Abschnitt 3.1.3.).



<u>Abb.2:</u> Schematische Darstellung der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage (aerober Perkolationsbetrieb)

Versuchsdurchführung in der Pilotversuchsanlage

Neben der üblichen Prozeßführung (= permanent aerober Perkolationsbetrieb) wurden in der Pilotanlage auch Versuche unter periodischem aerob-anaerob-Wechsel durchgeführt. Im folgenden soll aber nur auf die Versuchsführung unter Perkolationsbedingungen eingegangen werden (Durchführung bei aerob-anaerob-Wechsel siehe Abschnitt 3.1.3):

- Herstellung von 100 kg artifiziell mit Kohlenwasserstoffen kontaminiertem Modellboden wie in Abschnitt 2.1. beschrieben
- Herstellung von 60 l Prozeßwasser, das aus schwach gepuffertem Mineralsalzmedium bestand (Konzentrierungsfaktor des Mediums in Abhängigkeit der Schadstoffbeladung des Bodens; 1/15 des Volumens war Bodeneluat; Details siehe oben)
- Sättigung des Bodens mit dem Prozeßwasser und Einfüllen in den Feststoffreaktor (die Befeuchtung wirkt der Klassierung des Bodenmaterials beim Befüllen entgegen und gewährleistet eine definierte Schüttdichte)
- Wärmeisolierung des Feststoffreaktors mit mehrlagiger Luftpolsterfolie
- Befüllung des Rührreaktors und des Pufferbehälters mit dem restlichen Prozeßwasser
- Aktivierung der Meß- und Regelungstechnik des Rührreaktors (Temperatur = 30°C, Rührerdrehzahl = 500 min⁻¹, pH-Wert = 7,0)
- Aktivierung der übrigen Meßtechnik und Start des Versuches durch Inbetriebnahme der Pumpen zur Förderung des Prozeßwassers und des Luftstromes durch die Anlage
- Beprobung des Bodens im Feststoffreaktor und des Prozeßwassers im Rührreaktor
- gegebenenfalls Zusatz von Tensiden; dazu wurde dem Rührreaktor etwa ein Liter Prozeßwasser entnommen, darin das Tensid Präwozell F1214/5 N gelöst und die resultierende Lösung wieder in den Rührreaktor gegeben
- Um während der Tensidbehandlung der Schaumbildung im Rührreaktor entgegenzuwirken, wurde die Rührerdrehzahl auf 250 min⁻¹ reduziert und, wenn nötig, Entschäumer zugesetzt (Aufaphron NG 4561 auf Siliconölbasis)

2.4. Analytik

Die Analytik von Bodenproben und der wäßrigen Phase erfolgte mit den in Tabelle 1 bzw. 2 beschriebenen Methoden. Alle Methoden ohne Quellenverweis sind unten detailliert erläutert.

Tab.1: Auf Böden angewandte Analysenmethoden

Meßgröße	Methodik			
Wassergehalt xw,B	Trocknung bei 105°C und gravimetrische Bestimmung			
max.Wasserhaltekapazität WHK _{max}	nach [KREYSA et WIESNER 1995, S.13]			
Dieselkraftstoff C _{KW,B}	nach modifizierter DIN 38405-H18 entsprechend ISO TR 11046			
Mineralölkohlenwasserstoffe $C_{KW,B}$	nach modifizierter DIN 38405-H18 entsprechend ISO TR 11046			
n-Hexadekan C _{n_HD,B}	Aceton/Zyklohexan-Extraktion und GC-Analytik			
Phenanthren C _{PHE,B}	Aceton/Zyklohexan-Extraktion und GC-Analytik			
Pyren C _{PYR,B}	Aceton/Zyklohexan-Extraktion und GC-Analytik			
Kohlenstoff C _{C,B}	Analyse des Bodens mit dem Elementaranalysator SC444 (Leco)			
Biomasse $C_{X,B}$	alkalische Protein-Extraktion nach [LÖSER et al. 1996A], Protein-Analytik nach BRADFORD [1976] und C_X -Berechnung mit 0,5 g Protein/g Biomasse			

Tab.2: Auf die wäßrige Phase angewandte Analysenmethoden

Meßgröße	Methodik			
Benzoat C _{Bz,L}	HPLC-Analytik			
Brenzkatechin C _{Bk,L}	HPLC-Analytik			
Protein C _{Protein,L}	nach Bradford [1976]			
mikrobielle Aktivität	als Anteil aktiver Zellen einer Zellpopulation nach SCHAULE et al. [1993]			
Biomassekonzentration	als Extinktion mit dem Spektralphotometer DMS 100S (Varian) bei 600 nm			
Oberflächenspannung σ	Tropfenvolumentensiometer TVT1 (Lauda); Messung bei 30°C			
nichtionische Tenside $C_{\mathrm{T,L}}$	a) als TOC mit dem Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000 (Shimadzu) b) Probenstabilisierung mit Methanol und HPLC-Analytik			
Phenanthren C _{PHE,L}	a) photometrisch nach BRADLER [1996, S.14] b) Probenstabilisierung mit Methanol und HPLC-Analytik			
Pyren C _{PYR,L}	a) photometrisch nach BRADLER [1996, S.14] b) Probenstabilisierung mit Methanol und HPLC-Analytik			
1-Hydroxy-2-naphthoesäure	Extraktion und HPLC-Analytik nach [LÖSER et al. 1996, S.8]			
norganischer Kohlenstoff IC Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000 (Shimadzu)				
Organischer Kohlenstoff TOC	Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000 (Shimadzu)			
Phosphat C _{PO4,L}	a) kolorimetrisch nach DIN 38405-D11 [DEV 1996] b) Merckoquant Stäbchentest (Merck)			
Ammonium C _{NH4,L}	a) kolorimetrisch nach DIN 38405-E5 [DEV 1996] b) Merckoquant Stäbchentest (Merck)			
Nitrit C _{NO2,L} a) Ionenchromatographie b) Merckoquant Stäbchentest (Merck)				
Nitrat C _{NO3,L}	a) Ionenchromatographie b) Merckoquant Stäbchentest (Merck)			
Sulfat C _{SO4,L}	Ionenchromatographie			

Kohlenwasserstoffe im Boden

Der n-Hexadekan-, Phenanthren- und Pyren-Gehalt im Boden wurde gaschromatographisch bestimmt. 10 g feuchter Boden wurden in einen verschließbaren Zentrifugenbecher eingewogen und mit wasserfreiem Natriumsulfat vermischt, bis die Probe pulvrig-trocken war (bei n-Hexadekan Trocknung bei 60°C). Dann wurden 25 ml Extraktionsmittel (Aceton/Cyclohexan 1:1 v/v mit einer geeigneten Menge 9-Methylanthracen als Standard) zugesetzt, 15 min im Ultraschallwasserbad (Sonorex TK52, Bandelin) bei 25°C extrahiert, dann zentrifugiert (Hettich 30RF, 10000 rpm, 10 min, 4°C) und dem Überstand eine Probe für die GC-Analytik entnommen.

Die GC-Analyse erfolgte mit dem Gaschromatograph CP9000 mit FID-Detektor (Chrompack) und Fused-Silica-Säule SE 54-CB-25m × 0,32mm (ESWE Analysentechnik Gera GmbH) und mit Helium 5.0 als Trägergas (Säulenvordruck 80 kPa). Die Temperatur des Injektors und des Detektors betrugen 250°C bzw. 280°C, und die Säulentemperatur wurde zeitgesteuert (1 min bei 160°C, 9 min 10 K/min und 3 min bei 250°C). Es wurden jeweils 0,3 µl Probe injiziert (Split off und nach 30 s Split on). In der Bodenprobe enthaltene Tenside störten die Analytik nicht. Mittels der zusätzlich bestimmten Feuchte der Bodenprobe wurde der erhaltene Analysenwert auf den Kohlenwasserstoffgehalt im trockenen Boden umgerechnet.

Tenside, Phenanthren und Pyren in wäßriger Phase

Die wäßrigen Proben wurden durch Mischen mit Methanol im Verhältnis 1:1 v/v stabilisiert und bei 4°C gelagert. Die Analytik erfolgte mit einem Niederdruckgradienten-HPLC-System, das mit Vor- und Trennsäule LiChrosorb 100-RP18 10 µm, UV-Detektor und Differentialrefraktrometer ausgestattet war (Knauer). Als Eluent diente ein Methanol-Wasser-Gemisch, dessen Fördergeschwindigkeit 1 ml/min betrug. Bei Proben mit Präwozell-Tensiden wurde die Anlage isokratisch mit Methanol/Wasser 80:20 v/v betrieben, die Tenside mit dem Differentialrefraktrometer und die PAK mit dem UV-Detektor bei 242 nm vermessen. Proben mit Sapogenat T-300 wurden ausschließlich mit dem UV-Detektor vermessen, wobei folgender Gradientenbetrieb realisiert wurde: 5 min mit Methanol/Wasser 40:60 v/v, dann innerhalb von 2 min auf 80:20 v/v und innerhalb weiterer 7 min zu reinem Methanol. Die Detektorwellenlänge betrug für 7 min 242 nm (PAK) und für weitere 7 min 210 nm (Sapogenat).

Benzoat und Brenzkatechin in wäßriger Phase

Die Benzoat- und Brenzkatechin-haltige wäßrige Phase wurde ohne Probenvorbereitung direkt mit der HPLC analysiert. Die Trennung erfolgte in einem Niederdruckgradienten-HPLC-System mit UV-Detektor und Eurospher 100-5C18-Vertex-Säule 250×4 mm (Knauer). Als Eluent diente Methanol/Wasser 70:30 v/v (isokratischer Betrieb mit 1 ml/min). Das Probenvolumen betrug 20 μ l und die Detektion erfolgte bei 224 nm.

Mikrobielle Aktivität

Die mikrobielle Aktivität wurde als Anteil aktiver Zellen an der untersuchten Zellpopulation bestimmt. Dazu wurden die suspendierten Zellen einer kombinierten CTC-DAPI-Färbung nach SCHAULE et al. [1993] unterworfen. Der Redoxfarbstoff CTC (5-Cyano-2,3-ditolyltetrazolium-chlorid) wird durch aktive Zellen zum praktisch wasserunlöslichen CTF reduziert, das sich in den Zellen als Granulat ablagert (CTF emittiert bei UV-Anregung rotes Licht). DAPI (4,6-Di-amidino-2-phenylindol) ist ein DNA-spezifischer Fluoreszenzfarbstoff, mit dem die nicht aktiven Zellen sichtbar gemacht werden (bei UV-Anregung blau fluoreszierend). Eine CTC-Inkubation für 30 min bei 30°C erwies sich als günstig [NOKE 1997, S.5]. Pro Meßpunkt wurden mindestens 300 Zellen mikroskopisch ausgewertet. Das Verhältnis aus der Anzahl rot gefärbter Zellen und der Gesamtzellzahl ergab die Aktivität.

Nitrit, Nitrat und Sulfat in wäßriger Phase

Diese Ionen wurden mit dem Ionenchromatograph DX 100 (Vorsäule AG4A-SC, Säule AS4A-SC, Suppressor ASRS-I, Leitfähigkeits- und UV-Detektor; alles Dionex) bestimmt. Die mobile Phase bestand aus einem Karbonatpuffer (1,7 mM NaHCO₃ und 1,8 mM Na₂CO₃), dessen Fördergeschwindigkeit 2 ml/min betrug. Die Proben wurden durch Filtration mittels OnGuard-P-Kartuschen (Dionex) von organischen Inhaltsstoffen befreit. Nitrit und Nitrat wurden photometrisch bei 215 nm vermessen und Sulfat konduktometrisch quantifiziert.

3. Ergebnisse und Diskussion

3.1. Schadstoffabbau unter aerob-anaerob-Wechsel

3.1.1. Naturwissenschaftliche Grundlagen

Die Atmungskette ist ein Multienzymsystem und dient der Übertragung von Elektronen des Wasserstoffs auf Sauerstoff. Die dabei frei werdende Energie wird durch eine gekoppelte ADP-Phosphorylierung auf ATP übertragen. Bei verschiedenen Mikroorganismen existieren verzweigte Elektronentransportsysteme, die eine flexible Reaktion auf wechselnde Umweltbedingungen ermöglichen. Dabei wird jeweils der Elektronentransportweg genutzt, der an die vorliegenden Bedingungen am besten angepaßt ist.

Beispielsweise können aerobe Mikroorganismen auf eine Sauerstofflimitation mit der Induktion alternativer Elektronentransportsysteme reagieren, wodurch es zur Veränderung des zellinternen Cytochrom-Spektrums [RICE et HEMPFLING 1978], zur Erhöhung der Cytochrom-Konzentration [RICE et HEMPFLING 1978; MAUERSBERGER et al. 1980; MARTIUS et al. 1990] und zur Steigerung der Dehydrogenaseaktivität [DUMACK 1993] kommt. Cytochrome sind Enzyme, die auf Grund einer eisenhaltigen prosthetischen Gruppe ihre Ladung ändern können und in der Atmungskette dem Elektronentransport dienen [LEHNINGER 1987, S.401]. RICE et HEMPFLING [1978] zeigten, daß das unter sauerstofflimitierten Bedingungen exprimierte Cytrochrom d eine wesentlich höhere Affinität zu Sauerstoff hatte als das unter unlimitierten Bedingungen gebildete Cytochrom o, das als eine Anpassung an die veränderten Umgebungsbedingungen gewertet werden kann (K_M -Wert für Sauerstoff von Cytochrom $d = 0,024 \mu M$ und von Cytochrom $o = 0,2 \mu M$).

Die geringere Effizienz der alternativen Elektronentransportsysteme führt zu einer Erhöhung des dissimilativ umgesetzten Substratanteils mit der Folge einer Verkleinerung des Ertragskoeffizienten $Y_{X/S}$ [EMANUILOVA et KAMBOUROVA 1992; DUMACK 1993]. Als weiteren Effekt einer zeitweiligen Sauerstofflimitation beobachtete DUMACK [1993] die Erhöhung der spezifischen Substratumsatzrate an einer Methanol und Phenol aerob abbauenden Belebtschlammkultur.

Ausgehend von diesen Fakten und dem Sachverhalt, daß es sich bei den unter Sauerstofflimitation verstärkt gebildeten Cytochromen teilweise um den Kohlenwasserstoffabbau katalysierende, mischfunktionelle Oxidasen handelt [MAUERSBERGER et al. 1980; CERNIGLIA 1992], wurde als Arbeitshypothese angenommen, daß die durch eine kurzzeitige Sauerstofflimitation induzierten alternativen Elektronentransportwege nach der Wiederherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung zu einem schnelleren Kohlenwasserstoffabbau führen. Ziel war es, diesen Effekt zur Beschleunigung des Schadstoffabbaus bei der biologischen Sanierung von mit Kohlenwasserstoffen belasteten Böden zu nutzen.

Zuvor sollten die oben beschriebenen, durch eine zeitweilige Sauerstofflimitation hervorgerufenen mikrobiellen Reaktionen an einem Modellsystem unter definierten Bedingungen nachgewiesen werden (Abschnitt 3.1.2.). Von besonderem Interesse war, wie sich die spezifische Substratund Sauerstoffverbrauchsrate und der Ertragskoeffizient (= assimilativ umgesetzter Substratanteil) bei einer zeitlich begrenzten Sauerstofflimitation ändert. Außerdem sollten Veränderungen des mikrobiellen Stoffwechsels auf enzymatischer Ebene nachgewiesen werden. Anstatt einzelne Enzyme zu quantifizieren, wurde die mikrobielle Aktivität der Biozönose erfaßt, die einen Summenparameter verschiedener enzymatischer Aktivitäten darstellt (bei der verwendeten Methode die Aktivität von Dehydrogenasen).

3.1.2. Mikrobielle Aktivität und spezifischer Substrat- und Sauerstoffverbrauch bei zeitweiliger Sauerstofflimitation in wäßriger Phase

Mit diesen Versuchen sollte geklärt werden, auf welche Weise die Aktivität, der spezifische Substrat- und Sauerstoffverbrauch und der Ertragskoeffizient von Mikroorganismen durch eine zeitweilige Sauerstofflimitation beeinflußt wird. Um grundlegende Aussagen zu erhalten, wurden die Experimente an einem Modellsystem durchgeführt (Kultivierung einer strikt aeroben *Pseudomonas*-Reinkultur in wäßriger Phase im Turbidostat mit Benzoesäure als Substrat).

Mikrobielle Aktivität

Der Begriff 'Aktivität' dient der Beschreibung des physiologischen Zustandes und der Leistungsfähigkeit von Mikroorganismen. Die mikrobielle Aktivität darf nicht mit der unter den gegebenen Bedingungen beobachtbaren aktuellen Stoffwechselleistung gleichgesetzt werden. Vielmehr handelt es sich um eine potentielle Größe, die die Fähigkeit zu einer bestimmten Stoffwechselleistung unter definierten Bedingungen, nicht aber die momentane Leistung charakterisiert.

Das soll an einem Beispiel erklärt werden. Eine für die Verwertung eines bestimmten Substrates induzierte aerobe Mikroorganismenpopulation führt nur dann zu einem Stoffumsatz, wenn sowohl das entsprechende Substrat als auch Sauerstoff in ausreichender Menge vorhanden sind. Fehlt z.B. Sauerstoff, dann ist die aktuelle Substratverbrauchsrate gering, obwohl die Aktivität der Mikroorganismen bezüglich des betrachteten Substrates hoch ist.

Da die Aktivität durch eine Vielzahl verschiedener Eigenschaften der Mikroorganismen bestimmt wird, ergeben sich vielfältige Möglichkeiten zu ihrer meßtechnischen Erfassung. Zellen mit hoher Aktivität sind durch eine große potentielle Substratverbrauchsrate gekennzeichnet, die wiederum mit einem hohen Level der am Substratumsatz beteiligten Enzyme und Coenzyme verbunden ist. Ein hoher spezifischer Substratverbrauch führt zu einer entsprechenden Wärmeproduktion und ist bei aeroben Mikroorganismen mit einem intensiven Sauerstoffverbrauch verknüpft.

Aktivitätsbestimmungsmethoden

Die Bestimmungsmethoden lassen sich jeweils einer der folgenden zwei Gruppen zuordnen:

- Die Aktivität einer ganzen Zellpopulation wird als absolute Größe erfaßt und mittels der Zellmasse bzw. Zellzahl der untersuchten Population in eine mittlere spezifische Aktivität umgerechnet. Die Normierung macht gemessene Aktivitätswerte miteinander vergleichbar. Wichtige Absolutgrößen sind die durch respirometrische Messung bestimmbare Atmungsaktivität und die zellinterne Konzentration an der Atmungskette beteiligter Enzyme und Coenzyme wie Dehydrogenasen, Cytochrome und NADH. Der ATP-Gehalt von Mikroorganismen wird ebenfalls als ein Maß für ihre Aktivität betrachtet, da ATP ein universeller Überträger chemischer Energie ist [ALEF 1991]. Auch metabolische Aktivitäten können zur Aktivitätsbestimmung herangezogen werden (z.B. Esterase- und β-Glukosidase-Aktivitäten [OBST et HOLZAPFEL-PSCHORN 1988] und das Reduktionspotential für Dimethylsulfoxid [ALEF et KLEINER 1989; ALEF 1991]).
- Die Aktivität einer Zellpopulation wird direkt als Anteil aktiver Zellen bestimmt, indem die aktiven Zellen durch spezifische, auf bestimmten Stoffwechselaktivitäten basierenden Farbreaktionen sichtbar gemacht, unter dem Mikroskop ausgezählt und mit der Gesamtzellzahl der untersuchten Population ins Verhältnis gesetzt werden. So können beispielsweise Zellen hoher Aktivität durch Anfärben ihrer RNA mit Acridin Orange identifiziert werden, da der RNA-Gehalt mit der Zellaktivität korreliert [HOBBIE et al. 1977].

In den hier dargestellten Untersuchungen wurde die zweite Bestimmungsmethode unter Nutzung der Dehydrogenaseaktivität verwendet. Dehydrogenasen sind Oxidoreduktasen, die in der Atmungskette die Elektronen- und Wasserstoffübertragung vom organischen Substrat über mehrere Zwischenstufen auf den terminalen Elektronenakzeptor (im aeroben Prozeß Sauerstoff) katalysieren und somit direkt an der Substratoxidation beteiligt sind [Lehninger 1987, S.394]. Daher ist die Dehydrogenaseaktivität zur Charakterisierung der Aktivität des gesamten Zellstoffwechsels gut geeignet.

Bei der Aktivitätsbestimmung von Dehydrogenasen nutzt man ihre Fähigkeit, Elektronen auch auf unspezifische Elektronenakzeptoren zu übertragen [BERGMEYER et GAWEHN 1977]. Hierfür besonders geeignete künstliche Akzeptoren sind Redoxfarbstoffe (beispielsweise Methylenblau [LEHNINGER 1987, S.366], Resazurin [EWALD et al. 1987], TTC [BUCHSTEG et THIELE 1964; ALEF 1991; SMITH et MCFETERS 1997], INT [TREVORS 1984; SMITH et MCFETERS 1997]), die von den Dehydrogenasen reduziert werden und dabei ihre Farbe ändern. Die Farbänderung wird kolorimetrisch bzw. visuell im Mikroskop quantifiziert.

In eigenen Untersuchungen wurde der Redoxfarbstoff CTC (5-Cyano-2,3-ditolyltetrazolium-chlorid) genutzt. Dieser Farbstoff ist wasserlöslich, wird von den Zellen aufgenommen und zum praktisch wasserunlöslichen CTF reduziert (Abbildung 3), das sich in den Zellen als Granulat ablagert [RODRIGUEZ et al. 1992; POLYSCIENCES 1992; Yu et al. 1995]. Das eingelagerte CTF emittiert bei UV-Anregung rotes Licht und ermöglicht so eine direkte mikroskopische Zählung der aktiven Zellen.

Die Aktivitätsbestimmung mit CTC wurde wie von SCHAULE et al. [1993] beschrieben durchgeführt. Dabei wurde nicht nur mit CTC, sondern zusätzlich mit dem DNA-spezifischen Fluoreszenzfarbstoff DAPI (4,6-Diamidino-2-phenylindol; bei UV-Anregung blau fluoreszierend) gefärbt, um neben den aktiven auch die inaktiven Zellen für die mikroskopische Auswertung sichtbar zu machen [PORTER et FEIG 1980]. Die spezifische Aktivität der Zellpopulation ist der Quotient aus der Zellzahl mit CTF-Einlagerungen und der mit DAPI-Färbung ermittelten Gesamtzellzahl.

Abb.3: Reduktion von CTC zu CTF bei der Aktivitätsbestimmung nach SCHAULE et al. [1993]

Mikrobielle Aktivität und spezifische Verbrauchsraten bei zeitweiliger Sauerstofflimitation

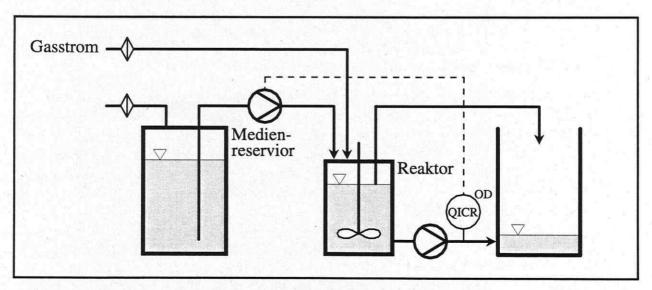
Wie oben ausgeführt, können aerobe Mikroorganismen auf Sauerstofflimitation mit der Aktivierung alternativer Elektronentransportsysteme reagieren. Wegen der geringeren Effizienz der alternativen Stoffwechselwege kann es nach Wiederherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung zur Erhöhung des spezifischen Substratverbrauches und zu einer Vergrößerung des dissimilativ umgesetzten Substratanteils (stärkere Substratveratmung, verringertes Wachstum, Verkleinerung des Ertragskoeffizienten) kommen [DUMACK 1993]. Ein Ziel der Arbeiten war es, diese Effekte für die Beschleunigung des Schadstoffabbaus im Boden zu nutzen. Zuvor sollte aber die Wirkung zeitweiliger Sauerstofflimitation auf Mikroorganismen an einem Modellsystem getestet werden.

DUMACK [1993] führte die Untersuchungen mit einer Belebtschlammkultur und einem Methanol und Phenol enthaltenden Modellabwasser im Chemostat durch. Der Chemostat ist für solche Untersuchungen aber wenig geeignet, da die Mikroorganismen neben der zeitweiligen Sauerstofflimitation zusätzlich einer Limitation durch die organischen Substrate ausgesetzt sein können. Eine durch die Sauerstofflimitation möglicherweise induzierte Leistungssteigerung der Mikroorganismen führt daher nicht automatisch zu einem höheren Stoffumsatz im Reaktor, da der erhöhte Substratbedarf der Mikroorganismen nicht gedeckt werden kann.

Um diese Schwierigkeit zu umgehen, wurden die eigenen Untersuchungen in einem Turbidostat durchgeführt. Wie der Chemostat ist der Turbidostat ein ideal durchmischter Durchflußreaktor, dem kontinuierlich frisches nährstoffhaltiges wäßriges Medium zugeführt wird und dessen Arbeitsvolumen durch einen Überlauf immer gleich bleibt. Im Gegensatz zum Chemostat ist der zugeführte Medienstrom beim Turbidostat aber nicht konstant, sondern wird so geregelt, daß sich die Zelldichte im Reaktor zeitlich nicht ändert (vermehren sich die Mikroorganismen schneller, erhöht sich der Durchfluß, wachsen sie langsamer, z.B. infolge einer Sauerstofflimitation, wird der Durchfluß automatisch gedrosselt).

Versuchsbedingungen

Die verwendete Turbidostat-Apparatur bestand aus dem Medienreservior, dem eigentlichen Reaktor, einem Photometer, einer Steuereinheit und aus zwei Peristaltikpumpen. Der Bioreaktor besaß ein Arbeitsvolumen von 280 ml, wurde mit 400 min⁻¹ gerührt und war auf 30°C thermostatiert. Durch den geschlossenen Kopfraum des Reaktors wurde ein bei 30°C mit Wasser gesättigter Gasstrom von 30 l/h geleitet. Der Gasstrom bestand entweder aus synthetischer Luft (21 Vol.% O₂ im Gas; unlimitiertes Wachstum) oder aus einem Gemisch von 20 Vol.% synthetischer Luft und 80 Vol.% Stickstoff (ca. 4 Vol.% O₂; Sauerstofflimitation). Das Medienreservior enthielt ein phosphatgepuffertes Mineralsalzmedium nach LÖSER et RAY [1994A] mit 500 mg/l Benzoesäure als organischem Substrat. Durch die hohe Pufferkapazität des Mediums war ein konstanter pH-Wert von 7 gewährleistet. Das Nährmedium und die gesamte Apparatur wurden 20 min bei 121°C autoklaviert.



<u>Abb.4:</u> Turbidostat-Apparatur zur Untersuchung der mikrobiellen Aktivität und der spezifischen Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate bei zeitweiliger Sauerstofflimitation

Die Versuche wurden mit einer *Pseudomonas fluorescens* AT3-Reinkultur durchgeführt. Die Eigenschaften dieses aus der Saale bei Merseburg isolierten, zum Aromatenabbau befähigten, strikt aeroben Bakterienstammes waren gut untersucht (siehe [LÖSER et RAY 1994A]). Nach der

Beimpfung mit 100 ml Vorkultur wurde der Reaktor bis zur vollständigen Befüllung unter fed batch-Bedingungen betrieben und dann die Regelung des Turbidostaten aktiviert. Der Turbidostatregler war so eingestellt, daß unter unlimitierten Bedingungen im steady state nur etwa 50 % der zugeführten Benzoesäure umgesetzt wurden. Damit war das Substrat auch bei einem erhöhten Umsatz niemals limitierender Faktor. Während des Versuches wurden die Sauerstoffkonzentration in der Gasphase und im wäßrigen Medium des Reaktors (Oxi196, WTW) sowie die Verdünnungsrate (D = F/V; F = Medienstrom und V = Arbeitsvolumen) gemessen und dem Reaktor entnommene Proben analysiert (Analytik siehe Abschnitt 2.4.).

Die auf die Biomassekonzentration bezogene spezifische Sauerstoffverbrauchsrate Q_{02} wurde aus dem Sauerstoffeintrag berechnet: $Q_{02} = k_{\rm L} a \cdot (C_{02,\rm G} \cdot K_{02,\rm L/G} - C_{02,\rm L})/C_{\rm Protein,\rm L}$. Die Berechnung der spezifischen Substratverbrauchsrate $Q_{\rm S}$ gestaltete sich schwieriger, weil das Benzoat während der Sauerstofflimitation teilweise zu Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzen) umgesetzt wurde. Die Bilanzierung wurde deshalb über den im Benzoat und Brenzkatechin enthaltenen Kohlenstoff realisiert: $Q_{\rm S} = x_{\rm C/Bz} \cdot (D \cdot C_{\rm Bz,\rm L}, 0 - D \cdot C_{\rm Bz,\rm L} - dC_{\rm Bz,\rm L}/dt)/C_{\rm Protein,\rm L} - x_{\rm C/Bk} \cdot (D \cdot C_{\rm Bk,\rm L} + dC_{\rm Bk,\rm L}/dt)/C_{\rm Protein,\rm L}$. Die zeitlichen Ableitungen $dC_{\rm Bz,\rm L}/dt$ und $dC_{\rm Bk,\rm L}/dt$ entsprechen den zeitlichen Änderungen der Benzoat- und Brenzkatechinkonzentration im Reaktor und berücksichigen den Einfluß der Akkumulation bzw. des verstärkten Verbrauches der zwei betrachteten Komponenten auf die Bilanz. Als Bezugsgröße diente nicht die Biomassekonzentration im Reaktor, sondern das in ihr enthaltene Protein, weil die Proteinbestimmung weniger störanfällig war als die Messung der Zellkonzentration als Trockenmasse.

Ergebnisse und Diskussion

Stellvertretend für eine Vielzahl durchgeführter Limitationsexperimente sind die Ergebnisse von zwei Versuchen graphisch dargestellt (Abbildungen 5 bis 8). Bei Begasung des Reaktors mit Luft war das Wachstum von *Pseudomonas fluorescens* AT3 unlimitiert, die Zellkonzentration betrug entsprechend der Reglereinstellung etwa 100 mg/l, das dem Reaktor zugeführte Benzoat wurde etwa zur Hälfte umgesetzt (Ertragskoeffizient $Y_{\text{X/Benzoat}} = 0,43 \text{ g/g}, Y_{\text{Protein/Benzoat}} = 0,21 \text{ g/g})$ und die spezifische Wachstumsrate (= Verdünnungsrate des Turbidostaten) betrug circa $0,4 \text{ h}^{-1}$.

Nach einer längeren Adaptionsphase wurde der Sauerstoffgehalt der Gasphase des Reaktors für 2 h von 100 auf 20 % Luftsättigung reduziert. Dadurch nahm die Sauerstoffkonzentration in der wäßrigen Phase schnell ab, der zuvor unlimitierte Prozeß wurde sauerstofflimitiert und die spezifische Wachstumsrate reduzierte sich deutlich (Abbildung 5).

In der ersten Limitationsphase nahm die Benzoatkonzentration stetig ab und Brenzkatechin (1,2-Dihydroxybenzen) reicherte sich in der wäßrigen Phase des Reaktors an (Abbildung 6). Die Summe der molaren Konzentrationen beider Komponenten blieb dabei aber annähernd konstant. Brenzkatechin ist ein Intermediat des Benzoatabbaus (*Pseudomonas fluorescens* AT3 spaltet den aromatischen Ring in *ortho*-Position [LÖSER *et* RAY 1994A]). Aufgrund der unzureichenden Sauerstoffversorgung während der Limitation wurde ein Teil der Benzoesäure nur partiell oxidiert und Brenzkatechin akkumulierte.

Während der Sauerstofflimitation nahm der Anteil aktiver Zellen zu und erreichte am Ende der Limitationsphase oder kurz danach ein Maximum (Abbildungen 7 und 8). Obwohl die mikrobielle Aktivität anstieg, verringerte sich die spezifische Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate zunächst, weil der Stoffumsatz vom Sauerstoffeintrag in das wäßrige Medium begrenzt wurde. Das macht deutlich, daß die Aktivität nur die Fähigkeit der Zellpopulation zum Stoffumsatz charakterisiert, jedoch nichts über den realen Substrat- und Sauerstoffverbrauch im Reaktor aussagt.

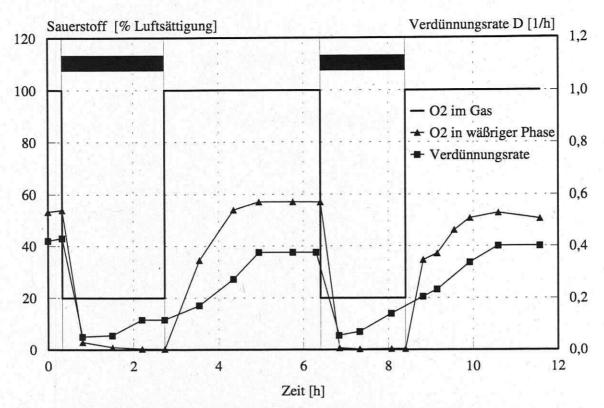


Abb.5: Sauerstoffkonzentration im wäßrigen Medium und in der Gasphase und Verdünnungsrate des Reakors bei zeitweiliger Sauerstofflimitation im Turbidostat Kultivierung von *Pseudomonas fluorescens* AT3 bei 500 mg/l Benzoesäure im zugeführten Medium;

= Sauerstoffgehalt der Gasphase von 100 auf 20 % LS reduziert (Versuch 1)

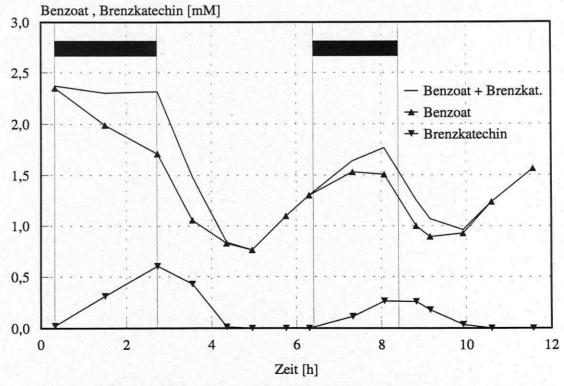


Abb.6: Benzoat- und Brenzkatechin-Konzentration bei zeitweiliger Sauerstofflimitation im Turbidostat
Kultivierung von Pseudomonas fluorescens AT3 bei 500 mg/l Benzoesäure im zugeführten Medium;

= Sauerstoffgehalt der Gasphase von 100 auf 20 % LS reduziert (Versuch 1)

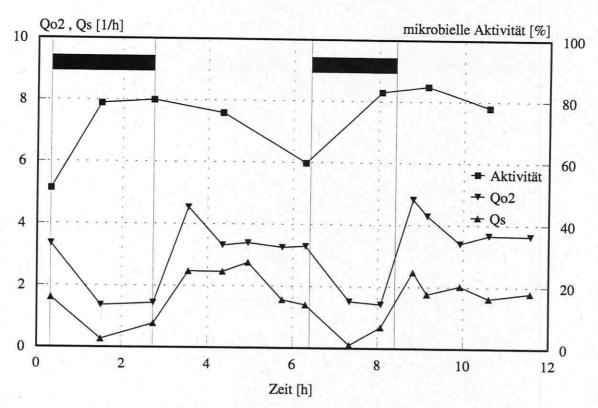


Abb.7: Spezifische Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate und mikrobielle Aktivität bei zeitweiliger Sauerstofflimitation im Turbidostat
Kultivierung von Pseudomonas fluorescens AT3 bei 500 mg/l Benzoesäure im zugeführten Medium;

= Sauerstoffgehalt der Gasphase von 100 auf 20 % LS reduziert (Versuch 1)

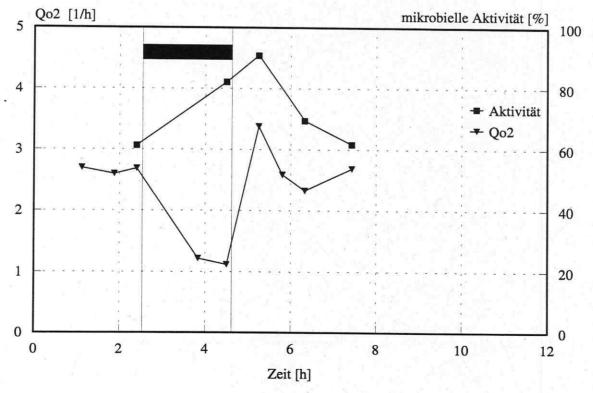


Abb.8: Spezifische Sauerstoffverbrauchsrate und mikrobielle Aktivität bei zeitweiliger Sauerstofflimitation im Turbidostat

Kultivierung von Pseudomonas fluorescens AT3 bei 500 mg/l Benzoesäure im zugeführten Medium;

= Sauerstoffgehalt der Gasphase von 100 auf 20 % LS reduziert (Versuch 2)

Nach der Rückkehr zur Reaktorbegasung mit Luft stieg die Gelöstsauerstoffkonzentration wieder an, wobei der ursprüngliche Wert erst mit einer zeitlichen Verzögerung erreicht wurde (Abbildung 5). Das ist mit einem erhöhten Sauerstoffbedarf der Kultur nach der Rückkehr zu unlimitierten Bedingungen zu erklären (ein hoher Sauerstoffverbrauch erfordert einen entsprechend großen Sauerstoffeintrag in das wäßrige Medium und dieser wiederum ein hohes Konzentrationsgefälle an der Phasengrenze Gas/Flüssigkeit). Die Ursache für den nur allmählichen Anstieg der Wachstumsrate auf den Ausgangswert ist nicht bekannt.

Mit Beendigung der Sauerstofflimitation nahm die Brenzkatechinkonzentration wieder ab, aber die Benzoatkonzentration erhöhte sich nicht sofort wieder auf den Ausgangswert wie vor der Limitation, sondern verringerte sich zunächst weiter (Abbildung 6). Die starke Abnahme der Substratkonzentration im Reaktor trotz unveränderter Zellkonzentration (Turbidostat !) ist nur mit einer Verringerung des substratbezogenen Ertragskoeffizienten $Y_{X/S}$ zu erklären. Die Verringerung der Stoffwechseleffizienz als Reaktion auf eine Sauerstofflimitation beobachteten bereits EMANUILOVA et KAMBOUROVA [1992] und DUMACK [1993].

Nach Wiederherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung war die spezifische Substratund Sauerstoffverbrauchsrate der Mikroorganismen erwartungsgemäß größer als vor der Limitation (Abbildung 7 und 8). Der allmähliche Rückgang von Q_S und Q_{O2} auf die Ausgangswerte korrelierte mit der Abnahme der mikrobiellen Aktivität. Die Aktivitätsverringerung ist damit zu erklären, daß der Induktionszustand aus der Limitationsphase nach Rückkehr zu unlimitierten Bedingungen als Anpassung der Mikroorganismen an die erneut veränderten Bedingungen (unlimitiertes Wachstum) wieder verschwindet.

In der zweiten Limitationsphase des ersten Versuches wurde ein ähnliches Verhalten wie bei der ersten Sauerstofflimitation beobachtet. Die geringfügigen Unterschiede zur ersten Limitation sind damit zu erklären, daß die Phase des unlimitierten Wachstums zwischen den Limitationen zu kurz war, um wieder steady state-Bedingungen zu erreichen. Das betrifft vor allem die Benzoatkonzentration im Reaktor. Wegen des kleineren Ertragskoeffizienten auf Grund der geringeren Effizienz des mikrobiellen Stoffwechsels hatte sich die Benzoatkonzentration nach der ersten Limitation stark verringert. Nach Verschwinden des Induktionszustandes in der unlimitierten Phase stieg sie aber auf Grund der niedrigen Verdünnungsrate nur langsam wieder an.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß der Turbidostat für die durchgeführten Untersuchungen sehr geeignet war. Am Beispiel des Benzoatabbaus durch *Pseudomonas fluorescens* AT3 wurde gezeigt, daß eine zweistündige Sauerstofflimitation zu einem Anstieg der mikrobiellen Aktivität führt (Erhöhung des Anteils der Zellen mit hoher Dehydrogenaseaktivität um den Faktor 1,5). Nach Wiederherstellung unlimitierter Bedingungen führte der Aktivitätsanstieg zu einer Vergrößerung der spezifischen Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate, die nach der Sauerstofflimitation signifikant höher war als davor. Die geringere Effizienz des Stoffwechsels nach der Limitation hatte eine Verringerung des Ertragskoeffizienten $Y_{X/S}$ zur Folge. Nach der Rückkehr zu unlimitiertem Zellwachstum verschwand der Induktionszustand der Mikroorganismen wieder allmählich und die Aktivität, die spezifische Wachstumsrate und die Verbrauchsraten nahmen wieder die Ausgangswerte an. Bei einer wiederholten Sauerstoffimitation waren die gleichen Reaktionen beobachtbar wie im ersten Limitationszyklus.

Die mittlere Substratumsatzrate über die Dauer eines Versuchszyklus (2 h Sauerstofflimitation und 4 h unlimitiertes Wachstum) war unter den realisierten Bedingungen nicht größer als bei permanent aeroben Bedingungen (Zustand der Kultur vor der Limitation), weil der gesteigerte Stoffumsatz nach der Limitation vom geringeren Umsatz während der Limitation kompensiert wurde. Nach der Rückkehr zu unlimitierten Bedingungen verschwand der Induktionszustand zu schnell, um den Substratabbau insgesamt zu erhöhen. Es ist aber denkbar, durch eine veränderte Prozeßführung (Modifizierung der Dauer der zwei Phasen und/oder Veränderung des Limitationsgrades) einen stärkeren Effekt zu erzielen.

3.1.3. Kohlenwasserstoffabbau im Boden unter rein aeroben Bedingungen und bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel

Wie in Abschnitt 3.1.1. ausgeführt, können aerobe Mikroorganismen auf eine Sauerstofflimitation mit der Aktivierung alternativer Elektronentransportsysteme reagieren. Dabei kommt es unter anderem zu einer verstärkten Expression von Cytochromen, die teilweise als mischfunktionelle Oxydasen den Kohlenwasserstoffabbau katalysieren. Ziel war es, diesen Effekt zur Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus bei der biologischen Bodenreinigung zu nutzen.

In Modellversuchen mit einer strikt aeroben Reinkultur in wäßriger Phase (Abschnitt 3.1.2.) konnte ein Teil der Effekte, die als Folge einer zeitweiligen Sauerstofflimitation in der Literatur bisher beschrieben wurden (siehe Abschnitt 3.1.1.), nachgewiesen werden. Dabei erhöhte sich die mikrobielle Aktivität während der Sauerstofflimitation und die spezifische Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate nach Wiederherstellung einer ausreichenden Sauerstoffversorgung auf das 1,5-fache. Außerdem wurde eine verringerte Stoffwechseleffizienz festgestellt, die sich als Verkleinerung des Ertragskoeffizienten äußerte. In diesen Versuchen wurde aber auch beobachtet, daß der durch die Sauerstofflimitation hervorgerufene Induktionszustand nach der Rückkehr zu unlimitierten Bedingungen wieder allmählich verschwindet (die Meßgrößen nehmen wieder die Werte wie vor der Limitation an), daß aber eine wiederholte Sauerstofflimitation zur erneuten Induktion führt.

Um die durch die Sauerstofflimitation hervorgerufenen Effekte für einen schnelleren Schadstoffabbau über eine längere Prozeßdauer nutzen zu können, ist eine periodische Induktion durch wiederholte Limitationsphasen erforderlich. In der Limitationsphase werden die Mikroorganismen induziert und in der darauffolgenden Phase ausreichender Sauerstoffversorgung soll der Induktionszustand dann zum intensiveren Kohlenwasserstoffabbau genutzt werden. Um festzustellen, ob eine wiederholte Sauerstofflimitation tatsächlich zur Verbesserung des Schadstoffabbaus im Boden führt, wurde der Kohlenwasserstoffabbau bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel mit dem Abbau unter permanent aeroben Bedingungen verglichen.

Versuchsbedingungen

Die Experimente wurden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage durchgeführt, deren allgemeiner Aufbau und Funktionsweise unter rein aeroben Bedingungen in Abschnitt 2.3. beschrieben ist. Im folgenden soll auf die Spezifika der Prozeßführung bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel eingegangen werden.

Bei Versuchen mit aerob-anaerob-Wechsel wurde der Prozeß in gleicher Weise begonnen wie unter rein aeroben Bedingungen. Aber nach 4 h aerober Kultivierung wurde die Prozeßwasserperkolation unterbrochen und der Luftstrom am Bodenreaktor vorbei nur durch den Lagerbehälter und den Bioreaktor geführt (Abbildung 9). Um die im Boden enthaltene Sauerstoffmenge zu reduzieren, wurde die Bodenschüttung mit wäßriger Phase gesättigt. Dazu wurde Prozeßwasser aus dem Lagerbehälter von unten solange in die Bodensäule gepumpt, bis es an der Bodenoberfläche wieder austrat. Nach 2 h wurde das Prozeßwasser aus dem Boden in den Lagerbehälter zurückgepumpt, die Prozeßwasserperkolation aktiviert und der Gasstrom wieder durch den Boden geleitet. Der periodische Wechsel zwischen 4 h aerober und 2 h anaerober Kultivierung wurde mit der speicherprogrammierbaren Steuerung FP1-C14 mit FP1-E16-Erweiterungsmodul (Matsushita Electric Works Ltd.) realisiert.

Die Versuche wurden mit jeweils 100 kg artifiziell kontaminiertem Modellboden durchgeführt (mit 3000 mg/kg Diesel bzw. 1000 mg/kg Phenanthren). Die Schadstoffbeladung erfolgte wie in Abschnitt 2.1. beschrieben. Das Prozeßwasser bestand aus 60 l phosphatgepuffertem Mineralsalzmedium, das zur Aktivierung des Kohlenwasserstoffabbaus mit einem Bodeneluat versetzt war (Details siehe Abschnitt 2).

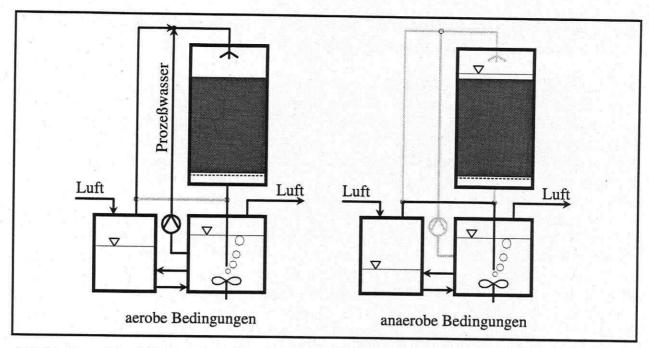


Abb.9: Prozeßwasserkreislauf und Luftstrom in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage unter aeroben bzw. anaeroben Kultivierungsbedingungen im Boden

Ergebnisse und Diskussion

Die Kreislaufführung des Prozeßwassers gewährleistete optimale Wachstumsbedingungen für die Mikroorganismen im Boden hinsichtlich pH, Temperatur und der Versorgung mit mineralischen Nährstoffen (pH = 6,0...7,2 und $\vartheta = 30$ °C; N, P und S stets in ausreichender Menge vorhanden). Bezüglich des allgemeinen Prozeßverlaufs sei auf Abschnitt 3.2. verwiesen. Nicht nur der Kohlenwasserstoff, sondern auch das im Prozeßwasser enthaltene Ammonium war mikrobiellen Umwandlungen unterworfen [Löser et al. 1996B]. Das Ammonium wurde als Stickstoffquelle beim Wachstum mit den Kohlenwasserstoffen genutzt, aber auch durch Nitrifikanten zu Nitrit und dann weiter zu Nitrat oxidiert. Im Versuch mit periodischem aerob-anaerob-Wechsel spielte auch die Denitrifikation des Nitrit und/oder Nitrat zu elementarem Stickstoff eine Rolle.

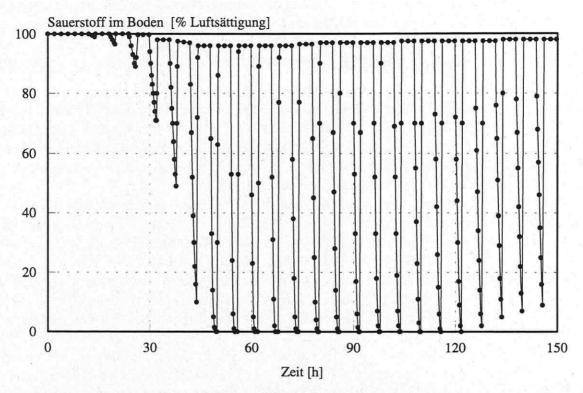
Sauerstoff im Boden

Der Messung des Sauerstoffgehaltes im Boden kam eine große Bedeutung zu, weil der Nachweis zu erbringen war, daß sich während der zeitweiligen Bodenvernässung tatsächlich die angestrebten sauerstofflimitierten Bedingungen einstellten. Dabei trat das Problem auf, daß nach dem CLARK-Prinzip arbeitende Sauerstoffsensoren eine definierte Anströmung mit dem Meßgut erfordern und eine direkte Messung im Boden daher nicht möglich ist. Folglich wurde ein kleiner Strom der mobilen Phase kontinuierlich aus der Bodenschüttung durch eine externe Meßkammer gefördert, in der sich ein Oxi96-Sauerstoffsensor (WTW) befand. Die mobile Phase des Boden umfaßt das Prozeßwasser und die Gasphase in den Hohlräumen zwischen den Bodenpartikeln.

Beim Versuch unter rein aeroben Bedingungen war der Sauerstoffgehalt der Gasphase im Boden fast immer größer als 95 % Luftsättigung (= 20 Vol.% Sauerstoff absolut), weil der spezifische Gasstrom mit 1 Liter Luft/kg Boden/h relativ groß war.

Bei Unterbrechnung der Prozeßwasserperkolation und der Belüftung des Bodens ohne eine Bodenvernässung würde es rein rechnerisch mindestens 3 h dauern, bis der noch im Boden enthaltene Sauerstoff durch die Mikroorganismen verbraucht worden wäre. Um einen schnelleren Übergang von den aeroben zu sauerstofflimitierten Bedingungen zu erreichen, wurde die Bodenschüttung mit Prozeßwasser vernäßt. Dadurch verringerte sich das im Boden eingeschlossene

Gasvolumen, der im Boden enthaltene Sauerstoff wurde rasch ausgezehrt und die angestrebten sauerstofflimitierten Bedingungen schneller erreicht (Abbildung 10).



<u>Abb.10:</u> Sauerstoffkonzentration der mobilen Phase des Bodens bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminertem Modellboden im Perkolator (periodischer aerob-anaerob-Wechsel mit jeweils 4 h Perkolation und 2 h Bodenvernässung)

Die Sauerstoffkonzentration verringerte sich langsamer als aus der Sauerstoffkonsumtionsrate und dem Sauerstoffgehalt des Porenwassers berechnet (Details siehe [LÖSER et al. 1996A, S.57]). Erklärt werden kann dies mit im wassergesättigten Boden eingeschlossenen Gasblasen. Messungen zum Gasvolumen im Boden haben gezeigt, daß sich die Gasmenge durch Vernässung zwar verringerte, das Gas aber nicht vollständig aus dem Boden verdrängt wurde (Tabelle 3; Details siehe [LÖSER et al. 1996A, S.24 ff.]).

Auf das Volumen bezogen enthalten die Gasblasen wesentlich mehr Sauerstoff als die wäßrige Phase (bei 30°C enthält Luft etwa 34-mal soviel O_2 wie luftgesättigtes Wasser [LÖSER et RAY 1994B]). Die Nachlieferung von Sauerstoff aus den Blasen wirkt einer raschen Sauerstoffzehrung in der wäßrigen Phase daher entgegen. Dieser Sachverhalt ist auch aus der Zehrungskinetik zu erkennen; sinkt die Sauerstoffkonzentration während der anaeroben Phase im Bodenwasser, dann steigt der Gradient für den Sauerstofftransport aus den Gasblasen ins Wasser, die Konzentrationsabnahme in der wäßrigen Phase wird langsamer und der Anstieg der $C_{O2}(t)$ -Kurve verändert sich (Abbildung 10).

<u>Tab.3:</u> Volumenanteil der einzelnen Phasen im Modellboden unter aeroben (Perkolation von Prozeßwasser) und unter anaeroben Bedingungen (mit Prozeßwasser vernäßter Boden)

Phase	Volumenanteil der einzelnen Phasen [%] im			
	perkolierten Modellboden 1)	im vernäßten Modellboden		
Bodenpartikel	57	57		
Bodenwasser	15	30		
Gasphase	28	13		

¹⁾ bei einer mittleren Prozeßwasserperkolation von 95 l/m²/h und bei einer Belüftung mit 760 l/m²/h

Eine annähernd vollständige Auszehrung des Sauerstoffs im Bodenwasser in der anaeroben Phase (Sauerstoffgehalt < 0,5 % Luftsättigung) wurde aber nur während eines relativ kurzen Versuchsabschnitts erreicht, weil eine rasche Abnahme der Sauerstoffkonzentration an eine intensive Sauerstoffkonsumtion und diese wiederum an eine hohe Aktivität der Bodenmikroorganismen gebunden ist. Zu Beginn des Versuches war die Zellkonzentration zu gering und nach einer Versuchsdauer von 125 h waren die mikrobiell verwertbaren Kohlenwasserstoffe bereits größtenteils erschöpft.

Eine Sauerstoffkonzentration im Boden von nahezu Null während der anaeroben Phase wurde zunächst als notwendig erachtet, um sicherzugehen, daß der Sauerstoff limitierend wirkt und die gewünschten Effekte eintreten können. Die Mikroorganismen sind aber vorwiegend in einem Biofilm auf den Bodenpartikeln fixiert und damit einer geringeren Sauerstoffkonzentration als in der wäßrigen Phase ausgesetzt (siehe z.B. [Debus et al. 1993]).

Andererseits scheinen Bodenmikroorganismen gegenüber niedrigen Sauerstoffkonzentrationen ziemlich tolerant zu sein. So beobachteten MICHAELSEN et al. [1992] bei aeroben Abbauversuchen in n-Hexadekan-haltigen Tiedensediment-Seewasser-Suspensionen bei einer Sauerstoffkonzentration von 1 % Luftsättigung noch keine Limitationseffekte. HUPE et al. [1995] untersuchten den mikrobiellen Dieselkraftstoffabbau in artifiziell kontaminierten Böden mit Kompostzusatz im Festbettreaktor und konnten auch bei einer Reduzierung des Sauerstoffgehaltes auf 5 % Luftsättigung im zugeführten Gasstrom keine Beeinträchtigung des Kohlenwasserstoffabbaus finden. Detaillierte Untersuchungen [HUPE et al. 1996] relativieren dieses Ergebnis jedoch etwas, weil sich zeigte, daß die Sauerstoffkonzentration in der Zuführung, ab der eine Limitationswirkung auftritt, stark vom aktuellen Sauerstoffverbrauch im Boden abhängt (in der Phase intensiven Abbaus Limitation ab etwa 10 % und bei Stagnation des Abbaus am Versuchsende Limitation erst bei 1 % Luftsättigung).

Mikrobielle Aktivität

Bei der Messung der mikrobiellen Aktivität in perkolierten Böden mit der kombinierten DAPIund CTC-Markierung (siehe Abschnitt 3.1.2.) besteht das Problem, daß die Mikroorganismen hauptsächlich im Boden fixiert sind und sich kaum im perkolierten Prozeßwasser aufhalten. Eigenen Untersuchungen zufolge waren Mikroorganismen im perkolierten Prozeßwasser nur während des intensiven Kohlenwasserstoffabbaus in relevanten Mengen nachweisbar (Maximalwerte im Bereich von 30...150 mg/l). Berechnungen ergaben, daß die Masse der in der wäßrigen Phase suspendierten Mikroorganismen niemals größer als 5 % der insgesamt gebildeten Biomasse war.

Um die Aktivität der im Boden immobilisierten Mikroorganismen zu bestimmen, wurde der Biofilm zunächst durch Schütteln mit Wasser (im Reagenzglas für 5 min mit Vibrofix; IKA Labortechnik) von den Bodenpartikeln abgelöst. Daß die Biomasse zur Aktivitätsbestimmung mit der DAPI/CTC-Markierung nicht vollständig erfaßt werden muß, kann als Vorteil dieser Methode gewertet werden. Als Problem erwies sich aber die Vereinzelung der in Biofilmflocken vorliegenden Mikroorganismen [Noke 1997, S.7]. Die Desagglomerierung der Biofilmstücke zu einzelnen Mikroorganismen ist für die DAPI/CTC-Markierung essentiell, weil die Zellen nach der Färbung mikroskopisch ausgezählt werden müssen.

Die im perkolierten Prozeßwasser suspendierten Mikroorganismen waren dagegen ohne Schwierigkeiten mit der DAPI/CTC-Methode auswertbar. Hier konnte ein klarer Zusammenhang zwischen der mikrobiellen Aktivität der suspendierten Zellen und dem Kohlenwasserstoffabbau im Boden nachgewiesen werden [NOKE 1997, S.7]. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die mit dem Perkolationsstrom aus dem Boden gespülten Mikroben kein exaktes Abbild der immobilisierten Mikroorganismen geben.

Kohlenwasserstoffabbau

Unabhängig von der realisierten Prozeßführung wurde nach einer kurzen "lag-Phase" ein intensiver Kohlenwasserstoffabbau im artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminierten Boden beobachtet (Abbildung 11). Die größeren Schwankungen der Meßwerte im Versuch mit periodischem aerobanaerob-Wechsel können mit der inhomogenen Schadstoffverteilung im Boden auf Grund der wiederholten Flutung des Bodens mit dem Prozeßwasser erklärt werden. Nach einer Prozeßdauer von 200 h stagnierte der Abbau, obwohl noch große Kohlenwasserstoffmengen im Boden enthalten waren.

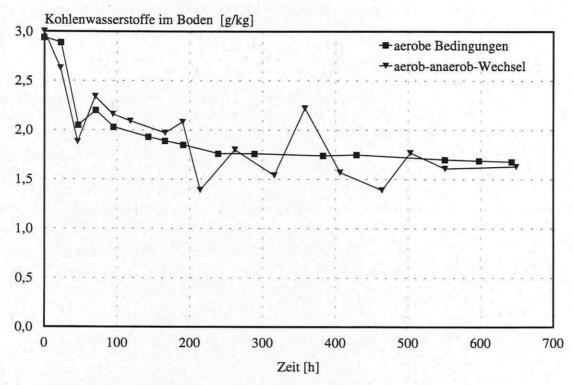


Abb.11: Kohlenwasserstoffgehalt des Bodens bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminertem Modellboden im Perkolator unter permanent aeroben Bedingungen bzw. bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel

Entgegen den Erwartungen wurde durch den aerob-anaerob-Wechsel weder eine Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus noch eine Verringerung des Restschadstoffgehaltes erreicht. Im Vergleich zum Schadstoffabbau unter rein aeroben Bedingungen führte die zeitweilige Sauerstofflimitation andererseits auch zu keiner Verschlechterung des Abbaus.

Bei der Bewertung der experimentellen Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß der Abbau während der anaeroben Phasen mit Sicherheit langsamer erfolgte als unter permanent aeroben Bedingungen. Daß die Kohlenwasserstoffe beim aerob-anaerob-Wechsel etwa ebenso schnell abgebaut wurden wie im aeroben Referenzversuch, könnte so interpretiert werden, daß die postulierte Beschleunigung des Abbaus in der aeroben Phase den langsameren Abbau während der aneroben Phase ausgleicht. Ein direkter Vergleich der Abbauraten in den zwei Phasen war nicht möglich (praktisch wasserunlösliches Substrat, kleine Reaktionsgeschwindigkeiten, inhomogene Schadstoffverteilung im Boden). Zudem interessierte aus praktischer Sicht auch nur der Gesamteffekt des aerob-anaerob-Wechsels auf den Kohlenwasserstoffabbau.

Darüber hinaus wurde der Schadstoffabbau offensichtlich vor allem von Transportphänomenen (zum Beispiel Löse- und Desorptionsprozesse und Transport durch Diffusion) und weniger von der Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen bestimmt. Wenn der Transport der geschwindig-

keitsbestimmende Schritt ist, hat eine Aktivierung der Mikroorganismen (z.B. durch eine zeitweilige Sauerstofflimitation) wenig Einfluß auf die Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus. Das Problem der mangelnden Bioverfügbarkeit wurde in Abbauversuchen mit n-Hexadekan bzw. Phenanthren kontaminiertem Boden offensichtlich. Trotz der leichten biologischen Abbaubarkeit dieser Kohlenwasserstoffe waren beträchtliche Restschadstoffgehalte im Boden nachweisbar. Allgemein wird angenommen, daß die schluffigtonige Fraktion und organische Bestandteile des Bodens für die adsorptive Bindung von Schadstoffen verantwortlich sind. Bei dem verwendeten Modellboden handelte es sich aber um einen annähernd organikfreien quarzreichen Sand mit einem vernachlässigbar geringen Schluff/Tonanteil (Abschnitt 2.1.). Weitere Experimente beschäftigten sich daher mit der Ursache der mangelnden Bioverfügbarkeit und mit Möglichkeiten, die Bioverfügbarkeit durch den gezielten Einsatz von Tensiden zu verbessern.

Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung

Obwohl ein Einfluß des aerob-anaerob-Wechsels auf die aktuellen Werte von Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung klar erkennbar war [LÖSER et al. 1996A, S.52], konnte die Auswirkung der zeitweiligen Sauerstofflimitation auf die Verbrauchs- bzw. Bildungsrate innerhalb eines Wechselzyklus wegen der unzureichenden Meßwertdichte nicht exakt quantifiziert werden. Außerdem ging von der Gasphase und dem Prozeßwasser im Perkolator eine störende Pufferwirkung aus, die zu einer "Datenglättung" führte, so daß kurzzeitige Veränderungen nicht mehr erkennbar waren. Aus diesem Grund wurde die Masse des bis zu einem gegebenen Zeitpunkt insgesamt verbrauchten Sauerstoffs m_{O2} bzw. gebildeten Kohlendioxids m_{CO2} ausgewertet. Die Werte wurden aus der Sauerstoff- bzw. Kohlendioxidgehaltsänderung im durch den Perkolator geleiteten Gasstrom $\Delta \varepsilon_{O2,G}$ und $\Delta \varepsilon_{CO2,G}$ berechnet ($\nu_{\rm M}=22,41$ l/mol, $T_{\rm N}=273,15$ K, $M_{O2}=32$ g/mol, $M_{CO2}=44$ g/mol, $F_{\rm G}\approx100$ l/h; Ableitung der Gleichungen siehe [LÖSER et al. 1996A, S.44]):

$$m_{O2}(t) = -\frac{M_{O2} \cdot T_{\rm N}}{v_{\rm M}} \sum_{i} \frac{\Delta t_{\rm i} \cdot F_{\rm G,i} \cdot \Delta \varepsilon_{\rm O2,G,i}}{T_{\rm i}} \qquad m_{\rm CO2}(t) = \frac{M_{\rm CO2} \cdot T_{\rm N}}{v_{\rm M}} \sum_{i} \frac{\Delta t_{\rm i} \cdot F_{\rm G,i} \cdot \Delta \varepsilon_{\rm CO2,G,i}}{T_{\rm i}} \qquad (1)$$

Zu Beginn der Versuche war die Zahl der Kohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen gering und entsprechend wenig Sauerstoff wurde verbraucht bzw. Kohlendioxid gebildet. In dieser Phase wurde das Mikroorganismenwachstum noch nicht durch den Kohlenwasserstoff limitiert und erfolgte exponentiell. Die spezifische Wachstumsrate (aus den $m_{O2}(t)$ - und $m_{CO2}(t)$ -Daten der exponentiellen Phase bestimmt) war beim aerob-anaerob-Wechsel wesentlich kleiner als unter permanent aeroben Bedingungen ($\mu = 0.072$ bzw. 0.225 h⁻¹). Verursacht wurde die geringere Wachstumsrate vor allem durch die zeitweilig sauerstofflimitierten Bedingungen.

Mit dem Einsetzen eines stärkeren Kohlenwasserstoffabbaus nahm auch der Sauerstoffverbrauch und die Kohlendioxidbildung zu (Abbildung 12). Der lineare Anstieg beider Größen weist darauf hin, daß der Kohlenwasserstoffabbau bereits nach einer Prozeßdauer von 50 h transportlimitiert ablief. Als die bioverfügbaren Kohlenwasserstoffe weitestgehend umgesetzt waren, ging auch der Sauerstoffverbrauch und die Kohlendioxidbildung deutlich zurück.

Die Gesamtmasse des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Kohlendioxids war beim aerob-anaerob-Wechsel viel größer als unter rein aeroben Bedingungen, obwohl sich der Schadstoffabbaugrad in den beiden Versuchen kaum voneinander unterschied. Dieser Unterschied kann mit der geringeren Effizienz des Zellwachstums beim aerob-anaerob-Wechsel erklärt werden. Durch Veränderungen im mikrobiellen Zellstoffwechsel erhöhte sich der dissimilativ umgesetzte Kohlenwasserstoffanteil, womit die Biomassebildung geringer war und mehr Kohlendioxid gebildet wurde. Infolge der intensiveren Substratveratmung war auch der Sauerstoffbedarf höher.

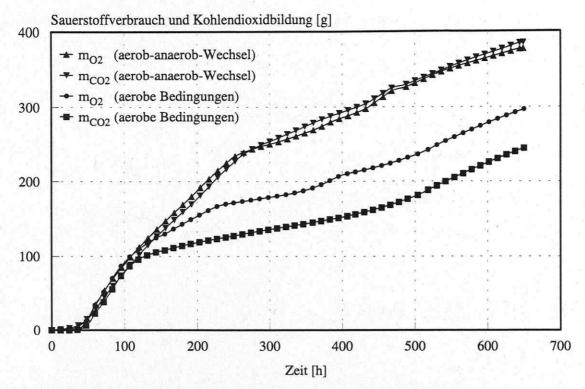


Abb.12: Sauerstoffverbrauch und Kohlendioxidbildung bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminertem Modellboden im Perkolator unter permanent aeroben Bedingungen bzw. bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel

Kohlenstoffbilanz

Bei der Bilanzierung des Kohlenstoffs wurde in den Kohlenstoff im Kohlenwasserstoff, im gebildeten Kohlendioxid, im Prozeßwasser und in der Biomasse des Bodens differenziert. Das Prozeßwasser enthielt nur geringe Mengen lösliche Kohlenstoffverbindungen (C-Gehalt \leq 60 mg/l). Die Messung der Biomasse im Boden durch Extraktion mit 1 N NaOH und nachfolgender Proteinbestimmung im Extrakt nach BRADFORD [1976] lieferte stets zu niedrige Werte (Details siehe [LÖSER et al. 1996A, S.37]). Daher wurde der Biomasse-Kohlenstoff aus dem Gesamt-kohlenstoffgehalt des Bodens berechnet (C in der Biomasse = C im Boden – C im Kohlenwasserstoff). Der Kohlenstoff im nicht abgebauten Kohlenwasserstoff und im gebildeten Kohlendioxid wurde aus $m_{KW}(t)$ bzw. $m_{CO2}(t)$ und dem jeweiligen Kohlenstoffgehalt ermittelt (C-Gehalt des Dieselkraftstoffs laut Elementaranalyse $x_{C/KW} = 0,875$ g/g).

Alle 100 h wurden die in den vier betrachteten Komponenten enthaltenen Kohlenstoffmassen berechnet. Diese Massen wurden dann mit der Kohlenstoffmasse, die zu Beginn des Prozesses im Kohlenwasserstoff enthalten war, normiert (Details siehe [LÖSER et al. 1996A, S.69]):

$$x_{\rm C}(t, Komponente\ i) = \frac{m_{\rm C}(t, Komponente\ i)}{m_{\rm KW}(t=0) \cdot x_{\rm C/KW}} \tag{2}$$

Im Idealfall beträgt die Summe der einzelnen $x_{\rm C}$ -Werte der vier Komponenten jeweils 100 %. Auf Grund von Meßfehlern kam es in der Praxis aber zu mehr oder weniger großen Abweichungen. In den Versuchen mit Dieselkraftstoff-kontaminiertem Modellbodens bewegten sich die $x_{\rm C}$ -Summen im Bereich von 88...103 % bei einer durchschnittlichen Wiederfindung von 94 % (Abbildung 13). Das große Kohlenstoffdefizit nach 100 h Prozeßdauer wurde nicht nur bei diesen, sondern auch bei anderen Perkolatorversuchen beobachtet [LÖSER et al. 1997A, S.24]. Eine Erklärung für das beobachtete Phänomen kann nicht gegeben werden. Versuche mit 14 C-markierten Kohlenwasserstoffen hätten die Ursache der Bilanzlücke vielleicht aufklären können,

waren aber wegen des großen Maßstabs der Versuche und wegen des Mischsubstratcharakters von Dieselöl nicht durchführbar. Eine interessante Alternative zu radioaktiv markierten Substraten stellen die mit stabilen Isotopen markierten Verbindungen dar (z.B. ¹³C-Markierung [RICHNOW et al. 1996]).

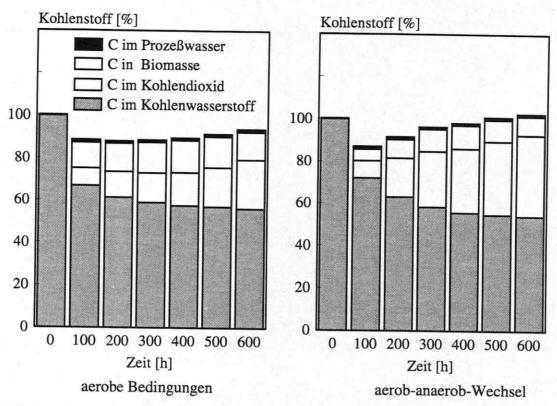


Abb.13: Kohlenstoffbilanz bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminiertem Modellboden im Perkolator unter permanent aeroben Bedingungen bzw. bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel

In den zwei Sanierungsversuchen mit dieselkontaminiertem Boden wurde die Kohlenstoffverteilung deutlich von den realisierten Prozeßbedingungen beeinflußt. Als wesentliche Unterschiede zwischen beiden Bilanzen fallen die verstärkte Kohlendioxid- und die geringere Biomassebildung beim aerob-anaerob-Wechsel auf. Unter rein aeroben Bedingungen war nach 600 h Kultivierung im gebildeten Kohlendioxid 1,8-mal soviel Kohlenstoff enthalten wie in der Biomasse, aber beim aerob-anaerob-Wechsel 4,4-mal soviel. Eine erhöhte Dissimilation des organischen Substrates als Reaktion auf eine zeitweilige Sauerstofflimitation wurde bereits von EMANUILOVA et KAMBOUROVA [1992] und DUMACK [1993] beobachtet und kann mit der geringeren Effizienz der durch die Limitation induzierten alternativen Elektronentransportsysteme erklärt werden.

Beziehungen zwischen assimilativem und dissimilativem Kohlenwasserstoffabbau

Wie bereits oben ausgeführt, wurde im Versuch mit perodischem aerob-anaerob-Wechsel wesentlich mehr Sauerstoff verbraucht und mehr Kohlendioxid gebildet als im aeroben Referenzversuch, obwohl in beiden Versuchen etwa die gleiche Kohlenwasserstoffmenge umgesetzt wurde. Wie Tabelle 4 zeigt, hatte das auch Auswirkungen auf die stöchiometrischen Koeffizienten, die die Relation zwischen dem Sauerstoffverbrauch und der Kohlendioxidbildung einerseits und dem Kohlenwasserstoffabbau andererseits beschreiben.

Tab.4: Auf den Kohlenwasserstoffabbau bezogene Sauerstoffverbrauchs- und Kohlendioxidbildungskoeffizienten $Y_{O2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Diesel kontaminertem Modellboden im Perkolator nach t = 650 h Behandlung

Parameter		Y _{i/KW} -Werte [g/g] bei	
	aeroben Bedingungen	aerob-anaerob-Wechsel	Totaloxidation 1)
Y _{O2/KW}	2,25	2,76	3,33
Y _{CO2/KW}	1,85	2,81	3,21

¹⁾ C-Gehalt des Dieselkraftstoffs laut Elementaranalyse $x_{C/KW} = 0.875$ g/g bzw.; daraus ergab sich molares C/H-Verhältnis von 0,585 molC/molH bzw. die Summenformel CH_{1,71}, mit der die Berechnung ausgeführt wurde

Die höheren $Y_{\rm O2/KW}$ - und $Y_{\rm CO2/KW}$ -Werte beim periodischen aerob-anaerob-Wechsel können mit der Vergrößerung des dissimilativ umgesetzten Kohlenwasserstoffanteils erklärt werden. Je mehr Substrat - anstatt in Zellmasse eingebaut zu werden - veratmet wird, um so mehr Sauerstoff wird benötigt und um so mehr Kohlendioxid gebildet. Bei rein dissimilativem Substratabbau ohne Biomassebildung würden die Koeffizienten die Werte annehmen, die für den Fall der Totaloxidation des Substrates berechnet wurden (siehe Tabelle 4).

Zur Quantifizierung des Verhältnisses zwischen Schadstoffabbau, Sauerstoffkonsum und Kohlendioxidproduktion wurde eine Gesamtbilanz des mikrobiellen aeroben Kohlenwasserstoffabbaus aufgestellt. Den Ausgangspunkt bildete die folgende Bruttoreaktionsgleichung des Zellwachstums mit Ammonium als Stickstoffquelle:

$$CH_x + a \cdot O_2 + b \cdot NH_3 \rightarrow c \cdot CO_2 + d \cdot H_2O + e \cdot C_5H_8O_2N$$

In dieser Gleichung symbolisiert CH_x den Kohlenwasserstoff und $C_5H_8O_2N$ steht für die Biomasse (Summenformel der Biomasse entsprechend [Kreikenblom et Pfennig 1985]). Die Stöchiometriekoeffizienten a bis e bestimmen das molare Verhältnis zwischen den einzelnen Reaktanten und der Index x entspricht dem molaren H/C-Verhältnis im Kohlenwasserstoff (Dieselkraftstoff mit einem C-Gehalt von 0,875 g/g ergibt x = 1,71).

Durch separate Bilanzierung eines jeden an der Reaktion beteiligten chemischen Elements erhält man 4 Gleichungen mit den Variablen a bis e (z.B. für C: $1 = c + 5 \cdot e$). Die Verknüpfung dieser Gleichungen mit dem Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW} = -\Delta m_X/\Delta m_{KW} = -M_X \cdot \Delta n_X/(M_{KW} \cdot \Delta n_{KW}) = M_X \cdot e/M_{KW} = 114 \cdot e/(12 + x)$ und Umstellung ergibt die Stöchiometriekoeffizienten a bis e als Funktion von $Y_{X/KW}$. Anschließend wurden die Koeffizienten $Y_{O2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ in gleicher Weise wie der Ertragskoeffizient behandelt und $Y_{O2/KW} = 32 \cdot a/(12 + x)$ bzw. $Y_{CO2/KW} = 44 \cdot c/(12 + x)$ erhalten. Die Substitution von a und c in diesen zwei Beziehungen mit den zuvor abgeleiteten Gleichungen ergibt $Y_{O2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ als Funktion des Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW}$ und des $Y_{CO2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ als Funktion des Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW}$ und des $Y_{CO2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ als Funktion des Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW}$ und des $Y_{CO2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ als Funktion des Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW}$ und des $Y_{CO2/KW}$ und $Y_{CO2/KW}$ als Funktion des Ertragskoeffizienten $Y_{X/KW}$ und des

$$Y_{\rm O2/KW} = \frac{\Delta m_{\rm O2}}{\Delta m_{\rm KW}} = \frac{32 + 8 \cdot x}{12 + x} - \frac{28}{19} \cdot Y_{\rm X/KW}$$
 (3)

$$Y_{\text{CO2/KW}} = -\frac{\Delta m_{\text{CO2}}}{\Delta m_{\text{KW}}} = \frac{44}{12 + x} - \frac{110}{57} \cdot Y_{\text{X/KW}}$$
 (4)

Je höher der dissimilativ umgesetzte Kohlenwasserstoffanteil, d.h. je kleiner der Ertragskoeffizient $Y_{\text{X/KW}}$ ist, um so größer sind die berechneten $Y_{\text{O2/KW}}$ - und $Y_{\text{CO2/KW}}$ -Werte. In Abbildung 14 wurden neben den berechneten auch die gemessenen $Y_{\text{O2/KW}}$ - und $Y_{\text{CO2/KW}}$ -Koeffizienten aus Tabelle 4 eingetragen, und zwar so, daß sie auf den theoretisch abgeleiteten Modellkurven zu liegen kamen. Im Diagramm ist an der x-Achse der jeweils zugehörige $Y_{\text{X/KW}}$ -Wert ablesbar. Wie erwartet waren die Ertragskoeffizienten im Versuch mit periodischem aerob-anaerob-Wechsel

wesentlich kleiner als unter permanent aeroben Bedingungen ($Y_{X/KW}$ durchschnittlich 0,30 g/g bzw. 0,72 g/g).

Der für rein aerobe Bedingungen bestimmte Ertragskoeffizient erscheint durchaus realistisch. Beispielsweise wurde beim aeroben Toluenabbau durch *Pseudomonas fluorescens* AT3 ein Wert von $Y_{\text{X/KW}} = 0,673$ g/g bestimmt [LÖSER *et* RAY 1994A] und ZWARG [1994] fand beim aeroben Dieselabbau durch eine Mischkultur einen Wert von $Y_{\text{X/KW}} \approx 0,7$ g/g.

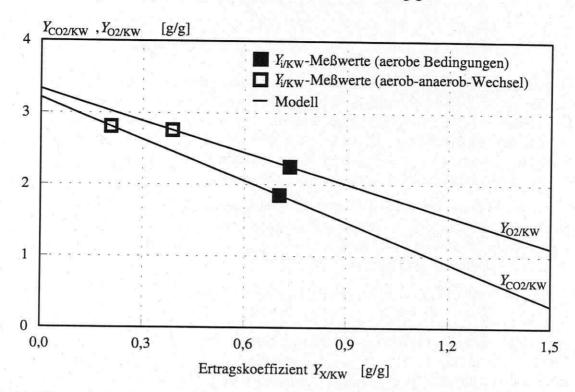


Abb.14: Theoretisch abgeleitete Beziehungen zwischen dem Ertragskoeffizienten $Y_{\text{X/KW}}$ und $Y_{\text{CO2/KW}}$ bzw. $Y_{\text{O2/KW}}$ und experimentell bestimmte $Y_{\text{CO2/KW}}$ - und $Y_{\text{O2/KW}}$ -Werte (biologische Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminiertem Boden; t = 650 h)

Verglichen mit dem Kohlenwasserstoffabbau unter rein aeroben Bedingungen wurde beim Abbau unter periodischem aerob-anaerob-Wechsel trotz eines etwa gleich großen Abbaugrades eine erhöhte Mineralisierung der Kohlenwasserstoffe im Boden beobachtet (Tabelle 5). Der Abbaugrad ist das Verhältnis aus der nach einer bestimmten Behandlungsdauer erreichten Abnahme des Kohlenwasserstoffgehaltes und dem anfänglich im Boden enthaltenen Kohlenwasserstoffgehalt:

Abbaugrad(t) =
$$\frac{C_{\text{KW,B}}(t=0) - C_{\text{KW,B}}(t)}{C_{\text{KW,B}}(t=0)}$$
(5)

Der Mineralisierungsgrad ist das Verhältnis aus der Kohlenstoffmasse, die bis zum betrachteten Zeitpunkt als Kohlendioxid aus dem Kohlenwasserstoff freigesetzt wurde, und der Kohlenstoffmasse, die anfänglich im Kohlenwasserstoff enthalten war:

$$Mineralisierungsgrad(t) = \frac{\Delta m_{CO2}(t) \cdot x_{C/CO2}}{C_{KW,B}(t=0) \cdot m_B \cdot x_{C/KW}}$$
(6)

Der höhere Mineralisierungsgrad bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel trat aber nicht nur bei Dieselkraftstoff-kontaminiertem Boden, sondern auch beim mit 1000 mg/kg Phenanthren beladenen Modellboden auf. Allerdings war der Effekt bei Phenanthren nicht so stark ausgeprägt, wie

ein Vergleich der $Y_{\text{CO2/KW}}$ -Werte in Tabelle 5 zeigt. Mit Diesel war die auf den Kohlenwasserstoffumsatz bezogene Kohlendioxidbildung beim Wechsel 52 % höher, wogegen mit Phenanthren beim Wechsel relativ gesehen nur 13 % mehr Kohlendioxid entstand.

<u>Tab.5:</u> Schadstoffabbaugrade, Mineralisierungsgrade und Y_{CO2/KW}-Koeffizienten bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Dieselkraftstoff bzw. Phenanthren kontaminiertem Modellboden unter permanent aeroben Bedingungen bzw. bei periodischem aerobanaerob-Wechsel nach 650 h Kultivierung

Kohlen- wasserstoff	Abbaugrad [%]		Mineralisierungsgrad [%]		Y _{CO2/KW} [g/g]	
	aerobe Bed.	Wechsel	aerobe Bed.	Wechsel	aerobe Bed.	Wechsel
Diesel	44,0	45,7	25,4	40,0	1,85	2,81
Phenanthren	89,6	84,9	79,8	85,5	3,08	3,49

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß durch den periodischen aerob-anaerob-Wechsel weder der Kohlenwasserstoffabbau beschleunigt noch der Restschadstoffgehalt im Boden veringert werden konnte. Verglichen mit dem rein aeroben Schadstoffabbau wurde aber unter Wechselbedingungen eine Erhöhung des dissimilativ umgesetzten Kohlenwasserstoffanteils beobachtet, der sich durch eine vermehrte Kohlendioxidbildung und in einem größeren Mineralisierungsgrad äußerte. Eine mögliche Erhöhung der potentiellen Stoffwechselleistung der Mikroorganismen unter Wechselbedingungen führte zu keinem beschleunigten Kohlenwasserstoffabbau, weil die Schadstoffabbaurate offensichtlich vor allem von Transportphänomenen und weniger von der Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen bestimmt wurde. Bezüglich des vergleichenden Dieselölabbaus unter permanent aeroben Bedingungen und unter periodischem aerob-anaerob-Wechsel sei auch auf [LÖSER et al. 1998] verwiesen.

3.2. Allgemeiner Prozeßverlauf der Bodensanierung im Perkolator

Der überwiegende Teil der Bodensanierungsversuche wurde in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage mit einem artifiziell kontaminierten Modellboden durchgeführt. Der Aufbau und die Wirkungsweise dieses Perkolators und die Versuchsdurchführung sind in Abschnitt 2.3. beschrieben. Der im folgenden dargestellte, bei der biologischen Reinigung Kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden im Perkolator beobachtete, allgemeine Prozeßverlauf beschränkt sich auf Sanierungsprozesse unter permanent aeroben Bedingungen.

Prozeßparameter

Bei den in Tabelle 6 aufgelisteten Parametern handelt es sich entweder um vorgegebene Versuchsbedingungen oder um in den Versuchen gemessene Größen. Auf erstere wurde bereits in Abschnitt 2.3. eingegangen und bei letzteren handelt es sich um Mittelwerte aller Versuche.

<u>Tab.6:</u> Prozeßparameter bei der biologischen Behandlung von mit n-Hexadekan, Dieselkraftstoff bzw. Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Parameter	Wert
Bodenmaterial	Modellboden (fluvioglazialer, quarzreicher Sand)
Bodenzusätze	keine
Kohlenwasserstoffgehalt des Bodens	1000, 3000 oder 6000 mg/kg
Trockenmasse des eingesetzten Bodens	100 kg
Volumen der Bodenschüttung	66,5 1
Anteil der Bodenpartikel im Boden	57 Vol.%
Anteil des Wassers im Boden	15 Vol.%
Anteil der Gasphase im Boden	28 Vol.%
Prozeßwasser	schwach phosphatgepuffertes Mineralsalzmedium
Mineralbestand des Prozeßwassers	NH ₄ Cl, KH ₂ PO ₄ , Na ₂ HPO ₄ , MgSO ₄ , Spurenelemente
Prozeßwasserzusätze	Bodeneluat aus real kontaminiertem Boden
Prozeßwasservolumen	601
Perkolationsstrom	12,5 l/h (spezifischer Strom 95 l/m²/h bzw. 0,125 l/kg/h)
Gasstrom durch die Anlage bei $\vartheta_{\scriptscriptstyle m U}$	100 l/h (spezifischer Strom 760 l/m²/h bzw. 1,000 l/kg/h)
Druckverlust in der Bodenschüttung	360 Pa
Temperatur im Bioreaktor	30,0°C
Temperatur im Boden	28,6°C
Temperatur der Umgebung $\vartheta_{ extsf{U}}$	1928°C
pH-Wert im Bioreaktor	7,0
pH-Wert im Boden	beim KW-Abbau 6,47,0 und bei der Nitrifikation 5,97,0

MIETHE et al. [1996] sehen eine Temperatur von 30°C und einen pH-Wert im Bereich von 7,0 bis 7,5 bei der Bodensanierung als optimal an. FILIP [1990] argumentiert, daß die meisten Bodenmikroorganismen ein neutrales oder leicht alkalisches Milieu bevorzugen und daß daher pH-Werte zwischen 6 und 8 für einen schnellen Kohlenwasserstoffabbau günstig sein müßten.

Bei den Perkolatorversuchen wurde daher eine Bodentemperatur von 30°C und ein pH-Wert von 7 im Bodenwasser angestrebt. Durch Anwendung des Perkolationsprinzips war es möglich, mit dem im Kreislauf geführten Prozeßwasser Wärme in den Boden einzutragen und den pH-Wert absenkende Reaktionsprodukte aus der Bodenschüttung zu spülen. Das durch den Boden perkolierte Prozeßwasser wurde aus dem Bioreaktor bezogen, in dem die Temperatur auf 30°C und der pH-Wert auf 7,0 geregelt wurde.

Die Temperatur des Bodens betrug durchschnittlich 28,6°C und der pH-Wert des den Boden verlassenden Prozeßwasserstromes bewegte sich stets zwischen pH 5,9 und 7,2. Damit waren im Boden hinsichtlich Temperatur und pH-Wert optimale Kultivierungsbedingungen gewährleistet. Die Prozeßwasserperkolation schafft gute Voraussetzungen für eine gleichmäßige Versorgung der im Boden lebenden Mikroorganismen mit zum Wachstum benötigten anorganischen Nährstoffen. Abgesehen von der organischen Kohlenstoffquelle sind die Elemente N, P und S die wichtigsten Nährstoffe, da sie neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff den Hauptteil der mikrobiellen Zellmasse ausmachen (Makroelemente [SCHLEGEL 1992, S.191]). Durch eine regelmäßige Kontrolle der Ammonium-, Nitrit-, Nitrat-, Phosphat- und Sulfatkonzentration im Prozeßwasser wurde sichergestellt, daß die essentiellen Nährstoffe N, P und S stets in ausreichender Menge vorhanden waren. Falls eine Komponente zum limitierenden Faktor wird, ist es leicht möglich eine Nachdosierung durch Zugabe des entsprechenden Salzes zum Prozeßwasser vorzunehmen.

Bodenmikroorganismen leben in einem die Bodenteilchen umgebenden Wasserfilm. Daher benötigen sie eine bestimmte Mindestfeuchtigkeit im Boden, um Stoffwechselaktivitäten zu entfalten. Andererseits kann eine zu hohe Feuchte die Sauerstoffversorgung der Mikroorganismen im Boden behindern. In Untersuchungen zur statischen Bodenbehandlung ermittelten Hupe et al. [1995] einen optimalen Wassergehalt von 55 bis 65 % der maximalen Wasserhaltekapazität. Im Perkolationsverfahren beträgt der Wassergehalt im Boden aber annähernd 100 % der maximalen Wasserhaltekapazität. Die Anwendbarkeit des Perkolationsverfahrens ist deshalb auf gut wasserdurchlässige Böden beschränkt. Erstaunlicherweise enthielt der Modellboden trotz der quasikontinuierlichen Prozeßwasserperkolation einen Gasanteil von durchschnittlich 28 Vol.%, was mit dem relativ großen mittleren Partikeldurchmesser und dem durch den Boden geführten Gasstrom erklärt werden kann. Auf Grund der permanenten Bodenbelüftung betrug der Sauerstoffgehalt im Gasstrom am Bodenreaktorausgang niemals weniger als 50 % Luftsättigung.

Prozeßverlauf

Ein Vergleich der in den einzelnen Versuchen erzielten Ergebnisse läßt ein typisches, immer wiederkehrendes Muster erkennen, wobei stets sechs Kultivierungsphasen voneinander abgrenzbar waren (siehe auch Tabelle 7):

- Phase 1: 0... 20 h → physikochemische Prozeßwasser-Boden-Wechselwirkungen
- Phase 2: 20...100 h → intensiver Kohlenwasserstoffabbau
- \bullet Phase 3: 100...150 h \rightarrow beginnende Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus
- Phase 4: 150...250 h \rightarrow erste Stufe der Nitrifikation $(NH_4^+ \rightarrow NO_2^-)$
- Phase 5: 250...380 h \rightarrow zweite Stufe der Nitrifikation ($NO_2^- \rightarrow NO_3^-$)
- Phase 6: 380...650 h → Stagnation aller Prozesse

Das für jede Phase angegebene Zeitintervall ist als Durchschnittswert zu verstehen, da die Dauer der einzelnen Phasen von Versuch zu Versuch etwas variierte. Die Abbildungen 16 bis 18 zeigen den typischen Sanierungverlauf bei der Behandlung des artifiziell mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Modellbodens unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage am Beispiel eines mit 3 g/kg Phenanthren beladenen Bodens.

Die für die erste Kultivierungsphase typischen physikochemischen Wechselwirkungen äußerten sich vor allem in einer Adsorption des Ammoniums und Phosphates am Boden. Die Ammoniumund Phosphatsorption an Böden ist bereits seit längerem bekannt und gut untersucht, weil dieser Vorgang auch bei der Nährstoffversorgung von Pflanzen eine wichtige Rolle spielt [SCHACHT-SCHABEL et al. 1992]. Das Sulfat wurde dagegen nicht vom Boden gebunden sondern desorbiert, womit sich die Sulfatkonzentration im Prozeßwasser erhöhte. Biologische Prozesse waren auf Grund der anfangs geringen Mikroorganismendichte in dieser Phase noch nicht wahrnehmbar.

Die zweite Phase war die Periode des intensiven Kohlenwasserstoffabbaus, der sich nicht nur in der Abnahme des Kohlenwasserstoffgehaltes im Boden äußerte, sondern auch von der Trübung des Prozeßwassers, der Abnahme des pH-Wertes im Boden, dem Verbrauch anorganischer Nährstoffe, einer intensiven Kohlendioxidbildung und von einem entsprechenden Sauerstoffverbrauch begleitet war.

<u>Tab.7:</u> Teilprozesse bei der biologischen Behandlung von mit n-Hexadekan, Dieselkraftstoff bzw. Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

+ = Teilprozeß von großer Bedeutung -

- = Teilprozeß ohne praktische Bedeutung

(+) = Teilprozeß von untergeordneter Bedeutung ± = uneinheitliches Verhalten

Teilprozesse	Kultivierungsphasen						
	Phase 1	Phase 2	Phase 3	Phase 4	Phase 5	Phase 6	
NH_4^+ - und PO_4^{3-} -Adsorption am Boden	- 4					_	
visuell beobachtbares		+	Ly v <u>a</u>		1		
NH ₄ ⁺ -Verbrauch durch Wachstum		+			1	_	
PO ₄ ³ -Verbrauch durch Wachstum	cas - V	+		_	M <u></u>	n <u></u> n	
NH ₄ ⁺ -Desorption aus dem Boden		+		1	-		
Kohlenwasserstoffabbau im Boden		+	(+)	= /			
Bildung von Intermediaten	<u> </u>	(+)			fi 😓	5- 5	
Sauerstoffverbrauch		+	(+)	(+)	(+)	(+)	
Kohlendioxidbildung	Turk 12"	+	(+)	(+)	(+)	(+)	
pH-Verringerung im Boden		+		+	(+)	-	
NaOH-Verbrauch der pH-Regelung		+	(+)	+	(+)		
HCl-Verbrauch der pH-Regelung	4644		±		4-1	1	
1. Stufe der Nitrifikation von NH_4^+ zu	· -			+ 2		- r	
2.Stufe der Nitrifikation von NO ₂ zu		<u>-</u> -	77 - 3.		+		
Denitrifikation von NO_2^- bzw. NO_3^- zu N_2^-				±	±	±	

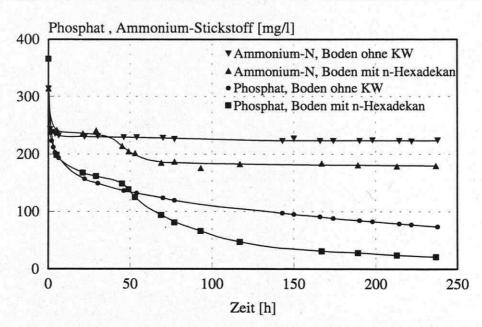
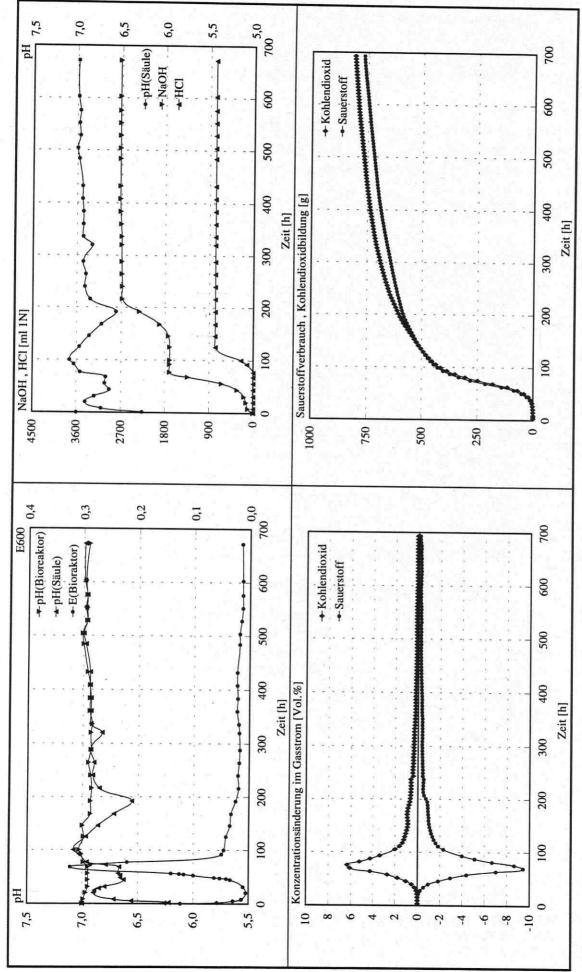


Abb.15: Veränderung der Ammonium-Stickstoff- und Phosphatkonzentration im perkolierten Prozeßwasser durch Adsorption am Boden und durch Einbau in gebildete Biomasse Bedingungen: Modellboden ohne Kohlenwasserstoff bzw. mit 1 g/kg n-Hexadekan beladen; 4-fach konz. Standardmedium Prozeßwasser; Versuch im Laborperkolator wie in Abschnitt 2.2. beschrieben



Extinktion und pH-Wert im Prozeßwasser, pH-Korrekturmittelverbrauch (Bioreaktor), O2-Verbrauch und CO2-Bildung bei der biologischen Reinigung von mit 3 g/kg Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage Abb.16:

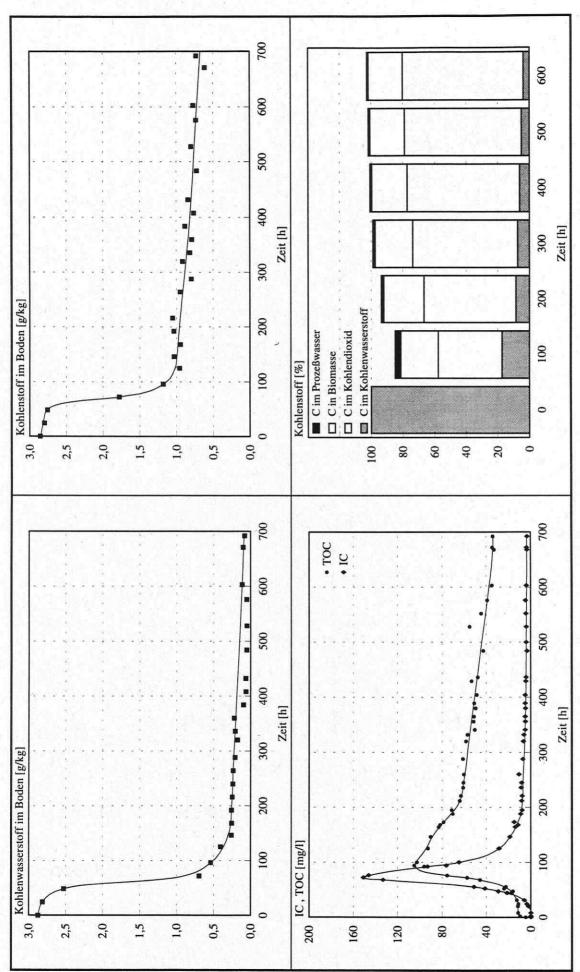
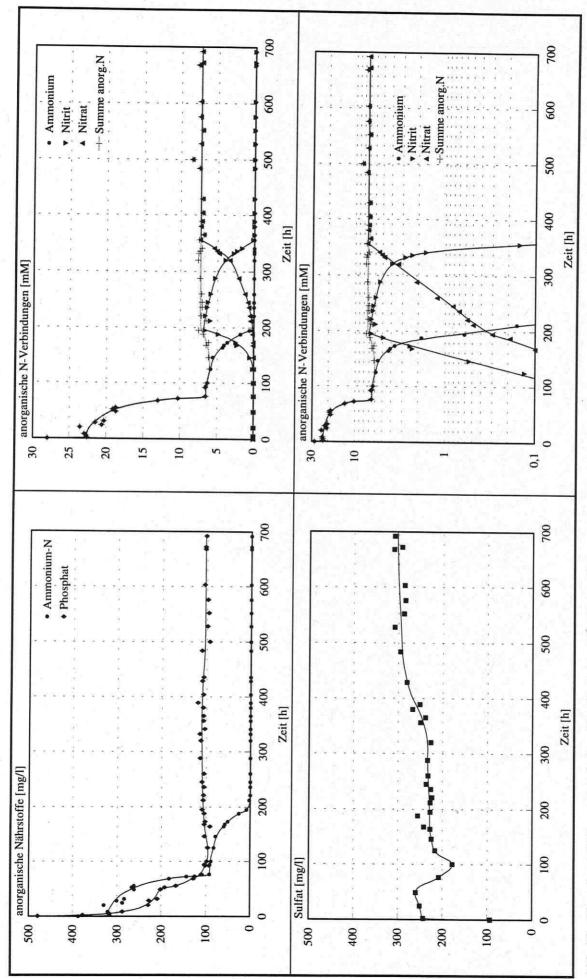


Abb.17: Kohlenwasserstoff- und Kohlenstoffgehalt des Bodens, IC und TOC des Prozeßwassers und Kohlenstoffbilanz bei der biologischen Reinigung von mit 3 g/kg Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage



Phosphat-, Sulfat-, Ammonium-N-, Nitrit-N- und Nitrat-N-Konzentration im Prozeßwasser bei der biologischen Reinigung von mit 3 g/kg Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage Abb.18:

Enthielt der Modellboden keine Kohlenwasserstoffe, dann wurde die Veränderung des Ammonium- und Phosphatgehaltes im perkolierten Prozeßwasser allein von der Adsorption bestimmt (Abbildung 15). Während das Adsorptionsgleichgewicht für Ammonium innerhalb weniger Stunden erreicht wurde, war die Phosphatsorption auch nach einer Prozeßdauer von mehr als 200 h noch nicht beendet. Enthielt der Boden n-Hexadekan, verringerte sich die Ammonium- und Phosphatkonzentration im Prozeßwasser zusätzlich durch den N- und P-Verbrauch der Kohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen.

In der dritten Kultivierungsphase verringerte sich die Schadstoffabbaugeschwindigkeit deutlich und der Sauerstoffverbrauch und die Kohlendioxidbildung gingen entsprechend zurück. Die Ammonium- und Phosphatkonzentration im Prozeßwasser änderten sich nicht mehr wesentlich.

In der vierten Phase wurde das Ammonium durch Nitrifikanten zu Nitrit oxidiert. Das betraf nicht nur das im Prozeßwasser gelöste, sondern auch das am Boden adsorbierte Ammonium, erkennbar an dem Anstieg der Gesamt-Anorganikstickstoff-Konzentration (im Vergleich zu Ammonium adsorbieren Nitrit und Nitrat viel weniger am Boden [SCHACHTSCHABEL et al. 1992]). Aufgrund der Ammoniumoxidation verringerte sich der pH-Wert des Prozeßwassers während der Passage durch den Boden (Verbrauch einer Base und Bildung einer Säure).

In der fünften Phase wurde das aus dem Ammonium gebildete Nitrit weiter zu Nitrat oxidiert. Wie bereits während des ersten Nitrifikationschrittes kam es auch im zweiten Schritt zu einer - wenn auch wesentlich schwächeren - pH-Absenkung.

In der sechsten und letzten Kultivierungsphase waren dann keine charakteristischen Veränderungen mehr zu beobachten, die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen war nur noch gering und der Kohlenwasserstoffabbau hatte praktisch seinen Endpunkt erreicht.

Obwohl die in den Versuchen verwendeten Kohlenwasserstoffe nicht markiert waren, lieferte die Kohlenstoffbilanz doch recht befriedigende Ergebnisse (Abbildung 17). Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß der in der Biomasse enthaltene Kohlenstoff nicht analytisch, sondern nur indirekt bestimmt wurde (Methodik siehe Abschnitt 3.1.3.). Für die wiederholt beobachtete, relativ große Bilanzlücke nach 100 h kann keine überzeugende Erklärung gegeben werden.

Anorganische Stickstoffverbindungen

Wie bereits ausgeführt, war der mit dem Prozeßwasser in das System als Ammonium eingebrachte anorganische Stickstoff vielfältigen Umwandlungen unterworfen (Abbildung 18 und 19). In der ersten Kultivierungsphase wurde das Ammonium zum Teil am Boden sorbiert, in der zweiten Phase diente es als Stickstoffquelle beim mikrobiellen Wachstum mit den Kohlenwasserstoffen, in der vierten Phase wurde das Ammonium zu Nitrit und in der fünften Phase das Nitrit weiter zum Nitrat oxidiert. In Versuchen mit periodischem aerob-anaerob-Wechsel (siehe Abschnitt 3.1.3.) nahm die Konzentration der im Prozeßwasser gelösten anorganischen Stickstoffverbindungen deutlich ab, was mit Denitrifikationsprozessen erklärt werden kann.

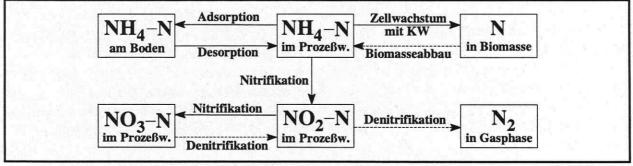


Abb.19: Beziehungen zwischen den anorganischen Stickstoffverbindungen während der biologischen Behandlung von artifiziell mit Kohlenwasserstoffen kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Die Nitrifikation setzte üblicherweise erst nach Erschöpfung der bioverfügbaren Kohlenwasserstoffe ein. Nitrifikanten sind überwiegend autotrophe Mikroorganismen, die Kohlendioxid als C-Quelle nutzen und die im Stoffwechsel benötigte Energie durch Ammonium- bzw. Nitritoxidation gewinnen. Die Ammoniumoxidation verläuft in zwei Stufen, wobei das Ammonium vor allem von Bakterien der Gattung Nitrosomonas und das Nitrit vorrangig von Nitrobacter-Spezies genutzt wird [Bank 1994]. Folgende Bruttoreaktionsgleichungen gelten [Kunz 1992]:

$$NH_4^+ + 1.5 O_2 \rightarrow 2 H^+ + NO_2^- + H_2O$$

 $NO_2^- + 0.5 O_2 \rightarrow NO_3^-$

Die Nitritoxidation setzte erst verstärkt nach der vollständigen Ammoniumverwertung ein, weil Nitrobacter sp. durch hohe Ammoniumkonzentrationen gehemmt werden [BANK 1994].

Wird in einer Bodensanierungsanlage überschüssiges Prozeßwasser an die Umgebung abgegeben, dann können im Wasser enthaltene Ammoniumreste im Vorfluter, besonders bei alkalisch reagierendem Wasser, auf Fische stark toxisch wirken [Seiler et Sigel 1988]. Mit der gezielten Nutzung des Nitrifikationsprozesses kann diese Gefahr jedoch abgewendet werden, indem man das Ammonium zuvor in Nitrat überführt. Es ist jedoch darauf zu achten, daß die Nitrifikation vollständig verläuft und nicht beim noch toxischeren Nitrit stehenbleibt.

In die Umwelt gelangendes Nitrat ist auch nicht ganz unbedenklich, da es potentiell gesundheitsschädlich ist und zur Gewässereutrophierung führt. Bei Perkolation des Prozeßwassers durch den Boden und gleichzeitiger Drosselung bzw. Abschaltung der Belüftung werden Nitrit und Nitrat durch Denitrifikation zu elementarem Stickstoff reduziert und auf diese Weise eliminiert. Auch hier ist eine ständige Prozeßkontrolle erforderlich, um eine partielle Nitratreduktion zum Nitrit zu vermeiden.

Kinetische Parameter

Aus den durch Messung erhaltenen Basisdaten wurden kinetische Parameter berechnet, die den Stickstoff- und Phosphatverbrauch beim Kohlenwasserstoffabbau und den Nitrifikationsprozeß näher charakterisieren. Der auf den mikrobiell umgesetzten Kohlenwasserstoff bezogenen Stickstoff- und Phosphatverbrauch wurde mit den folgenden zwei Gleichungen berechnet (die Subtraktion von $C_{i,L}(t=20 \text{ h})$ berücksichtigt den scheinbaren Ammonium- und Phosphatverbrauch durch Adsorption):

$$Y_{\text{N/KW}} = \frac{\left[C_{\text{\Sigma N,L}}(t = 100 \,\text{h}) - C_{\text{\Sigma N,L}}(t = 20 \,\text{h}) \right] \cdot V_{\text{L}}}{\left[C_{\text{KW,B}}(t = 100 \,\text{h}) - C_{\text{KW,B}}(t = 100 \,\text{h}) \right] \cdot m_{\text{B}}}$$
(7)

$$Y_{\text{PO4/KW}} = \frac{\left[C_{\text{PO4,L}}(t = 100 \,\text{h}) - C_{\text{PO4,L}}(t = 20 \,\text{h}) \right] \cdot V_{\text{L}}}{\left[C_{\text{KW,B}}(t = 100 \,\text{h}) - C_{\text{KW,B}}(t = 20 \,\text{h}) \right] \cdot m_{\text{B}}}$$
(8)

Der Verbrauchskoeffizient $Y_{P/KW}$ ergibt sich aus $Y_{PO4/KW}$ durch Multiplikation mit dem Phosphorgehalt des Phosphates ($x_{P/PO4} = 0.326$ g/g). Das C/N- und C/P-Verhältnis gibt an, in welcher Relation der im mikrobiell umgesetzten Kohlenwasserstoff enthaltene Kohlenstoff zum dabei verbrauchten Phosphor bzw. Stickstoff steht. Diese beiden Verhältnisse erhält man aus $Y_{N/KW}$ und $Y_{P/KW}$ mit $C/i = x_{C/KW}/Y_{i/KW}$, wobei $x_{C/KW}$ dem C-Gehalt des Kohlenwasserstoffs entspricht (mit $x_{C/KW}$ (n-Hexadekan) = 0,85 g/g, $x_{C/KW}$ (Dieselöl) = 0,875 g/g und $x_{C/KW}$ (Phenanthren) = 0,944 g/g).

Um die spezifischen Wachstumsraten der Nitrifikanten zu bestimmen, wurden aus der Beziehung $dC_X/dt = \mu \cdot C_X$ die zeitliche Ammonium-, Nitrit- und Nitratkonzentrationsänderung im Prozeßwasser beschreibende Differentialgleichungen abgeleitet. Es wurde vorausgesetzt, daß sich die

zwei Nitrifikationsschritte zeitlich nicht überlagern und daß die stöchiometrischen Koeffizienten zeitunabhängig sind. Die erste Bedingung war in der Regel erfüllt und die zweite Bedingung kann ebenfalls als erfüllt betrachtet werden, da die energieliefernden Substrate Ammonium und Nitrit nach Kunz [1992] streng wachstumsassoziiert verbraucht werden. Die Substitution mit $dC_X = \pm Y_{X/i.N} \cdot dC_{i.N,L}$ und $C_X(t) = \pm Y_{X/i.N} \cdot \Delta C_{i.N,L}(t)$ ergibt für die erste Nitrifikationsstufe:

$$\frac{dC_{\text{NH4,L}}}{dt} = \mu^{\text{N1}} \cdot [C_{\text{NH4,L}} - C_{\text{NH4,L}}(t_0')] \qquad \frac{dC_{\text{NO2,L}}}{dt} = \mu^{\text{N1}} \cdot C_{\text{NO2,L}}$$
(9)

und für die zweite Stufe:

$$\frac{dC_{\text{NO2,L}}}{dt} = \mu^{\text{N2}} \cdot [C_{\text{NO2,L}} - C_{\text{NO2,L}}(t_0'')] \qquad \frac{dC_{\text{NO3,L}}}{dt} = \mu^{\text{N2}} \cdot C_{\text{NO3,L}}$$
(10)

In diesen Gleichungen bezeichnet μ^{N1} die Wachstumsrate der ammoniumoxidierenden und μ^{N2} die Wachstumsrate der nitritoxidierenden Nitrifikanten und $C_{\text{NH4,L}}(t_0')$ und $C_{\text{NO2,L}}(t_0'')$ stehen für die Ammonium- bzw. Nitritkonzentration jeweils zu Beginn der ersten bzw. zweiten Stufe der Nitrifikation.

<u>Tab.8:</u> Kinetische Parameter bei der biologischen Behandlung von mit Kohlenwasserstoffen artifiziell kontaminiertem Modellboden unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Parameter		in Einzelversuchen bestimmte Werte					And the state of
Kohlenwasserstoff		n- Hexadekan	Dieselöl	Phenanthren	Phenanthren	Phenanthren	Phen.+Pyren
$C_{\text{KW,B}}(t=0)$	[mg/kg]	3000	3000	1000	3000	6000	3000+1000
Y _{N/KW}	[g/g]	0,088	0,069	0,044	0,063	0,056	0,057
Y _{PO4/KW}	[g/g]	0,064	0,053	0,020	0,032	0,030	0,041
$Y_{\rm P/KW}$	[g/g]	0,021	0,017	0,007	0,010	0,010	0,013
C/N-Verhältn		10	13	21	15	17	16
C/P-Verhältn		41	51	145	91	95	70
$\mu^{\rm N1}(NH_4^+ \to N$		_ 1)	- 1)	0,044	0,051	0,047	_ 1)
$\mu^{N2}(NO_2^- \to N$	O_3^-) [h ⁻¹]	- 1)	- 1)	0,020	0,019	0,018	- 1)

¹⁾ keine Messung, Messung mit ungenügender Genauigkeit bzw. zu geringe Meßwertdichte

Aus den, für die einzelnen Abbauversuche individuell bestimmten, in Tabelle 8 aufgelisteten kinetischen Parametern wurden die folgenden Mittelwerte berechnet:

Stickstoffverbrauch, auf den umgesetzten KW bezogen: $Y_{N/KW}$ $= 0.063 \, g/g$ Phosphatverbrauch, auf den umgesetzten KW bezogen: Y_{PO4/KW} = 0.040 g/gPhosphorverbrauch, auf den umgesetzten KW bezogen: Y_{P/KW} = 0.013 g/gC im umgesetzten KW / N im verbrauchten Ammonium: CIN = 15g/g C im umgesetzten KW / P im verbrauchten Phosphat: C/P μ^{N1} Wachstumsrate der NH₄⁺-oxidierenden Nitrifikanten (30°C): $= 0.047 \, h^{-1}$ $= 0.019 h^{-1}$ Wachstumsrate der NO₂-oxidierenden Nitrifikanten (30°C):

Der berechnete Parameter $Y_{\text{N/KW}}$ ist vermutlich etwas kleiner als der reale Wert, da anzunehmen ist, daß der Ammoniumverbrauch durch Wachstum zu einer partiellen Desorption des am Boden gebundenen Ammoniums führte (dadurch Verringerung des gemessenen $\Delta C_{\text{N,L}}$ -Wertes). Die Parameter $Y_{\text{PO4/KW}}$ und $Y_{\text{PO4/KW}}$ sind dagegen eher etwas zu groß, weil die Phosphatsorption am Boden nach einer Prozeßdauer von 20 h noch nicht abgeschlossen war (siehe Abbildung 15).

MIETHE et al. [1996] nehmen an, daß beim Kohlenwasserstoffabbau 10 % des Substrat-Kohlenstoffs in die Biomasse eingeht, und berechnen auf der Grundlage der Biomassesummenformel $C_4H_7O_{1,5}N_1P_{0,1}$ ein C/N- und C/P-Verhältnis von 50 bzw. 170 g/g. Den eingebauten C-Anteil mit nur 10 % anzusetzen, erscheint jedoch zu niedrig. Beispielsweise betrug der Ertragskoeffizient von Pseudomonas fluorescens AT3 beim aeroben Wachstum mit Toluen $Y_{X/KW} = 0,673$ g/g [LÖSER et RAY 1994A], womit bei Zugrundelegen der von MIETHE et al. verwendeten Biomassesummenformel ein in die Biomasse eingebauter C-Anteil von 37 % erhalten wird. Aus dem von ZWARG [1994] beim aeroben Dieselabbau mit einer Mischkultur ermittelten Wert von $Y_{X/KW} = 0,7$ g/g ergibt sich sogar ein eingebauter C-Anteil von 40 %. Die von MIETHE et al. getroffene Annahme, daß der in die Biomasse eingebaute C-Anteil 10 % beträgt, ist auch als Ursache für das Abweichen der von ihnen berechneten von den eigenen gemessenen C/N- und C/P-Relationen zu sehen.

Bei diesen Betrachtungen ist jedoch zu beachten, daß das Verhältnis zwischen dem assimilierten und dem dissimilierten Substrat-C auch eine Funktion der Zeit ist. Bei der Bestimmung von Ertragskoeffizienten quantifiziert man die gebildete Biomasse unmittelbar nach Erreichen der stationären Wachstumsphase. In Bodensanierungsversuchen erfolgt die C-Bilanzierung dagegen oft erst nach Wochen, wenn die anfangs gebildete Biomasse bereits selbst wieder zu einen großen Teil destruiert worden ist. Damit wird auch klar, warum KÄSTNER et al. [1995] beim aeroben n-Hexadekan-Abbau im Boden nach 86 Tagen kaum 2 % des Substrat-¹⁴C in der Biomasse wiederfanden.

KUNZ [1992] zitiert für 20°C geltende spezifische Wachstumsraten von *Nitrosomonas sp.* (Ammoniumoxidation) und *Nitrobacter sp.* (Nitritoxidation) und gibt eine Gleichung an, die den Temperatureinfluß auf die spezifische Wachstumsrate von Nitrifikanten beschreibt. Die damit berechneten spezifischen Wachstumsraten von $\mu(Nitrosomonas, 30^{\circ}C) = 0,045 \text{ h}^{-1}$ und $\mu(Nitrobacter, 30^{\circ}C) = 0,0185 \text{ h}^{-1}$ stimmen gut mit den experimentell bestimmten Werten überein.

3.3. Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen im Boden

In Untersuchungen zur biologischen Bodensanierung von mit Dieselkraftstoff artifiziell kontaminiertem Modellboden stagnierte der Kohlenwasserstoffabbau trotz beträchtlicher Restschadstoffgehalte von etwa 55 % (Abschnitt 3.1.3.). Dieselkraftstoff besteht aus einem Kohlenwasserstoffgemisch, das auch schwer abbaubare Komponenten wie polyaromatische Kohlenwasserstoffe, Zyklo- und stark verzweigte Isoalkane einschließt [STEIOF 1993]. Die mikrobiell schwer verwertbaren Bestandteile des Dieselkraftstoffs sind aber nicht allein für das Stagnieren des Abbaus verantwortlich, da auch in Versuchen mit Phenanthren-kontaminiertem Modellboden Restgehalte von mehr als 10 % beobachtet wurden (Tabelle 5). Weitere Versuche beschäftigten sich daher mit der Kinetik des Kohlenwasserstoffabbaus im Modellboden unter aeroben Bedingungen, um die Ursachen des beobachteten Stagnationsverhaltens aufzudecken.

3.3.1. Kinetik des Kohlenwasserstoffabbaus in einem Modellboden

Die im folgenden dargestellten Ergebnisse wurden in Untersuchungen zur biologischen Reinigung von artifiziell mit Kohlenwasserstoffen kontaminiertem Modellboden unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage gewonnen. Der Aufbau und die Funktionsweise der Anlage und die Versuchsdurchführung sind in Abschnitt 2.3. beschrieben

In Abbauversuchen mit n-Hexadekan bzw. Phenanthren kontaminiertem Boden wurde eine ähnliche Schadstoffabbaukinetik gefunden wie beim Dieselkraftstoff-belasteten Modellboden (Abbildung 20). Nach einer Phase geringer Aktivität war ein schneller Kohlenwasserstoffabbau zu verzeichnen, der sich jedoch schon nach 100 h Prozeßdauer deutlich abschwächte und nach weiteren 100 h fast völlig zum Erliegen kam, obwohl der Boden noch größere Schadstoffmengen enthielt.

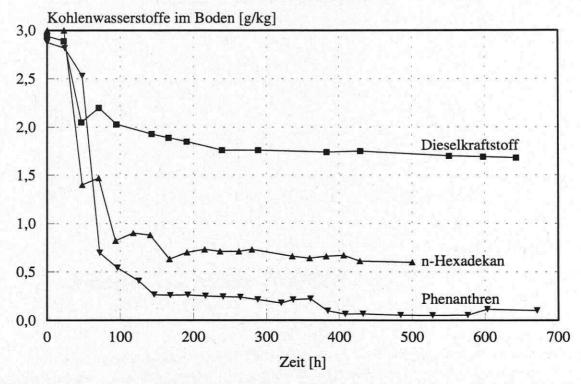


Abb.20: Kohlenwasserstoffabbau bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit n-Hexadekan, Dieselkraftstoff bzw. Phenanthren kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Die für das Stagnieren des Dieselabbaus angeführte Begründung, daß schwer abbaubare Komponenten des Diesels im Boden zurückbleiben, ist für den n-Hexadekan- bzw. Phenanthren-kontaminierten Boden keinesfalls zutreffend.

Obwohl es wenig wahrscheinlich war, daß die Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus durch den Mangel an einem anorganischen Nährstoff oder durch toxische Einflüsse irgendeiner Art verursacht worden war, sollte diese Möglichkeit auf experimentellem Wege ausgeschlossen werden. In einem Sanierungsversuch mit Phenanthren-kontaminiertem Modellboden wurde dem perkolierten Prozeßwasser deshalb in der Stagnationsphase als leicht verwertbares organisches Substrat Essigsäure zugesetzt. Die Essigsäure wurde schnell mikrobiell verwertet [LÖSER et al. 1996A, S.31]. Damit war klar, daß weder eine Limitation durch essentielle Nährstoffe noch Inhibierungseffekte für das Stagnieren des Phenanthrenabbaus verantwortlich waren.

Anschließend wurde am Beispiel von Phenanthren-kontamiertem Modellboden überprüft, welchen Einfluß die anfängliche Schadstoffbeladung auf das Abbauverhalten und den Restschadstoffgehalt hat. Annähernd unabhängig von der Beladung setzte der Kohlenwasserstoffabbau zur gleichen Zeit ein und begann nach 100 h Kultivierung in allen Böden zu stagnieren (Abbildung 21). Obwohl sich der Kohlenwasserstoffgehalt zu diesem Zeitpunkt bei den unterschiedlich stark kontaminierten Böden noch ziemlich deutlich voneinander unterschied, glichen sich die Restschadstoffgehalte mit weiter fortschreitender Sanierung allmählich einander an. Nach einer Behandlungsdauer von fast 700 h war der Restschadstoffgehalt in den drei Böden dann annähernd gleich (siehe Tabelle 9).

Das weist darauf hin, daß eine bestimmte, nur von der Kohlenwasserstoffart, nicht aber von der anfänglichen Beladung abhängige Schadstoffmenge so am Boden fixiert ist, daß sie nicht mehr für die Kohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen zugänglich ist. Dieses Phänomen wird mit dem Begriff der 'mangelnden Bioverfügbarkeit' der Schadstoffe zusammengefaßt.

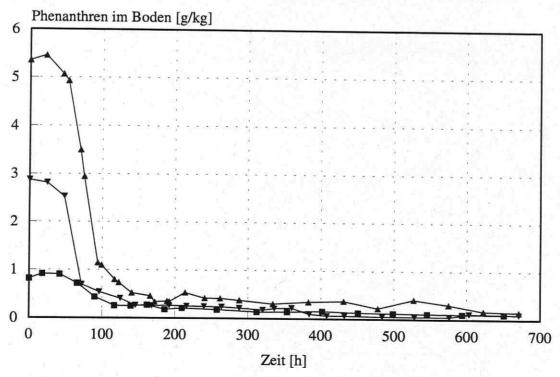
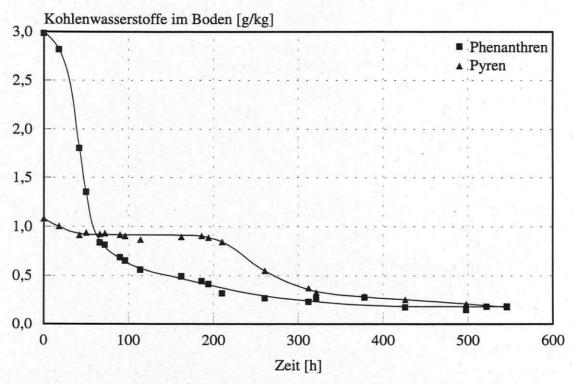


Abb.21: Kohlenwasserstoffabbau bei der biologischen Reinigung von unterschiedlich stark mit Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

In einem Sanierungsversuch mit artifiziell kontaminiertem Modellboden, der neben 3 g/kg Phenanthren auch 1 g/kg Pyren enthielt, zeigten die zwei Kohlenwasserstoffe ein deutlich unterschiedliches Abbauverhalten (Abbildung 22). Das Phenanthren wurde mit der gleichen Kinetik abgebaut wie im ausschließlich Phenanthren enthaltenden Boden. Der Pyrenabbau setzte dagegen erst nach der weitestgehenden Erschöpfung des bioverfügbaren Phenanthrens ein. Zum Versuchsende war der Restschadstoffgehalt beider Komponenten dann etwa gleichgroß.

Einen bevorzugten Abbau von Phenanthren gegenüber Pyren fanden in wäßriger Phase sowohl WIESEL et al. [1993] als auch TIEHM et FRITZSCHE [1995]. Einen mit steigendem Kondensationsgrad zunehmend langsameren Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) beobachteten auch MANN et al. [1996] bei der Behandlung real kontaminierter, feinkörniger Böden im Suspensionsreaktor.



<u>Abb.22:</u> Kohlenwasserstoffabbau bei der biologischen Reinigung von artifiziell mit Phenanthren als auch Pyren kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

In organikreichen und feinkörnigen Böden können Kohlenwasserstoffe an der organischen Matrix und an Tonmineralen festgelegt werden. PAK werden besonders stark an Huminstoffe gebunden, wobei das Spektrum der Wechselwirkungen von labilen Assoziationen wie Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophoben Wechselwirkungen, VAN-DER-WAALS schen Kräften und π-Elektronenaustauschkomplexen bis zu kovalenten Bindungen reicht [RICHNOW et MICHAELIS 1996]. Die matrixgebundenen Kohlenwasserstoffe sind damit einer Standardanalytik zumindest teilweise nicht mehr zugänglich, und es wird ein Schadstoffabbau vorgetäuscht, der überhaupt nicht stattgefunden hat [MAHRO et KÄSTNER 1993]. In engerem Sinne kann von einem Abbau aber nur gesprochen werden, wenn der Kohlenwasserstoff assimilativ in die Zellmasse eingebaut oder dissimilativ zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert wird (Mineralisierung).

Um den Verbleib des anfangs im Kohlenwasserstoff enthaltenen Kohlenstoffs in den oben dargestellten Abbauversuchen aufzuklären, wurde eine Kohlenstoffbilanz wie in Abschnitt 3.1.3. beschrieben aufgestellt. Die Bilanzen zeigen klar, daß die nicht mehr analytisch nachweisbaren Kohlenwasserstoffe tatsächlich zu einem großen Teil mineralisiert wurden (Abbildung 23). Der im Diagramm als 'C in Biomasse' bezeichnete Kohlenstoff wurde aber nicht direkt gemessen, sondern als Differenz aus dem C im Boden und im Kohlenwasserstoff berechnet. Damit könnten sich in der 'C in Biomasse'-Fraktion durchaus auch im Boden gebundene Rückstände (bound residues) verbergen.

Abbauversuche mit markierten Kohlenwasserstoffen können zur Unterscheidung zwischen Abbau im engeren Sinn und Festlegung an der Matrix auch keine befriedigende Lösung liefern, da im allgemeinen nur in CO₂, in extrahierbare Komponenten und in nicht extrahierbare Rückstände differenziert wird (z.B. [ESCHENBACH et al. 1995]). Welchen Anteil die gebildete Biomasse bzw. der immobilisierte Schadstoff an der nicht extrahierbaren Fraktion hat, bleibt dabei offen.

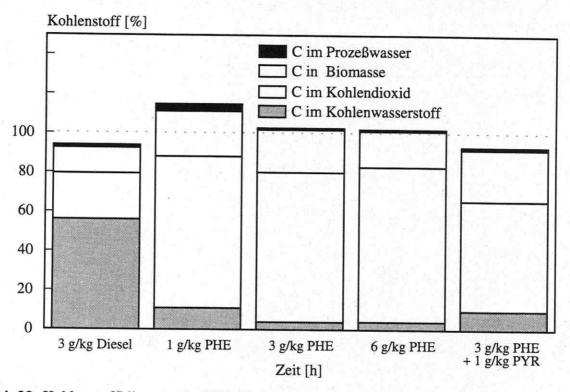


Abb.23: Kohlenstoffbilanz nach 600 h biologischer Reinigung artifiziell kontaminierter Modellböden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage (Abbauversuche siehe Abbildungen 20 bis 22)

In Tabelle 9 sind die bei Abbauversuchen in der Pilotversuchsanlage erzielten Ergebnisse nochmals zusammengefaßt. Der Abbau- und Mineralisierungsgrad wurde bereits mit den Gleichungen 5 und 6 in Abschnitt 3.1.3. definiert. Der 'CO₂-Ausbeute'-Koeffizient $Y_{\text{CO2_C/KW_C}}$, der dem Massenverhältnis aus dem Kohlenstoff im gebildeten Kohlendioxid bzw. im abgebauten Kohlenwasserstoff entspricht, macht deutlich, daß der Kohlenwasserstoffgehalt des Bodens primär durch die Mineralisierung und weniger durch Sorptionsprozesse abnahm.

$$Y_{\text{CO2-C/KW-C}}(t) = \frac{Mineralisierungsgrad}{Abbaugrad} = \frac{\Delta m_{\text{CO2}}(t) \cdot x_{\text{C/CO2}}}{[C_{\text{KW,B}}(t=0) - C_{\text{KW,B}}(t)] \cdot m_{\text{B}} \cdot x_{\text{C/KW}}}$$
(11)

<u>Tab.9:</u> Schadstoffabbaugrad, Mineralisierungsgrad, Restschadstoffgehalt und CO₂-Ausbeute nach 650 h biologischer Sanierung von artifiziell mit Kohlenwasserstoffen kontaminierten Modellböden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Kohlen- wasserstoff	Anfangs- beladung [mg/kg]	Abbau- grad [%]	Mineralisie- rungsgrad [%]	Restschadstoff -gehalt [mg/kg]	CO ₂ -Ausbeute Y _{CO2_C/KW_C} [g/g]
n-Hexadekan	3000	80,0 1)	- 2)	600 1)	- ²⁾
Dieselkraftst.	3000	44,0	25,4	680	0,577
Phenanthren	1000	89,5	79,8	105	0,892
Phenanthren	3000	96,5	77,3	105	0,801
Phenanthren	6000	97,3	80,3	160	0,825
Phenanthren + Pyren	3000 1000	93,8 ³⁾ 82,5 ³⁾	57,5 ³⁾	185 ³⁾ 175 ³⁾	0,632 3)

- 1) Werte nach 500 h Behandlung
- 2) keine Messung des gebildeten Kohlendioxids
- 3) Werte nach 550 h Behandlung

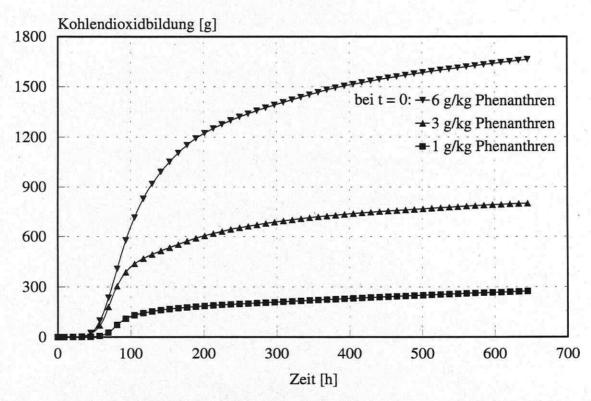


Abb.24: Kohlendioxidbildung bei der biologischen Reinigung von unterschiedlich stark mit Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Abbildung 24 zeigt den Zusammenhang zwischen anfänglichem Kohlenwasserstoffgehalt und der gebildeten Kohlendioxidmenge. Die Kohlendioxidproduktion erfolgte nicht wie mit einem konventionellen organischen Substrat in wäßriger Lösung, bei dem die Masse des gebildeten Kohlendioxids immer schneller ansteigt und dann rasch in ein Plateau übergeht.

Bei logarithmischer Auftragung der gebildeten Kohlendioxidmasse ist zu erkennen, daß die Phase des exponentiellen Wachstums der Kohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen nur von kurzer Dauer war (Abbildung 25). Bereits nach 50 bis 75 h war das exponentielle Wachstum beendet. Der Sauerstoffverbrauch wies die gleiche Kinetik wie die Kohlendioxidbildung auf. Aus den $m_{CO2}(t)$ - und $m_{O2}(t)$ -Daten der exponentiellen Phase berechnete spezifische Wachstumsraten

der Kohlenwasserstoffabbauer sind in Tabelle 10 zusammengefaßt. Mit Phenanthren betrug die mittlere spezifische Wachstumsrate $\mu = 0.14 \text{ h}^{-1}$. Vergleichbare Werte zitieren KEUTH *et* REHM [1991], TIEHM [1994] und VOLKERING [1996, S.26] ($\mu = 0.10...0.15 \text{ h}^{-1}$).

<u>Tab.10:</u> Aus dem Sauerstoffverbrauch und der Kohlendioxidbildung in der exponentiellen Phase berechnete spezifische Wachstumsraten der Kohlenwasserstoffe abbauenden Mikroorganismen (aerober Kohlenwasserstoffabbau im Perkolator; Modellboden: 30°C)

Kohlen- wasserstoff	Anfangs- beladung [mg/kg]	Dauer der expo- nentielle Phase [h]	Wachstumsrate μ aus $m_{O2}(t)$ $[h^{-1}]$	Wachstumsrate μ aus $m_{CO2}(t)$ $[h^{-1}]$
n-Hexadekan	3000	_1)	_1)	1)
Dieselkraftstoff	3000	50	0,21	0,21
Phenanthren	1000	75	0,10	0,10
Phenanthren	3000	50	0,13	0,13
Phenanthren	6000	50	0,20	0,17
Phenanthr.+Pyren	3000 + 1000	50	0,14	0,16

¹⁾ keine Messung des verbrauchten Sauerstoffs und des gebildeten Kohlendioxids

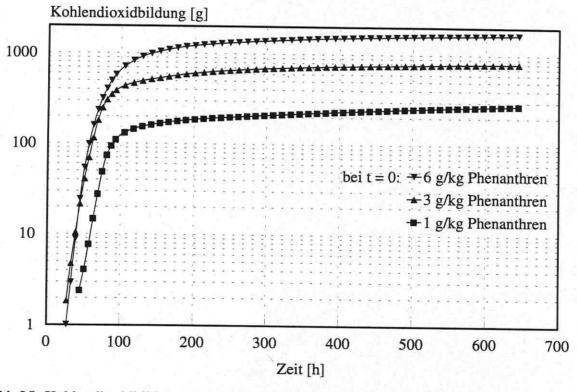


Abb.25: Kohlendioxidbildung bei der biologischen Reinigung von unterschiedlich stark mit Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage

Es ist offensichtlich, daß der Kohlenwasserstoffabbau, der Sauerstoffverbrauch und die Kohlendioxidbildung nicht nur von der Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen, sondern auch von Transportphänomenen bestimmt wurden. Der Einfluß des Schadstofftransports auf die Abbaukinetik ist daran zu erkennen, daß die exponentielle Phase vor dem Verbrauch des überwiegenden Teils der bioverfügbaren Kohlenwasserstoffe beendet war. Besonders auffällig war dies in dem Versuch mit 6 g/kg Phenanthren kontaminiertem Boden, bei dem die exponentielle Phase nach einer Prozeßdauer von 50 h endete, obwohl kaum 20 % des Phenanthrens umgesetzt waren.

Ein analoges Verhalten zeigen Mikroorganismen in submerser batch-Kultur, die ein gasförmiges Substrat wie z.B. Sauerstoff benötigen [BERGTER 1983, S.54]. Solange der Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen kleiner ist als der maximal mögliche Sauerstoffeintrag von der Gasphase in das wäßrige Medium, wachsen die Mikroorganismen exponentiell (es gilt $C_X(t) = C_X(t_0) \cdot \exp(\mu \cdot t)$ mit $\mu \neq f(t)$). Wenn sich die Mikroorganismen stark vermehrt haben, übersteigt der Sauerstoffbedarf den Maximaleintrag und die weitere Vermehrung wird vom spezifischen Sauerstoffeintrag bestimmt. Weil die Eintragsrate dann konstant ist, nimmt die Mikroorganismendichte nur noch linear zu (es gilt $\Delta C_X/\Delta t = Y_{X/O2} \cdot k_L a \cdot C_{O2,L}^*$) und das Wachstum wird durch den Sauerstofftransport limitiert.

Sauerstofflimitation als Ursache für den transportbestimmten Kohlenwasserstoffabbau im Boden kann mit großer Wahrscheinlichkleit ausgeschlossen werden, da der Sauerstoffgehalt der Gasphase im Boden stets größer als 50 % Luftsättigung war. Darüber hinaus war der Sauerstoffverbrauch bei Verlassen der exponentiellen Phase noch nicht maximal, sondern stieg mit fortschreitendem Schadstoffabbau weiter an.

Um dies zu verdeutlichen, wurde die in einem Abbauversuch im Gasstrom gemessene Sauerstoffzehrung ε_{O2} und der sich daraus ergebende akkumulative Sauerstoffverbrauch m_{O2} mit zwei verschiedenen Modellen verglichen (Abbildung 26).

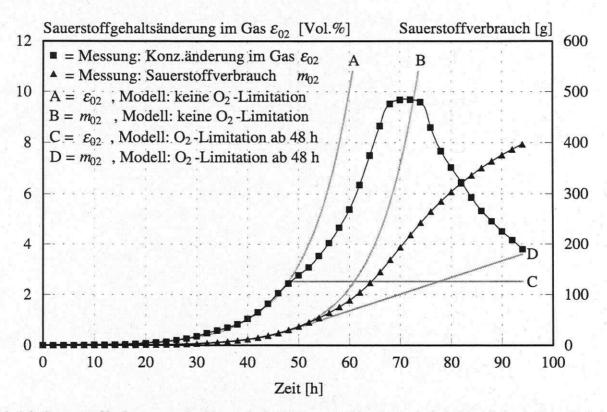


Abb.26: Sauerstoffzehrung und akkumulativer Sauerstoffverbrauch bei der biologischen Reinigung von mit 3 g/kg Phenanthren artifiziell kontaminiertem Modellboden unter aeroben Bedingungen in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage Vergleich zwischen gemessenen und mit zwei verschiedenen Modellen berechneten Werten

Die Kurven A und B basieren auf der Modellvorstellung eines permanent exponentiellen Zellwachstums ohne Limitation, während bei der Berechnung der Kurven C und D angenommen wurde, daß das exponentielle Wachstum nach einer bestimmten Zeit (im gezeigten Beispiel nach 48 h) auf Grund von Sauerstofflimitation in die lineare Wachstumsphase übergeht. Letztere ist dadurch gekennzeichnet, daß die Sauerstoffgehaltsänderung im Gas ε_{02} einen konstanten Wert

annimmt und die insgesamt verbrauchte Sauerstoffmasse nur noch linear ansteigt, weil mit Einsetzen der Sauerstofflimitation die maximale Sauerstofftransferrate erreicht ist.

Das gemessene Verhalten liegt aber zwischen den zwei berechneten Prozeßverläufen. Daraus kann geschlußfolgert werden, daß der Kohlenwasserstoffabbau ab ca. 50 h nicht mehr exponentiell sondern transportlimitiert ablief und daß der Sauerstoff als limitierende Komponente nicht in Betracht kommt. Damit bleibt als limitierender Faktor nur noch der Kohlenwasserstofftransport vom Boden zu den Mikroorganismen.

Einen zweiphasigen Kohlenwasserstoffabbau fanden auch BOUCHEZ et al. [1995] beim aeroben Phenanthrenabbau im Sapromat (mikrobielle Phenanthrenverwertung als Sauerstoffverbrauch quantifiziert). Der anfänglich exponentielle Abbau ging in einen transportbestimmten Abbau über. Die exponentielle Phase war beendet, als die Phenanthrenverbrauchssrate die maximale Transferrate erreichte. Mit einem mathematischen Modell wurden die experimentellen Befunde bestätigt.

Vergleichbare Ergebnisse erzielten VOLKERING et al. [1992, 1993] beim aeroben, bakteriellen Naphthalenabbau in wäßriger Phase; als die PAK-Konzentration im wäßrigen Medium praktisch auf Null abgefallen war, ging das exponentielle in lineares Wachstum über.

Die große Bedeutung des Stofftransports beim mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbau demonstrierte HARMS [1996A,B] in diversen experimentellen Aufbauten, die alle die räumliche Anordnung Naphthalen/Diffusionsbarriere/Bakterien aufwiesen. Die Zellvermehrung erfolgte zuerst exponentiell, wurde dann immer langsamer bis das gesamte transportierte Naphthalen ohne einen weiteren Biomassezuwachs im Erhaltungsstoffwechsel genutzt wurde.

Der Kohlenwasserstofftransport von den Bodenpartikeln zu den Mikroorganismen ist ein in mehreren Schritten verlaufender Prozeß (Desorption, Lösen, Diffusion, Konvektion, Aufnahme). Es gibt daher viele mögliche Ursachen für die mangelnde Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen im Boden.

3.3.2. Ursachen der mangelnden Bioverfügbarkeit im Modellboden

Die Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus ist eine bei der biologischen Bodensanierung häufig auftretende Erscheinung. Besonders bei PAK-haltigen, beispielsweise Teeröl-kontaminierten Böden ist der Restschadstoffgehalt meist ausgesprochen hoch [MAHRO et al. 1996]. Die Ursachen für den unvollständigen Schadstoffabbau sind vielfältig. MIETHE et al. [1996] geben für das Stagnieren des mikrobiellen Mineralölabbaus im Boden folgende Gründe an:

- ungünstige Zusammensetzung der autochthonen Biozönose
- nicht optimale physiologische Bedingungen
- toxische Einflüsse
- strukturbedingte Persistenz
- ungenügende Bioverfügbarkeit

Die in dieser Arbeit beschriebenen Grundlagenuntersuchungen zur Bodensanierung im Perkolator wurden unter idealisierten Bedingungen mit einem artifiziell kontaminierten Modellboden durchgeführt. Daher spielten die ersten drei genannten Ursachen bei den eigenen Untersuchungen keine Rolle. Der Kohlenwasserstoffabbau setzte rasch ein, die Temperatur betrug etwa 30°C und der pH-Wert im Boden gewöhnlich 6,5 bis 7, anorganische Nährstoffe waren stets in ausreichender Menge vorhanden und die Akkumulation toxischer Komponenten während der Sanierung konnte ausgeschlossen werden. Der vierte Punkt hatte nur für den Dieselkraftstoff-kontaminierten Boden Bedeutung. Damit ist die mangelnde Bioverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffe im Boden als die wesentliche Ursache für das Stagnieren des Schadstoffabbaus im untersuchten System anzusehen.

In Bezug auf die Bioverfügbarkeit unterscheiden MIETHE et al. [1996] zwischen substratbedingten und matrixbedingten Einflüssen und nennen im einzelnen:

substratbedingte Einflüsse:

- Wasserlöslichkeit
- Molekülgröße
- Diffusionsvermögen
- Viskosität

matrixbedingte Einflüsse:

- Adsorption an Bodenpartikel und Huminstoffe
- Poreneinschlüsse
- Schadstoffverteilung
- Mikroorganismenverteilung

Vergleich des Kohlenwasserstoffabbaus im Boden und in bodenfreier wäßriger Phase

Um zu klären, welcher dieser zwei Einflüsse im untersuchten Modellboden dominiert, wurde der Kohlenwasserstoffabbau im Boden mit dem Abbau in wäßriger Phase ohne Boden verglichen. Die substratbedingten Einflüsse wirken nicht nur im Boden, sondern auch in wäßriger Phase. Wenn sie für das Stagnieren des Abbaus entscheidend sein sollten, dann müßte auch in der wäßrigen Phase ein ähnlich großer Restschadstoffgehalt wie im Boden zurückbleiben.

Versuchsbedingungen

Die Untersuchungen zur Kinetik des Kohlenwasserstoffabbaus im artifiziell kontaminierten Modellboden in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden Pilotversuchsanlage wurden bereits in Abschnitt 3.3.1. ausführlich beschrieben.

Die Abbauversuche in wäßriger Phase ohne Boden erfolgten im Schüttelkolben. Im Vergleich zum Modellboden ist der Kohlenwasserstoff im Schüttelkolben inhomogen verteilt und schwimmt größtenteils auf der Flüssigkeitsoberfläche. Eine repräsentative Beprobung zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes ist damit nicht möglich. Deshalb wurden für jeden Abbauversuch soviele Schüttelkolben angesetzt wie Meßwerte bestimmt werden sollten. Zu jedem Beprobungszeitpunkt wurde dann jeweils der Inhalt eines Schüttelkolbens komplett aufgearbeitet, um den gesamten noch vorhandenen Kohlenwasserstoff analytisch zu erfassen.

Eine entsprechende Anzahl 500-ml-Erlenmeyerkolben mit Normschliff wurden mit PTFE-Schliffhülse und Glasschliffstopfen ausgestattet, jeweils mit 100 ml stark gepuffertem Mineral-salzmedium nach LÖSER et RAY [1994A] befüllt und jedem Kolben 100 mg Kohlenwasserstoff zugesetzt (n-Hexadekan und Diesel mit der Kolbenhubpipette; Phenanthren vor dem Einfüllen der wäßrigen Phase in 5 ml Dichlormethan gelöst auf den Kolbenboden aufgebracht). Beimpft wurde jeder Kolben mit 5 ml Bodeneluat (Medium und Bodeneluat siehe Abschnitt 2.1.).

Zur Kultivierung wurden die Kolben bei 30°C mit 200 min⁻¹ geschüttelt. Aller 24 h wurden die Kolben kräftig durchgeschüttelt, um an der Kolbenwand angelagerten Kohlenwasserstoff in die wäßrige Phase zu überführen und dann kurzzeitig geöffnet, um die Gasphase zu erneuern und so das Entstehen einer Sauerstofflimitation zu verhindern. Zur Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes wurde ein Kolben komplett extrahiert. Dieselkraftstoff wurde mit der DIN 38405-H18-Standardmethode analysiert. Im Fall von Phenanthren und n-Hexadekan wurden 50 ml Zyklohexan zum Kolbeninhalt gegeben und 10 min kräftig geschüttelt. Der organischen Phase wurde eine Probe entnommen und mit einem inneren Standard im Verhältnis 1:1 v/v versetzt (bei Phenanthren 1000 mg/l 9-Methylanthracen und bei n-Hexadekan 1000 mg/l n-Pentadekan jeweils in Zyklohexan gelöst) und die Mischung gaschromatographisch analysiert (GC-Analytik wie für Aceton/Zyklohexan-Bodenextrakte in Abschnitt 2.4. beschrieben).

Ergebnisse und Diskussion

Die Kinetik des Kohlenwasserstoffabbaus im Schüttelkolben ist in [LÖSER et al. 1997, S.57 ff.] detailliert dargestellt und soll im folgenden kurz zusammengefaßt werden. Nach 100 h war das n-Hexadekan praktisch vollständig umgesetzt und der Dieselabbau in vollem Gang, aber die Kulturen mit Phenanthren zeigten noch keine Anzeichen eines Abbaus. Dieses Verhalten könnte damit erklärt werden, daß das zur Beimpfung verwendete Eluat aus einem vornehmlich Aliphaten und kaum PAK enthaltenden Boden gewonnen wurde [LÖSER et al. 1995, S.22].

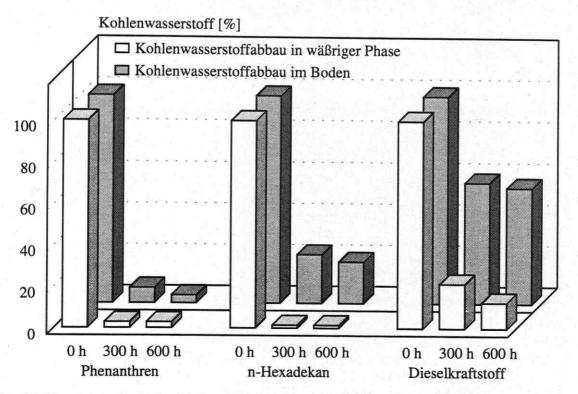


Abb.27: Vergleich des mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbaus in wäßriger Phase und im Boden für verschiedene Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit der Kultivierungsdauer Wäßrige Phase: Mineralsalzmedium mit 1000 mg/l Kohlenwasserstoff im Schüttelkolben Boden: Modellboden mit 3000 mg/kg Kohlenwasserstoff im Perkolator (Pilotmaßstab)

Die Reinsubstanzen n-Hexadekan und Phenanthren wurden nahezu vollständig umgesetzt; die kleine Restmenge wurde wahrscheinlich von oberhalb der wäßrigen Phase an der Kolbenwand angelagertem Kohlenwasserstoff verursacht. Der deutlich höhere Restgehalt beim Dieselkraftstoff (12 % nach 600 h Prozeßdauer) ist dagegen mit dem Gehalt an schwer abbaubaren Kohlenwasserstoffen wie Iso- und Zykloalkanen [STEIOF 1993] zu erklären. Dies machte auch die Dieselabbaukinetik deutlich; der anfänglich rasche Abbau stagnierte zunehmend und kam am Ende des Versuches praktisch zum Erliegen.

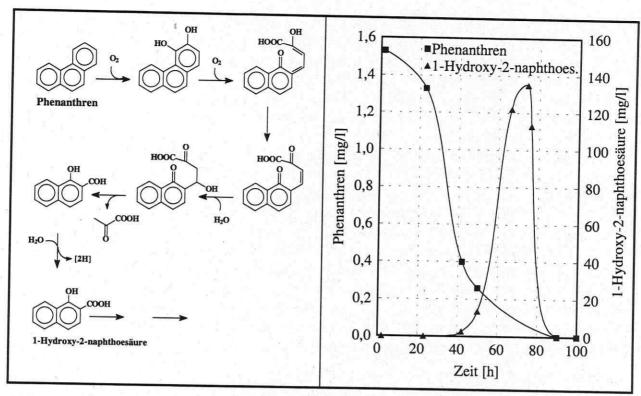
Der Vergleich des Kohlenwasserstoffabbaus in wäßriger Phase ohne Boden (Schüttelkolbenversuch) mit dem Abbau im Boden bei Prozeßwasserperkolation läßt klare Unterschiede erkennen (Abbildung 27). Zur Normierung wurden die analytisch bestimmten Kohlenwasserstoffgehalte stets in Prozent der Ausgangsmenge angegeben. Im bodenfreien System verlief der Abbau schneller und der Restschadstoffgehalt war geringer. Wenn man vom Phenanthren absieht, wurde in der wäßrigen Phase auch ein deutlich höherer Abbaugrad als im Boden erreicht. Aus der unterschiedlichen Abbaucharakteristik im wäßrigen Medium und im Boden wird klar, daß die mangelnde Bioverfügbarkeit von matrixbedingten Einflüssen herrührte.

Die eigenen Untersuchungen bestätigen die von MIETHE et al. [1996] beim biologischen Dieselkraftstoffabbau erzielten Ergebnisse, die nach einer Sanierungsdauer von 1000 h durchschnittliche Abbaugrade von 80 % in wäßriger Phase bzw. von 63 % im Boden ermittelten.

Im allgemeinen wird angenommen, daß der Feinkornanteil mit seiner großen spezifischen Oberfläche und organische Komponenten wie Huminstoffe für eine intensive Schadstoffbindung am Boden verantwortlich sind [MAHRO et KÄSTNER 1993]. Das Bindungsspektrum reicht von labilen Assoziationen bis zur Kovalenz [RICHNOW et MICHAELIS 1996]. Beispielsweise wurden Abbauprodukte des Anthracens als Ester an Huminstoffen fixiert [RICHNOW et al. 1996]. Bei der Behandlung feinkörniger, mit PAK real kontaminierter Böden im Suspensionsreaktor fanden MANN et al. [1996] eine Schadstoffanreicherung in den Fraktionen < 10 µm und > 200 µm, weil die Feinfraktion huminstoffreich war und die Grobfraktion viele Pflanzenreste enthielt. Nach KÄSTNER et al. [1995] nahm der Anteil der nicht extrahierbaren Rückstände stark zu, wenn einem ¹⁴C-Anthracen-beladenen Boden Kompost zugesetzt wurde. Wie in Versuchen mit dem Weißfäulepilz Phanerochaete chrysosporium gezeigt, können PAK nicht nur an Bodenkomponenten, sondern auch an mikrobieller Zellmasse sorbieren [BARCLAY et al. 1995].

Die in der biologischen Bodenreinigung an sich unerwünschte Kohlenwasserstoffadsorption an der Humusmatrix wird sogar als eine mögliche Sanierungsstrategie für PAK-kontaminierte Böden betrachtet [MAHRO et al. 1996]. Die gleiche Strategie verfolgten EICHENMÜLLER et al. [1996] in Untersuchungen zur PAK-Adsorption an Stoffe mit großer Oberfläche mit dem Ziel, diese Schadstoffe aus Abwässern zu entfernen.

Nach Mahro et Kästner [1993] werden beim mikrobiellen PAK-Abbau entstehende teiloxidierte Metabolite an Bodenkomponenten gebunden und deshalb seltener nachgewiesen als beim PAK-Abbau in wäßriger Phase. Im Gegensatz dazu wurden bei eigenen Abbauversuchen mit Phenanthren-kontaminiertem Modellboden teilweise beträchtliche Konzentrationen von 1-Hydroxy-2-naphthoesäure im perkolierten Prozeßwasser gemessen (Abbildung 28). 1-Hydroxy-2-naphthoesäure ist ein typisches Intermediat des aeroben mikrobiellen Phenanthren-abbaus [GUERIN et JONES 1988, BOLDRIN et al. 1993]. Erstaunlicherweise trat eine vermehrte Intermediatbildung erst auf, als sich die Konzentration des im perkolierten Prozeßwasser gelösten Phenanthrens stark verringerte. Die hohe Intermediatkonzentration im perkolierten Prozeßwasser weist darauf hin, daß gut wasserlösliche organische Verbindungen weniger an der Matrix gebunden werden als die hydrophoben Kohlenwasserstoffe.



A: Abbauweg nach GIBSON et SUBRAMANIAN [1984] und FRITSCHE [1998, S.78]

B: biologische Reinigung von artifiziell mit 1 g/kg Phenanthren kontaminiertem Modellboden in der Pilotversuchsanlage; im perkolierten Prozeßwasser am Feststoffreaktorausgang gemessene Werte

Entsprechend der experimentellen Befunde war der in den Sanierungsversuchen mit dem Modellboden beobachtete relativ hohe Restschadstoffgehalt auf eine mangelnde Bioverfügbarkeit durch matrixbedingte Effekte zurückzuführen. Das war zunächst nicht verständlich, da es sich bei dem Modellboden um einen fluvioglazialen, quarzreichen Sand handelte, der annähernd organikfrei war und nur vernachlässigbar geringe Mengen schluffig-toniger Bestandteile enthielt (Details siehe Abschnitt 2.1.). Andererseits werden Humusstoffe und der Feinkornanteil in Böden für die Schadstoffsorption verantwortlich gemacht. Die folgenden Untersuchungen sollen diesen Widerspruch klären helfen.

Thermodesorptionsspektren schadstoffbeladener Böden

Erhitzt man eine Bodenprobe, dann werden flüchtige Substanzen aus dem Boden an die Umgebung abgegeben. Bei den flüchtigen Komponenten handelt es sich entweder um original im Boden enthaltene Verbindungen oder um Zersetzungsprodukte. In Thermodesorptionsuntersuchungen wird die Bodenprobe kontrolliert erhitzt und die austretenden Stoffe zeitabhängig analysiert. Die Kopplung von Thermodesorption und Massenspektrometrie erlaubt es, die in Abhängigkeit der Probentemperatur pro Zeit desorbierte Menge einer bestimmten Substanz zu quantifizieren. Aus den so erhaltenen Thermodesorptionsspektren können Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen zwischen der Matrix und einem sorbierten Schadstoff gezogen werden.

Versuchsbedingungen

Die in den Untersuchungen verwendete Anlage bestand im wesentlichen aus einem Thermodesorber und einem Massenspektrometer und ist in [REMMLER et al. 1995] detailliert beschrieben. Als Matrix diente der Modellboden bzw. reiner Quarzsand (Fluka). Die Beladung der Matrizes mit Kohlenwasserstoffen erfolgte wie in Abschnitt 2.1. beschrieben. In der Thermodesorp-

tionskammer wurde eine definierte Probenmenge in einem Quarzröhrchen mit 2 mm Innendurchmesser von 30 auf 400°C mit einer Rate von 10 K/min aufgeheizt. Die von der Probe abgegebenen flüchtigen Substanzen wurden von einem Gasstrom aufgenommen (20 ml/min Helium bei 0,1 MPa) und dem Massenspektrometer kontinuierlich zugeführt. Der Probeneinlaß des Spektrometers war mit einem Molekulargewichtsseparator ausgestattet. Die vom Massenspektrometer detektierten Signale (n-Hexadekan bei m/z = 85 und Phenanthren bei m/z = 178) wurden aufgezeichnet. Die resultierenden Thermogramme (Temperatur-Signalintensitäts-Kurven) geben an, welche Menge der interessierenden Substanz bei einer bestimmten Temperatur aus der Probe desorbiert. Für die Durchführung der Thermodesorptionsmessungen danken wir Herrn DR. F.-D. KOPINKE (Ufz Leipzig-Halle).

Zum besseren Vergleich einzelner Spektren wurden die Thermogramme auf eine Einheitsfläche unter der Thermodesorptionskurve normiert. Die spezifische Signalintensität an der Ordinate entspricht somit dem Quotienten aus absolut gemessener Intensität und der insgesamt desorbierten Substanzmenge. Die zwei wesentlichen Charakteristika eines Thermospektrums sind die Temperatur bei maximaler Desorptionsintensität (Parameter ϑ_{max}) und das Temperaturintervall, in dem die Desorptionsintensität größer als die halbe maximale Intensität ist (Parameter $\Delta T_{1/2}$).

Ergebnisse und Diskussion

Reines Phenanthren ohne Boden, das als dünne Schicht im Inneren eines Quarzröhrchens aufgebracht war, verdampfte erwartungsgemäß bei niedriger Temperatur und ergab einen schlanken Signalpeak ($\vartheta_{\text{max}} = 85$ °C, $\Delta T_{1/2} = 22$ K). Das auf dem nichtporösen Quarzsand aufgebrachte Phenanthren verhielt sich sehr ähnlich wie die Reinsubstanz ohne Matrix ($\vartheta_{\text{max}} = 80$ °C, $\Delta T_{1/2} = 16$ K). Beide Spektren zeigten das für eine von Sorptionseffekten unbeeinflußte Verdampfung charakteristische Bild.

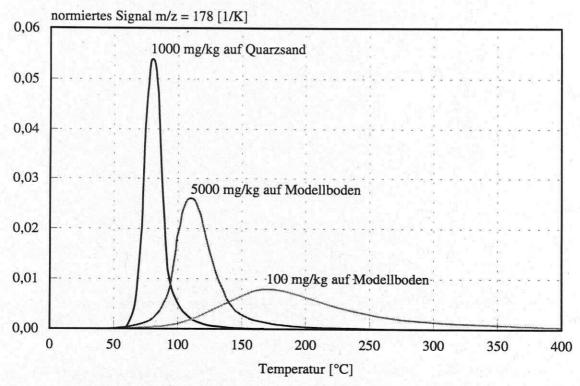


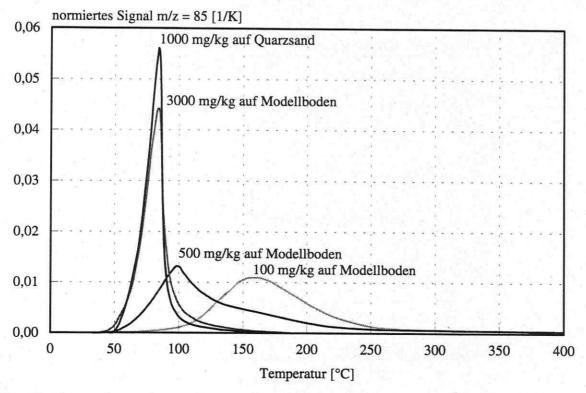
Abb.29: Thermodesorptionsspektren Phenanthren-dotierter Matrizes (Quarzsand bzw. Modell-boden)

Das auf dem Modellboden aufgebrachte Phenanthren zeigte ein anderes Verhalten (Abbildung 29). Die Signalmaxima waren unter dem Einfluß der Matrix zu wesentlich höheren Temperaturen verschoben, die Peaks waren viel breitgezogener und wiesen ein signifikantes Tailing auf. Bei geringerer Phenanthrenbeladung war dieses Verhalten stärker ausgeprägt (Tabelle 11).

Die aus den Thermodesorptionsdaten berechneten Phenanthrengehalte der Proben stimmten gut mit den realisierten Beladungen und mit den analytisch bestimmten Gehalten (Lösungsmittelextraktion und GC-Analytik) überein. Das bedeutet, daß das Phenanthren wieder vollständig aus dem Boden desorbierte, daß die Adsorption des Phenanthrens am Modellboden ein reversibler Prozeß ist und daß das Phenanthren demzufolge rein physikalisch am Modellboden gebunden wird.

Der aliphatische Kohlenwasserstoff n-Hexadekan zeigte ein dem Phenanthren ähnliches Desorptionsverhalten (Abbildung 30 und Daten in Tabelle 11). Die Ursache für die unterschiedliche Desorption des Phenanthrens und des n-Hexadekans aus dem hochdotierten Modellboden ist nicht bekannt.

Das Thermodesorptionsverhalten der Kohlenwasserstoffe im Modellboden ist durch einen einfachen Sorbatkonzentrationseffekt zu erklären. Ein Teil der Kohlenwasserstoffe ist ziemlich fest und ein Teil nur schwach gebunden. Letzterer diffundiert schon bei niedriger Temperatur aus der Probe und die fest gebundene Fraktion wird erst bei stärkerer Erwärmung abgegeben. Bei geringer Beladung ist der überwiegende Teil des Kohlenwasserstoffs fest an die Matrix gebunden und die Desorption findet erst bei einer entsprechend hohen Temperatur statt. Ist die Beladung dagegen groß, wird der vornehmlich schwach gebundene Kohlenwasserstoff bereits bei niedriger Temperatur desorbiert und der kleine stark gebundene Anteil verbirgt sich im Tailing des Thermogramms.



<u>Abb.30:</u> Thermodesorptionsspektren n-Hexadekan-dotierter Matrizes (Quarzsand bzw. Modell-boden)

<u>Tab.11:</u> Aus den Thermodesorptionsspektren bestimmte Parameter ϑ_{max} und $\Delta T_{1/2}$ (ϑ_{max} = Temperatur bei maximaler Desorptionsintensität; $\Delta T_{1/2}$ = Temperaturintervall, in dem die

Desorptionsintensität größer als die halbe maximale Intensität ist)

Schadstoff	Matrix	Beladung [mg/kg]	$artheta_{ extbf{max}}$ [°C]	$\Delta T_{1/2}$ [K]
Phenanthren	keine Matrix	1000000	85	22
Phenanthren	Quarzsand (Fluka)	1000	80	16
Phenanthren	Modellboden	5000	110	31
Phenanthren	sanierter Modellboden 1)	200	155	94
Phenanthren	Modellboden	100	170	102
n-Hexadekan	Quarzsand (Fluka)	1000	84	14
n-Hexadekan	Modellboden	3000	84	16
n-Hexadekan	Modellboden	500	99	47
n-Hexadekan	Modellboden	100	159	75

Modellboden nach 600 h biologischer Behandlung im Perkolator mit Reduzierung des Phenanthrengehaltes von anfänglich 6000 mg/kg auf etwa 200 mg/kg

In Sanierungsversuchen mit dem Modellboden wurde trotz beträchtlicher Restschadstoffgehalte ein Stagnieren des Kohlenwasserstoffabbaus beobachtet. Als Ursache wurde eine matrixbedingte mangelnde Bioverfügbarkeit der Schadstoffe erkannt. Die Kohlenwasserstoffe waren so am Boden gebunden, daß sie noch lösungsmittelextrahierbar aber nicht mehr für die Mikroorganismen zugänglich waren. Um zu klären, ob der im biologisch sanierten Modellboden noch vorhandene Kohlenwasserstoff in gleicher Weise am Boden gebunden war wie der Kohlenwasserstoff am frisch beladenen Boden, wurde das Thermodesorptionssektrum eines mit 6000 mg/kg Phenanthren artifiziell kontaminierten und anschließend im Perkolator sanierten Bodens (Restgehalt etwa 200 mg/kg) mit den zuvor angefertigten Thermogrammen der Abbildung 29 verglichen.

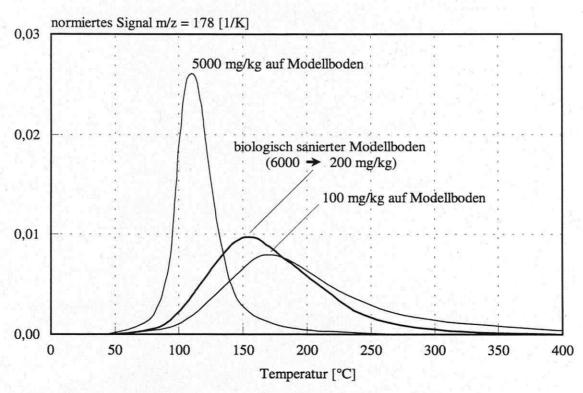


Abb.31: Thermodesorptionsspektren von verschieden stark mit Phenanthren dotiertem bzw. biologisch behandeltem Modellboden (Sanierung von 6000 mg/kg Phenanthren enthaltendem Modellboden im Perkolator; Restkohlenwasserstoffgehalt 200 mg/kg)

Die Thermogramme des biologisch behandelten und des schwach dotierten Bodens sind ähnlich (Abbildung 31). Es gibt keine Hinweise darauf, daß neben der rein physikalischen Kohlenwasserstoff-Matrix-Wechselwirkung noch andere Interaktionen eine Rolle spielen (z.B. Sorption des Restschadstoffs an der gebildeten Biomasse).

Mit den Thermodesorptionsexperimenten konnte zwar gezeigt werden, daß physikalische Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Modellboden existieren, die für den unvollständigen Schadstoffabbau verantwortlich sind. Ungeklärt blieb aber, auf welcher Basis die Kohlenwasserstoffe am Boden sorbieren, da der Boden weder relevante Mengen schluffigtoniger Komponenten noch erwähnenswerte Mengen organischer Verbindungen enthielt (Masseanteil der Fraktion $d < 100~\mu m$ praktisch Null und C-Gehalt < 100~mg/kg), die für gewöhnlich als Ursache der Schadstoffsorption an der Bodenmatrix angesehen werden.

Makroskopische und mikroskopische Oberfläche des Modellbodens

Um den Widerspruch zwischen der relativ starken Schadstoffsorption und den scheinbar fehlenden Bindungsstellen am Boden zu klären, wurden die makroskopische und mikroskopische spezifische Oberfläche des Modellbodens bestimmt und miteinander verglichen.

Unter der makroskopischen Oberfläche soll die sichtbare Oberfläche der Bodenpartikel unter Zugrundelegung einer definierten Partikelgeometrie verstanden werden, wobei ignoriert wird, daß die Bodenteilchen von Poren bedeckt oder Rissen durchsetzt sein könnten, die die Oberfläche vergrößern.

Zur Bestimmung der makroskopischen Oberfläche wurde zunächst eine Korngrößenanalyse des Modellbodens (Sand aus Flußschotterablagerungen der frühsaaleglazialen Mulde) mittels Siebung vorgenommen. Der Modellboden enthielt praktisch keine Teilchen mit $d < 100~\mu m$ (Abbildung 32).

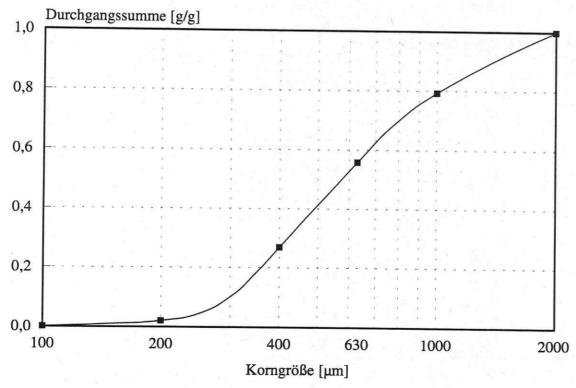


Abb.32: Durchgangssumme des in den Laborversuchen verwendeten Modellbodens

Die mittlere, spezifische Bodenoberfläche ist ein gewichteter Durchschnittswert der spezifischen Oberflächen der einzelnen Fraktionen und ergibt sich aus $a_B = \sum x_i \cdot a_i$. Die relative Häufigkeit der einzelnen Fraktionen x_i ist jeweils der Quotient aus der Masse der Partikel der betrachteten Fraktion i und der Gesamtmasse der untersuchten Bodenprobe $x_i = m_i/m_B$. Entsprechend einer visuellen Beurteilung bestand der Modellboden vor allem aus kugelig abgerollten Mineralkörnern. Im Falle kugelförmiger Partikel gilt nach BOCKARDT et al. [1992, S.52] für die massebezogene, spezifische Oberfläche einer Fraktion $a_i = 6/(d_i \cdot \rho_B)$, wobei d_i der mittlere Partikeldurchmesser der betrachteten Fraktion und ρ_B die Dichte der Bodenpartikel ist. Die Berechnung mit den aus der Siebanalyse erhaltenen x_i - und d_i -Daten und einer Dichte von $\rho_B = 2,64$ g/cm³ ergab:

 $a_{\rm B}$ (makroskopisch) = 4,67 m²/kg

Auf Grund der kleinen makroskopischen Oberfläche des Modellbodens erschien es zunächst wenig überzeugend, daß für die hohen Restschadstoffgehalte Sorptionseffekte verantwortlich sein sollten. Wie bereits angedeutet, können die Bodenpartikel von Poren und Rissen durchsetzt sein, die die Oberfläche auf mikroskopischer Ebene stark erhöhen. Je stärker ein Partikel mikroskopisch strukturiert ist, um so größer ist seine Gesamtoberfläche. Da sich Sorptionsprozesse vor allem auf molekularer Ebene abspielen, haben die Oberfläche vergrößernde Strukturen bedeutenden Einfluß auf die Wechelwirkungen zwischen Schadstoff und Bodenpartikeln. Je höher die Bindungsaffinität zwischen Schadstoff und Boden und je größer die mikroskopische spezifische Oberfläche des Bodens ist, um so intensiver werden die Schadstoffe gebunden.

Die mikroskopische Oberfläche wurde mit der auf Brunauer, Emmett und Teller zurückgehenden BET-Methode ermittelt. Diese Oberflächenmessung basiert auf der Bestimmung der Stickstoffmenge, die an der Sorbensoberfläche bei einem bestimmten Druck bindet. Die Messungen wurden mit dem Gerät Gemini 2360 V4.01 (Micromeritics; 3 g Probe; Sättigungsdurck 0,1 MPa; Pumpdauer 1 min) durchgeführt. Für die Durchführung der Messungen danken wir Herrn Dr. F.-D. KOPINKE (Ufz Leipzig-Halle).

Die Messung lieferte das spezifische massenbezogene innere Porenvolumen und die spezifische Oberfläche des Modellbodens. Mittels der Partikeldichte wurde das Porenvolumen in einen Volumenanteil des inneren Porenraumes umgerechnet:

inneres spezifisches Porenvolumen = 2,0 ml/kg

Volumenanteil des Porenraumes = 0,0053 l/l

 $a_{\rm B}$ (mikroskopisch) = 563 m²/kg

Damit war die mikroskopische Oberfläche 120-mal so groß wie die makroskopische Oberfläche. Die innere Oberfläche der Poren spielte für die Gesamtoberfläche des Modellbodens die entscheidende Rolle und die sichtbare makroskopische Oberfläche der einzelnen Sandkörner war im Vergleich dazu praktisch vernachlässigbar.

Durch die Mikroporosität des Modellbodens ist die Oberfläche, an der Schadstoffe binden können, stark vergrößert. Die aktive Oberfläche des Modellbodens entspricht der Oberfläche eines nichtporösen Bodens mit einem mittleren Partikeldurchmesser von 4 µm, eine gleiche Partikeldichte vorausgesetzt (Berechnungsgrundlagen in [LÖSER et al. 1995, S.11]). Daher verhält sich der Modellboden bezüglich seiner Sorptionseigenschaften nicht wie Sand, sondern eher wie ein Feinschluff (Feinschluff: 2...6,3 µm [SCHACHTSCHABEL et al. 1992, S.22]). Damit werden die unerwartet starken Wechselwirkungen zwischen den Kohlenwasserstoffen und dem Modellboden verständlich.

Zur Bewertung der in Abbauversuchen gemessenen Restschadstoffgehalte wurde die bei einer angenommenen einlagigen Oberflächenbedeckung am Modellboden fixierte Kohlenwasserstoffmasse berechnet. Zunächst wurde der Platzbedarf eines einzelnen Kohlenwasserstoffmoleküls bei planarer Orientierung auf der Basis von C-C- und C-H-Bindungslängen und dem VAN-DER-WALES-Radius der H-Atome berechnet (l(C-H) = 1,1 Å; l(C-C, Aromat) = 1,4 Å; l(C-C, Aliphat) = 1,54 Å; r(H) = 0,6 Å [Lide 1994, S.9-1 ff.]). Die pro Masse Boden bindende Molekülzahl wurde aus der spezifischen mikroskopischen Oberfläche für den Fall der höchstmöglichen Pakkungsdichte des Sorbates berechnet. Mittels der Loschmidt schen Konstante (6,023·10²³ mol⁻¹) und der molaren Masse der Sorbate wurde in die pro Sorbensmasse gebundene Kohlenwasserstoffmasse umgerechnet.

<u>Tab.12:</u> Spezifischen Sorbatmasse bei monomolekularer Bedeckung des Modellbodens mit verschiedenen Kohlenwasserstoffen (Berechnungsgrundlagen siehe Text) und gemessene Restschadstoffgehalte bei der biologischen Sanierung artifiziell kontaminierter Böden

Parameter		n-Hexadekan	Phenanthren	Pyren
Fläche eines Sorbatmoleküls	$[m^2]$	$8,2\cdot 10^{-19}$	6,3·10 ⁻¹⁹	6,8·10 ⁻¹⁹
Sorbatmoleküle am Sorbens 1)	[kg ⁻¹]	$6,9\cdot10^{20}$	8,9·10 ²⁰	8,2·10 ²⁰
Mole Sorbat am Sorbens	[mol/kg]	0,00114	0,00148	0,00136
Masse Sorbat am Sorbens	[mg/kg]	259	265	276
Restschadstoffgehalt beim Abbau		600	105185	175

1) bei planarer Orientierung und optimaler Anordnung der Moleküle an der Oberfläche

2) Meßdaten aus Abschnitt 3.3.1.

Die für den Fall monomolekularer Bedeckung und planarer Molekülausrichtung berechneten Kohlenwasserstoffkonzentrationen im Boden sind fast unabhängig von der Kohlenwasserstoffart, weil die verschiedenen Moleküle zwar unterschiedlich groß sind, bei planarer Orientierung aber eine etwa gleich große Schichtdicke aufweisen.

Neben den berechneten Daten enthält Tabelle 12 auch die in Sanierungversuchen gemessenen Restschadstoffgehalte (Details zu den Versuchen in Abschnitt 3.3.1.). Die berechneten und gemessenen Daten stimmen nur größenordnungsmäßig überein. Die Abweichungen können damit erklärt werden, daß die angenommene planare Orientierung und optimale Anordnung der Schadstoffmoleküle nicht der Realität entspricht. Außerdem ist zu vermuten, daß die Bodenporen keine einheitliche Größe besitzen, sondern daß eine Porenradienverteilung existiert. Da die Bindungsstärke zwischen Schadstoff und Partikeloberfläche von der Porengröße abhängt, ist es eine relativ grobe Vereinfachung, den Schadstoff nur in eine schwach und eine stark gebundene Fraktion zu unterteilen.

3.4. Erhöhung der Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen im Boden durch Tenside

3.4.1. Grundlagen des Tensideinsatzes

Bei der biologischen Behandlung Kohlenwasserstoff-kontaminierter Modellböden wurde wiederholt beobachtet, daß der Schadstoffabbau anfangs schnell vorankam, dann aber plötzlich ohne ersichtlichen Grund stagnierte (Abschnitt 3.3.1.). Das Problem des Restschadstoffgehaltes trat nicht nur beim schwer abbaubare Komponenten enthaltenden Dieselkraftstoff, sondern auch mit an sich mikrobiell relativ leicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen wie n-Hexadekan und Phenanthren auf. Als Ursache der Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus wurde im untersuchten Modellsystem eine matrixbedingte, mangelnde Bioverfügbarkeit der Schadstoffe erkannt. Bei dem Modellboden handelte es sich um einen fluvioglazialen Sand, der kaum schluffig-tonige und organische Komponenten enthielt, der aber mikroporös war und daher eine große spezifische Oberfläche besaß, die zur Sorption der Kohlenwasserstoffe am Boden führte (Abschnitt 3.3.2.). Ziel weiterer Untersuchungen war es, die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe in biologisch bereits vorbehandelten Böden durch Tenside zu erhöhen, die dem perkolierten Prozeßwasser während des biologischen Abbauprozesses zugesetzt werden sollten.

Einen allgemeinen Überblick zum Wirkprinzip von Tensiden geben beispielsweise PFÜLLER [1986], DÖRFLER [1994] und VOLKERING [1996, S.92 ff.]. Tenside sind oberflächenaktive Substanzen, die stets aus einem hydrophilen und einem hydrophoben Molekülteil aufgebaut sind. In wäßriger Lösung richten sich Tensidmoleküle an Phasengrenzflächen räumlich aus (der hydrophile Molekülabschnitt ragt in die wäßrige Phase und der hydrophobe Teil z.B. in die Gasphase) und erniedrigen die Oberflächenspannung der Lösung. Ist die Tensidkonzentration in der Lösung so hoch, daß die Grenzflächen mit Tensidmolekülen gesättigt sind, beginnen sich in der wäßrigen Phase Tensidassoziate, die sogenannten Mizellen zu bilden. Die Moleküle arrangieren sich zu kugelförmigen Gebilden, wobei der hydrophobe Teil zum Zentrum der Mizelle ausgerichtet ist und der hydrophobe Substanzen wie Kohlenwasserstoffe aufnehmen, womit sich deren Löslichkeit in der wäßrigen Phase scheinbar erhöht.

In feststofffreier, wäßriger Phase bewirken Tenside im allgemeinen eine Beschleunigung des mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbaus, wenn von den Tensiden keine toxische Wirkung für die Mikroorganismen ausgeht und der Kohlenwasserstoffgehalt des Systems höher ist als die Wasserlöslichkeit [KÖHLER et al. 1990; SCOTT et MILLER 1993; TIEHM 1994; TIEHM et FRITZSCHE 1995; BREURE et al. 1995, 1996; GRIMBERG et al. 1996]. Ist die Kohlenwasserstoffkonzentration in der wäßrigen Phase geringer als die Wasserlöslichkeit, dann verschlechtern Tenside die Bioverfügbarkeit, weil die wäßrige Lösung und die Mizellen um den Kohlenwasserstoff konkurrieren [GUHA et JAFFÉ 1996A,B].

Die Ergebnisse aus Untersuchungen zur Wirksamkeit von Tensiden in Systemen mit Boden sind dagegen widersprüchlich. So fanden CZESCHKA et al. [1995] beim Zusatz synthetischer Tenside keine signifikante Reduzierung des Kohlenwasserstoffgehaltes im Boden. TIEHM et al. [1995] beobachteten nur dann eine Verbesserung des PAK-Abbaus, wenn das Tensid mikrobiell schwer abbaubar war. SPRENGER et al. [1994] erreichten durch die Tensidzugabe nur eine geringe PAK-Solubilisierung, stellten aber positive Effekte der Tensidgaben auf den nachfolgenden mikrobiellen PAK-Abbau fest. THIBAULT et al. [1996] erreichten nur mit einem Teil der untersuchten Tenside eine Beschleunigung des Pyrenabbaus in einem real kontaminierten Boden, und im wassergesättigten Boden wurde der Pyrenabbau durch einige Tenside sogar deutlich gehemmt. Tenside werden auch bei der abiotischen, rein physikalischen Bodenreinigung in Bodenwaschanlagen eingesetzt. GANESHALINGAM et al. [1994] untersuchten den Einfluß der Konzentration

verschiedener Tenside auf das Auswaschverhalten eines PAK-Boden-Modellsystems und beobachteten unter bestimmten Bedingungen eine verstärkte Mobilisierung der Kohlenwasserstoffe. Bei der Behandlung des Feinkornanteiles MKW-belasteter Böden durch Waschen fanden SOBISCH et al. [1995] nur bei hoher Tensiddosierung positive Effekte. Laha et al. [1995] und VOLKERING [1996, S.104 ff.] fassen die Ergebnisse bisheriger Untersuchungen zur Wirksamkeit von Tensiden beim Kohlenwasserstoffabbau im Boden zusammen; die beobachteten Effekte reichten von einer Verbesserung des Abbaus bis zur Inhibierung.

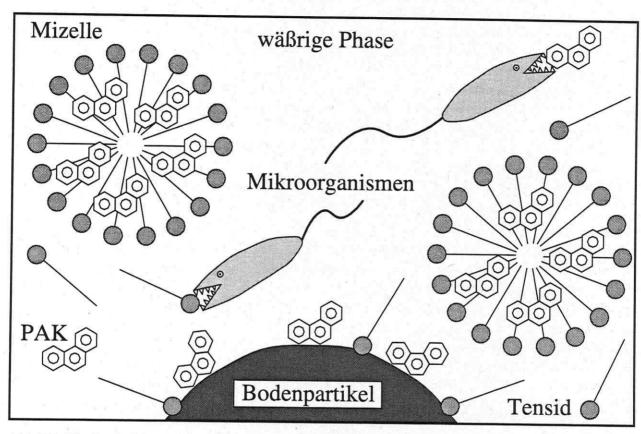


Abb.33: Wechselwirkungen zwischen dem Tensid, dem Kohlenwasserstoff (am Beispiel von Phenanthren) und den Mikroorganismen im Boden bei Prozeßwasserperkolation

Die sehr unterschiedlichen Wirkungen der Tenside im Boden können auf die vielfältigen Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten des Systems zurückgeführt werden (Abbildung 33). Zunächst existieren im Boden vier Phasen: die Bodenpartikel, das Porenwasser, die Bodenluft und der Kohlenwasserstoff. Auf Grund ihrer geringen Wasserlöslichkeit haften die Kohlenwasserstoffe hauptsächlich an den Bodenpartikeln (von einzelnen Molekülen bis zu größeren Aggregaten wie Tropfen und Klumpen). Da Mikroorganismen Kohlenwasserstoffe gewöhnlich nur aus der wäßrigen Phase aufnehmen, müssen diese zunächst in Lösung gehen.

Dem Bodenwasser zugesetztes Tensid existiert als gelöstes Einzelmolekül, sorbiert an den Bodenpartikeln und bildet Mizellen, wenn die Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase einen kritischen Wert übersteigt. Im hydrophoben Zentrum der Mizellen werden Kohlenwasserstoffe eingelagert, wodurch sich deren Löslichkeit im Wasser scheinbar erhöht. Aber nicht nur die Kohlenwasserstoffe, sondern auch die Tenside unterliegen einem mikrobiellen Abbau.

So verschieden einzelne Boden-Kohlenwasserstoff-Tensid-Systeme sind, so unterschiedlich sind auch die aufgezählten Wechselwirkungen und so vielfältig sind dann die von den Tensiden im Boden ausgehenden Effekte. Damit wird verständlich, weshalb der Tensideinsatz bei der Bodensanierung zu so unterschiedlichen Resultaten führen kann.

3.4.2. Physikochemische und biologische Charakterisierung ausgewählter Tenside

Da ein gezielter Tensideinsatz in der Bodensanierung umfangreiche Kenntnisse zu den physikochemischen Eigenschaften der Tenside und zu ihrem biologischen Abbauverhalten erfordert, wurden entsprechende Untersuchungen an ausgewählten handelsüblichen Tensiden durchgeführt, die für die geplanten Bodenreinigungsversuche als geeignet erschienen.

Präwozell F1214/5 N (Buna GmbH) durchschnittlich 5-fach ethoxyliertes n-C₁₂- und n-C₁₄-Alkanol-Gemisch

Präwozell F1214/7 N (Buna GmbH) durchschnittlich 7-fach ethoxyliertes n-C₁₂- und n-C₁₄-Alkanol-Gemisch

Sapogenat T-300 (Hoechst AG) durchschnittlich 30-fach ethoxyliertes 2,4,6-Tributylphenol

Abb.34: Struktur der für die Tensidapplikationsversuche ausgewählten nichtionischen Tenside

Die Struktur der ausgewählten Tenside ist in Abbildung 34 in vereinfachter Form dargestellt. Die angegebene Zahl miteinander kondensierter Ethoxyeinheiten der hydrophilen Polyethoxylat-Ketten stellen Durchschnittswerte dar. Die Polyethoxylat-Komponente wird durch Kondensation einzelner Ethylenoxid-Monomere gewonnen und besteht daher aus einem Gemisch von Polyethoxylaten unterschiedlicher Kettenlänge [Buna Gmbh 1995]. In den Präwozell-Tensiden sind die Polyethoxylat-Ketten mit einem n-Alkanol-Gemisch verethert, das zu etwa gleichen Teilen aus Dodecanol und Tetradecanol besteht (n-C₁₂- bzw. n-C₁₄-Alkanol) [Buna Gmbh 1995].

Die Methodik der im folgenden dargestellten Untersuchungen ist in [BRADLER 1996] und [LÖSER et al. 1996B] detailliert beschrieben. Die physikochemischen Untersuchungen wurden stets mit 2-fach konzentriertem Standardmineralsalzmedium durchgeführt.

Die Oberflächenspannung wäßriger Tensidlösungen

Die Oberflächenspannung der wäßrigen Tensidlösungen σ wurde mit dem Tropfentensiometer TVT1 (Lauda) bei einer Temperatur von 30°C gemessen. Mit steigender Tensidkonzentration nahm die Oberflächenspannung der wäßrigen Lösung bis auf den Minimalwert σ_{min} stetig ab (Abbildung 35).

Erreicht die Oberflächenspannung das Minimum, setzt Mizellbildung ein. Die Tensidkonzentration der Lösung, bei der die Mizellbildung beginnt, wird als kritische Mizellbildungskonzentration *CMC* bezeichnet. Der *CMC* kommt eine große praktische Bedeutung zu, weil die Erhöhung der Kohlenwasserstofflöslichkeit in der wäßrigen Phase an Mizellen gebunden ist [EDWARDS et al. 1991].

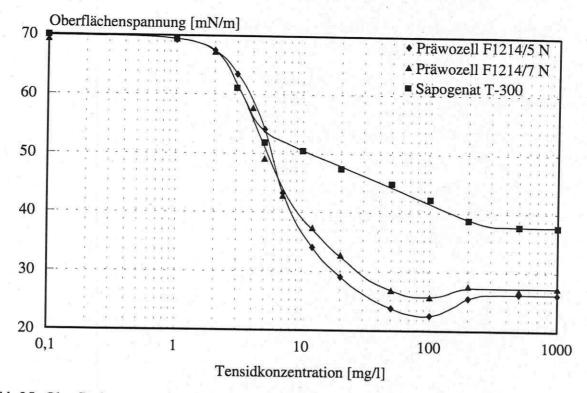


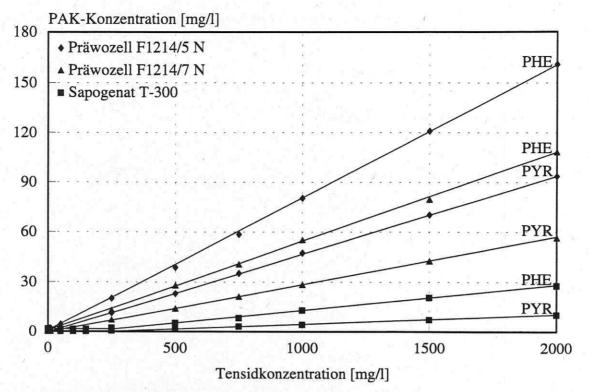
Abb.35: Oberflächenspannung wäßriger Tensidlösungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (Tenside in 2-fach konzentriertem Standardmedium; Messung bei 30°C)

Die Solubilisierungskapazität wäßriger Tensidlösungen für Kohlenwasserstoffe

Das Lösevermögen wäßriger Tensidlösungen für Kohlenwasserstoffe (Solubilisierungskapazität) wurde mit den ausgewählten Tensiden am Beispiel von Phenanthren und Pyren untersucht. Dazu wurden Tensidlösungen unterschiedlicher Tensidkonzentration mit einer größeren Menge des entsprechenden Kohlenwasserstoffs versetzt, das Gemisch 20 h bei 30°C mit 200 min⁻¹ geschüttelt und die Kohlenwasserstoffkonzentration der wäßrigen Phase photometrisch vermessen. War die Tensidkonzentration kleiner als die kritische Mizellbildungskonzentration CMC, dann stimmte der Kohlenwasserstoffgehalt mit der Wasserlöslichkeit überein. Nach eigenen Messungen betrug die Wasserlöslichkeit C_{KW,L}*(Wasser) bei 30°C 1,61 mg/l Phenanthren und 0,14 mg/l Pyren. In der Literatur zitierte Löslichkeiten differieren stark voneinander [MAY et WASIK 1978]. SIMS et OVERCASH [1983] fanden z.B. bei 30°C 1,29 mg/l Phenanthren und 0,135 mg/l Pyren. Oberhalb der CMC stieg die Löslichkeit der PAK linear mit der Tensidkonzentration an. Das ist damit zu erklären, daß die Konzentration des als Monome vorliegenden Tensids die CMC nicht überschreitet und das gesamte, darüber hinaus in der Lösung enthaltene Tensid Mizellen bildet. Da die Mizellen eine definierte Aufnahmefähigkeit für den jeweiligen Kohlenwasserstoff besitzen, steigt die Kohlenwasserstofflöslichkeit folglich linear mit der Mizellkonzentration. Nach Gleichgewichtseinstellung gelten folgende Beziehungen:

$$C_{KW,L}^*(Tensidl\ddot{o}sung) = C_{KW,L}^*(Wasser)$$
 bei $C_{T,L} \leq CMC$ (12)
$$C_{KW,L}^*(Tensidl\ddot{o}sung) = C_{KW,L}^*(Wasser) + Y_{KW/T}(C_{T,L} - CMC)$$
 bei $C_{T,L} > CMC$

Der Parameter $Y_{\text{KW/T}}$ entspricht dem Anstieg des $C_{\text{T,L}}$ - $C_{\text{KW,L}}$ -Graphen oberhalb der CMC und gibt an, in welchem Maße sich die Kohlenwasserstofflöslichkeit mit der Vergrößerung der Tensidkonzentration erhöht. Wie Abbildung 36 zeigt, wird $Y_{\text{KW/T}}$ sowohl von der Tensidart als auch vom Kohlenwasserstoff bestimmt. Das in Wasser besser lösliche Phenanthren wird auch in etwa doppelt so großer Menge von den Mizellen aufgenommen als das Pyren.



<u>Abb.36</u>: Phenanthren- und Pyrenlöslichkeit in wäßrigen Tensidlösungen in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (Tenside in 2-fach konzentriertem Standardmedium, 30°C, PHE = Phenanthren, PYR = Pyren)

Die Tensidsorption am Boden

Die Sorption der Tenside an Bodenpartikeln ist von großer praktischer Bedeutung, weil sich die für die Mizellbildung verfügbare Tensidmenge durch die Sorption verringert und sich somit auch die Solubilisierungskapazität der wäßrigen Phase für Kohlenwasserstoffe verkleinert [LIU et al. 1992; BREURE et al. 1995].

In den Sorptionsversuchen wurden jeweils 100 g Modellboden mit 100 ml Tensidlösung definierter Tensidkonzentration versetzt, dann wurde 2 h bei 30°C mit 10 min⁻¹ auf dem Überkopfschüttler gemischt und anschließend der in der wäßrigen Phase verbliebene Tensidgehalt analysiert. Die am Boden sorbierte Tensidmenge ergab sich aus der Tensidkonzentrationsänderung in der wäßrigen Phase, der Bodenmasse und aus dem Flüssigkeitsvolumen:

$$C_{T,B}(t_{\infty}) = \left(C_{T,L}(t_{0}) - C_{T,L}(t_{\infty})\right) \cdot \frac{V_{L}}{m_{B}}$$
(13)

Aus der graphischen Darstellung der Adsorptionsisothermen geht hervor, daß im Bereich kleiner Tensidkonzentrationen in der wäßrigen Phase große Tensidmengen am Modellboden sorbierten. Ab einem kritischen $C_{T,L}(t_{\infty})$ -Wert $C_{T,L}^*$, der in etwa der CMC des jeweiligen Tensids entsprach, nahm die am Boden gebundene Tensidmenge mit steigender Tensidkonzentration in der Lösung nur noch wenig zu. Dieses Sorptionsverhalten wurde bereits von LTU et al. [1992] mit phenolischen Polyethoxylat-Tensiden beobachtet.

Das Sorptionsverhalten der Tenside vom n-Alkanolpolyethoxylat-Typ ist für Tensidkonzentrationen unterhalb des kritischen Wertes $C_{T,L}^*$ mit der Langmursschen Adsorptionsisothermen beschreibbar (kleine Bild in Abbildung 37):

$$C_{\mathrm{T,B}}(t_{\infty}) = C_{\mathrm{T,B,max}} \cdot \frac{C_{\mathrm{T,L}}(t_{\infty})}{K_{\mathrm{Ad,T}} + C_{\mathrm{T,L}}(t_{\infty})} \qquad \text{bei} \quad C_{\mathrm{T,L}}(t_{\infty}) \le C_{\mathrm{T,L}}^*$$
(14)

Sapogenat T-300 zeigt dagegen ein abweichendes, mit diesem Modell nicht beschreibbares Verhalten. Bei Tensidkonzentrationen oberhalb von $C_{\mathrm{T,L}}^{*}$ gilt der formalkinetische Ansatz:

$$C_{T,B}(t_{\infty}) = k_3 + k_4 \cdot C_{T,L}(t_{\infty})$$
 bei $C_{T,L}(t_{\infty}) > C_{T,L}^*$ (15)

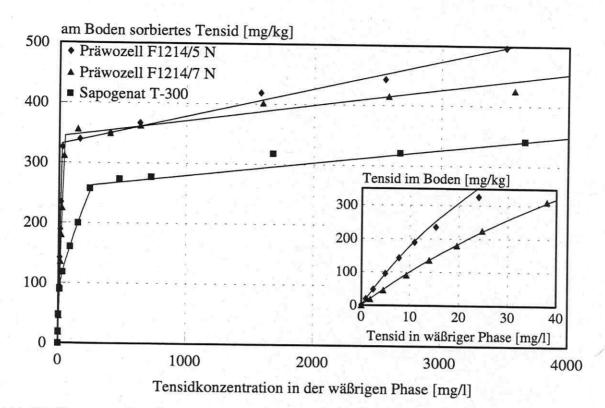


Abb.37: Konzentration des am Modellboden sorbierten Tensids in Abhängigkeit der Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase im Adsorptionsgleichgewicht (Tenside in 2-fach konzentriertem Standardmedium, 30°C)

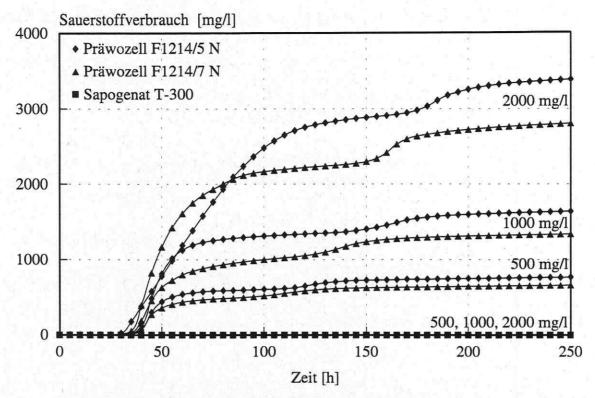
kleines Bild: Meßwerte und berechnete LANGMUIR-Adsorptionsisothermen

Die Mikrobielle Abbaubarkeit der Tenside

Die mikrobielle Abbaubarkeit der Tenside ist prinzipiell wünschenswert, um eine Belastung des Bodens mit einem neuen Schadstoff zu vermeiden. Andererseits dürfen die Tenside nicht abgebaut werden, bevor sie ihre Kohlenwasserstoff-solubilisierende Wirkung im Boden entfaltet haben. Aus diesem Grund ist die Kinetik, mit der die Tenside von Bodenmikroorganismen abgebaut werden, von großem praktischen Interesse.

Die Abbaubarkeit der ausgewählten Tenside wurde unter aeroben Bedingungen im Sapromat D12 mit Aufnahme- und Auswerteeinheit DDES12-48 (Voith) untersucht. Das Kultivierungsmedium bestand aus stark gepuffertem Mineralsalzmedium und als Impfmaterial kam eine Phenanthren als Kohlenstoffquelle nutzende Anreicherungskultur zum Einsatz, die aus dem Bodeneluat gewonnen worden war. Die Kultivierung erfolgte bei 25°C, da der Sapromat bei 30°C nicht stabil arbeitete.

Im Gegensatz zu Sapogenat T-300, das auch nach 300 h Inkubation nicht angegriffen wurde, war mit den Präwozell-Tenside ein starker Sauerstoffverbrauch zu verzeichnen (Abbildung 38). Nach einem ersten intensiven Sauerstoffverbrauch wurde ein Plateau erreicht, bevor eine erneute Sauerstoffzehrung einsetzte. Aus dem Sauerstoffverbrauch der exponentiellen Phase wurde die spezifische Wachstumsrate der Tensidabbauer bestimmt (Methodik in [LÖSER et al. 1996A, S.103]). Die Wachstumsrate war unabhängig von der Anfangskonzentration der Präwozell-Tenside (keine Inhibierung des Tensidabbaus durch Tensidkonzentrationen bis 2000 mg/l).



<u>Abb.38:</u> Sauerstoffverbrauch beim mikrobiellen Tensidabbau in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (stark gepuffertes Mineralsalzmedium, Phenanthren-Anreicherungskultur als Impfmaterial)

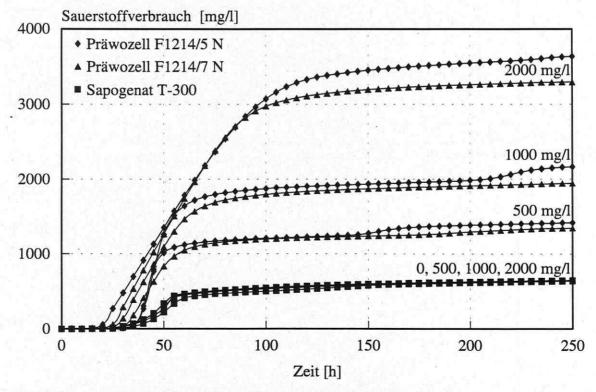


Abb.39: Sauerstoffverbrauch beim mikrobiellen Tensidabbau mit Glukose als Kosubstrat in Abhängigkeit der Tensidkonzentration (stark gepuffertes Mineralsalzmedium, 1000 mg/l Glukose, Phenanthren-Anreicherungskultur als Impfmaterial)

Abbildung 39 zeigt den Sauerstoffverbrauch beim mikrobiellen Tensidabbau unter dem Einfluß eines Kosubstrates. Die Zugabe von 1000 mg/l Glukose bewirkte zwar einen zusätzlichen Sauerstoffverbrauch, hatte aber keinen negativen Effekt auf den Abbau der beiden n-Alkanolpolyethoxylat-Tenside (keine Diauxie, sondern gleichzeitige Verwertung). Eine kometabolische Verwertung des Tensids Sapogenat T-300 zusammen mit der Glukose wurde nicht festgestellt.

Modellparameter

Die folgende Tabelle faßt die Parameter zusammen, die die drei untersuchten Tenside physikochemisch charakterisieren. Bezüglich der Bedeutung einzelner Parameter sei auf obigen Text verwiesen.

<u>Tab.13:</u> Parameter zur Charakterisierung der physikochemischen Eigenschaften der ausgewählten nichtionischen Tenside

Parameter vereinfachte Formel		Präwozell F1214/5 N	Präwozell F1214/7 N	Sapogenat T-300 (C ₄ H ₉) ₃ C ₆ H ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₃₀ H	
		H(CH ₂) _{12/14} O(CH ₂ CH ₂ O) ₅ H	H(CH ₂) _{12/14} O(CH ₂ CH ₂ O) ₇ H		
$M_{\rm T}^{\ 1)}$	[g/mol]	423,2	511,3	1582	
$x_{\rm C}$ (theor.) 2)	[g/g]	0,650	0,632	0,592	
$x_{\rm C}({\rm exp.})^{3)}$	[g/g]	0,650	0,631	0,582	
CMC	[mg/l]	11,4	15,5	260	
$\sigma_{\!$	[mN/m]	26,3	27,4	37,7	
$Y_{\text{PHE/T}}$	[g/g]	0,0800	0,0538	0,0153	
$Y_{\text{PYR/T}}$	[g/g]	0,0470	0,0287	0,0059	
$Y_{\text{PHE/T}}$	[mol/mol]	0,1900	0,1543	0,1358	
$Y_{\text{PYR/T}}$	[mol/mol]	0,0984	0,0727	0,0464	
$C_{\mathrm{T,B,max}}$	[mg/kg]	1160	1160	_ 4)	
${C_{\mathrm{T,L}}}^*$	[mg/l]	22	45	260	
$K_{\mathrm{Ad.,T}}$	[mg/l]	55	105	_4)	
k_3	[mg/kg]	332	345	263	
k_4	[l/kg]	0,047	0,027	0,021	

- 1) mittlere molare Masse, aus der Zusammensetzung des Tensidgemisches berechnet
- 2) aus der Zusammensetzung des Tensidgemisches berechnet
- 3) experimentelle Bestimmung mit dem Total Organic Carbon Analyzer TOC-5000 (Shimadzu)
- 4) Anpassung des LANGMUIRschen Adsorptionsisothermen-Modells an die Daten nicht möglich

3.4.3. Tensidapplikation im Labor- und Pilotmaßstab

Voruntersuchungen

Ziel der Voruntersuchungen war es, den Einfluß des Zeitpunktes der Tensidzugabe auf die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus im Boden zu bestimmen. Die Versuche wurden im Laborperkolator mit einem Modellboden, der mit 2000 mg/kg Phenanthren artifiziell kontaminiert war, und dem Tensid Präwozell F1214/5 N (auf das Prozeßwasservolumen bezogener Tensideinsatz $C_{T,L}(t=0) = 5000$ mg/l) wie unten beschrieben durchgeführt.

Wurde das Tensid zu Beginn des Versuches zugesetzt, war im Vergleich zum Referenzversuch ohne Tensidapplikation keine signifikante Beschleunigung des Phenanthrenabbaus zu beobachten. Sowohl die Kinetik des Schadstoffabbaus als auch der nach 400 h Behandlung erzielte Restschadstoffgehalt waren in den beiden Versuchen nahezu identisch (Details siehe [BRADLER 1996]). Das Ausbleiben eines positiven Effekts kann damit erklärt werden, daß die Kohlenwasserstoffe im Boden am Anfang auch ohne Tensid ausreichend bioverfügbar waren und daß das Tensid bei beginnender Stagnation des Schadstoffabbaus bereits restlos mikrobiell umgesetzt war. Daraus wurde geschlußfolgert, daß es besser wäre, das Tensid erst nach einer mikrobiellen Vorbehandlung des kontaminierten Bodens bei beginnender Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus zu applizieren.

Wurde das Tensid dem perkolierten Prozeßwassers gleich zu Beginn zugesetzt, war die wäßrige Phase schon nach kurzer Zeit mit Phenanthren gesättigt (Abbildung 40). Im Vergleich dazu bewirkte die Tensidzugabe in der Phase beginnender Stagnation (nach ca. 140 h biologischer Vorbehandlung; $C_{\text{PHE},B} = 480 \text{ mg/kg}$) nur eine geringfügige und kurzzeitige Phenanthren-Akkumulation im Prozeßwasser.

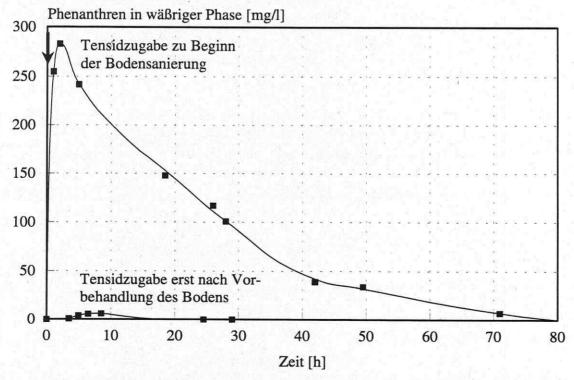


Abb.40: Akkumulation von Phenanthren im perkolierten Prozeßwasser während der Behandlung von artifiziell kontaminierten Modellböden mit dem Tensid Präwozell F1214/5 N im Laborperkolator in Abhängigkeit vom Zeitpunkt der Tensidzugabe Bedingungen: 3 kg Modellboden mit Phenanthren (zu Beginn 2000 mg/kg und nach 140 h Vorbehandlung noch 480 mg/kg); 1,5 l Prozeßwasser (4-fach konz. MSM mit Bodeneluat) permanente Prozeßwasserperkolation; 7,5 g Tensid zu Beginn bzw. erst nach 140 h biologischer Vorbehandlung zugesetzt

Diese Beobachtung könnte damit erklärt werden, daß der solubilisierte Kohlenwasserstoff beim vorbehandelten Boden schnell abgebaut wurde und es daher nur zu einem vorübergehenden, geringen Anstieg der Phenanthrenkonzentration kam. Im nicht vorbehandelten Boden wurde die Solubilisierung dagegen nicht von einem Abbau überlagert (anfangs nur wenig Mikroorganismen im Boden) und die Phenanthrenkonzentration erreichte die Solubilisierungskapazität.

Es ist auch denkbar, daß der Kohlenwasserstoffrestgehalt nicht nur wenig bioverfügbar, sondern auch schlechter vom Tensid solubilisierbar ist. Um zu entscheiden, ob die geringe Kohlenwasserstoff-Akkumulation beim biologisch vorbehandelten Boden auf eine Überlagerung von Solubilisierung und Abbau oder auf eine eingeschränkte Solubilisierung des Restgehaltes zurückzuführen ist, wurde die Akkumulationskinetik unter anaeroben Bedingungen untersucht. Unter dem Ausschluß von Sauerstoff werden mikrobielle Abbauprozesse unterdrückt und damit sowohl der Kohlenwasserstoff- als auch der vorschnelle Tensidabbau verhindert.

Versuchsdurchführung

Die im folgenden dargestellten Versuche wurden ausschließlich mit biologisch vorgereinigtem PAK-haltigem Modellboden durchgeführt. Die Vorbehandlung der artifiziell kontaminierten Böden erfolgte in der Pilotversuchsanlage unter aeroben Bedingungen (siehe Abschnitt 3.2.). Untersuchungen zur Tensidbehandlung wurden sowohl im Laborperkolator als auch in der Pilotversuchsanlage durchgeführt (Aufbau und die Betriebsweise der Apparaturen siehe Abschnitt 2.2. bzw. 2.3.). Folgende Bedingungen wurden in den Versuchen variiert:

- Kohlenwasserstoffgehalt im Boden (Variation des Grades der Bioverfügbarkeit)
- Tensidart (Präwozell: wirkungsvoll und leicht abbaubar; Sapogenat: weniger wirksam und schwer abbaubar)
- Tensidmenge (Variation der Dosis und wahlweise Nachdosierung von abgebautem Tensid)
- Prozeßführung (Entkopplung von Kohlenwasserstoffabbau und -solubilisierung und Verhinderung des Tensidabbaus durch anaerobe Bedingungen mittels Bodenvernässung)

In den Tabellen 14 und 15 sind die in den Einzelexperimenten realisierten Bedingungen und die jeweilige Prozeßführung zusammengefaßt.

<u>Tab.14:</u> Versuchsbedingungen bei der Tensidbehandlung von mit Kohlenwasserstoffen artifiziell kontaminierten, mikrobiell vorgereinigten Modellböden im Laborperkolator

Versuch	verwendete	Schadstoffe	appliziertes	Tensideinsatz		
Nr.	Apparatur	aratur $C_{PHE,B}(t=0)$ $C_{PYR,B}(t=0)$ $[mg/kg]$ $[mg/kg]$		Tensid ²⁾	$C_{T,L}(t=0)$ [mg/I] 3)	
1	Laboranlage				0	0
2	Laboranlage	b . 1 . 3		Präwozell	2000	1000
3	Laboranlage	620 0		Präwozell	2000	1000
4	Laboranlage		11 5 5 5 5 5	Sapogenat	2000	1000
5	Laboranlage		A STATE	Sapogenat	2000	1000
6	Laboranlage	10	ERALL.	7 7-34-5	0	0
7	Laboranlage	4		Präwozell	2000	1000
8	Laboranlage	190	140	Präwozell	2000	1000
9	Laboranlage			Sapogenat	2000	1000
10	Laboranlage			Sapogenat	2000	1000
11	Pilotanlage	220	0	Präwozell	5000	3000
12	Pilotanlage	185	175	Präwozell	5000	3000

- 1) PHE = Phenanthren; PYR = Pyren
- 2) Präwozell = Präwozell F1214/5 N (Buna GmbH); Sapogenat = Sapogenat T-300 (Hoechst AG)
- 3) $C_{T,L}(t=0)$ = spezifischer, auf das Prozeßwasservolumen bezogener Tensideinsatz
- 4) $m_{\rm T}(t_0)/m_{\rm B}(t_0) = {\rm spezifischer}$, auf die Bodenmasse bezogener Tensideinsatz

Versuch-Nr.	Tensid	Tensiddosieru	ng (♥), Perkol	ations- (🔲) u	ınd Vernässun	gsphasen
1		0	24	48	72	96 h
2	1 × Präwozell				4	
3	1 × Präwozell					
4	1 × Sapogenat	Y				
5	1 × Sapogenat	Y	A THE REAL OWN			
6		0	24	48	72	96 h
7	2 × Präwozell			———		
8	2 × Präwozell	7 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1	CONTRACTOR OF THE PARTY OF THE	Y		
9	1 × Sapogenat		11/1/1/1/11/11			
10	1 × Sapogenat			STARS	(Asserted	
11	1 × Präwozell	Y	7.2 7) 11 15 11 11			
12	1 × Präwozell					

<u>Tab.15:</u> Prozeßführung bei der Tensidbehandlung von mit Kohlenwasserstoffen artifiziell kontaminierten, mikrobiell vorgereinigten Modellböden im Laborperkolator

Ergebnisse und Diskussion

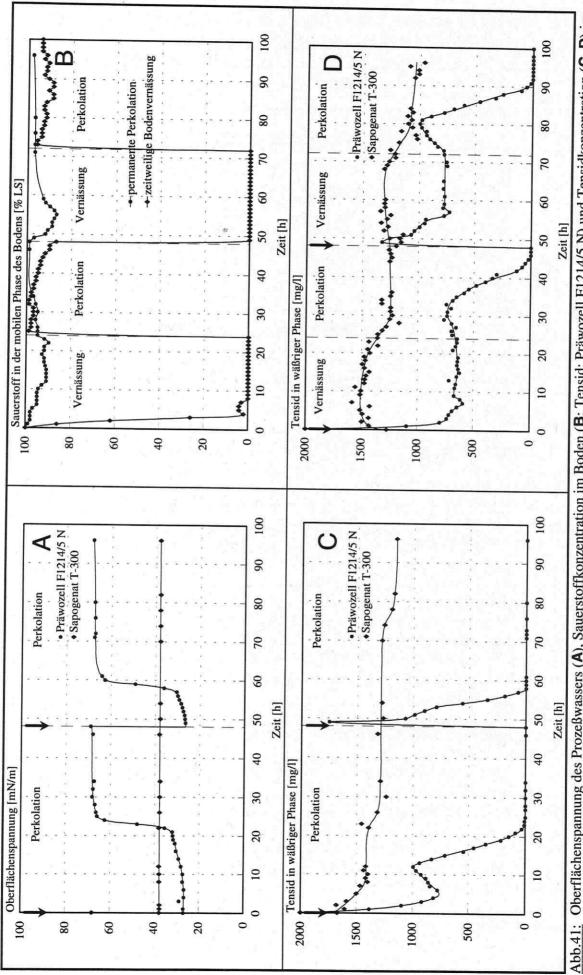
Bevor die Wirkung der Tenside auf die Kohlenwasserstoffe im Boden betrachtet wird, soll auf das Verhalten der Tenside selbst eingegangen werden. Durch die Adsorption der Tenside am Boden verringerte sich deren Konzentration in der wäßrigen Phase (Abbildung 41C,D). Wie bereits in den Untersuchungen zur Tensidcharakterisierung beobachtet, wurde Präwozell F1214/5 N stärker als Sapogenat T-300 sorbiert. Die Tenside reduzierten die Oberflächenspannung des Prozeßwassers auf den für das jeweilige Tensid typischen σ_{\min} -Wert (Abbildung 41A).

Im Gegensatz zu Sapogenat T-300 wurde Präwozell F1214/5 N biologisch schnell abgebaut. Infolge des Präwozell-Abbaus stieg die Oberflächenspannung des Prozeßwassers wieder auf den Wert wie er vor der Tensidzugabe an (Abbildung 41A). Nochmals zugesetztes Präwozell-Tensid wurde viel schneller als im ersten Zyklus abgebaut, weil die tensidverwertenden Mikroorganismen bereits in großer Zahl vorhanden waren (Abbildung 41C). Der mikrobielle Tensidabbau war mit einem entsprechenden Ammoniumverbrauch verbunden [LÖSER et al. 1997, S.55]. Weshalb sich die Konzentration des schwer abbaubaren Sapogenat T-300 ebenfalls allmählich verringerte (Abbildung 41C,D), ist nicht bekannt.

Bei Sättigung des Bodens mit Prozeßwasser verringerte sich der Sauerstoffgehalt in der mobilen Phase der Bodenschüttung schnell bis auf Null (Abbildung 41B). Infolge der anaeroben Bedingungen wurde im Prozeßwasser gelöstes Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert [LÖSER et al. 1997, S.55]. Daß die Vernässung des Bodens eine wirkungsvolle Maßnahme zur Verhinderung eines vorzeitigen Tensidabbaus ist, erkennt man aus dem Vergleich von Abbildung 41C und 41D; der Abbau des Präwozell-Tensids wurde jeweils um die Dauer der anaeroben Phase verzögert.

Zur Qantifizierung der Tensidwirkung wird die Solubilisierungseffizienz eingeführt, die das Verhältnis aus der maximal erreichten Kohlenwasserstoffkonzentration im Prozeßwasser $C_{\text{PAK},L}(\text{max.})$ und aus der Solubilisierungskapazität des Prozeßwassers für den betrachteten Kohlenwasserstoff zum Zeitpunkt des Erreichens von $C_{\text{PAK},L}^*(\text{max.})$ angibt:

Solubilisierungseffizienz =
$$\frac{C_{\text{PAK,L}}(\text{max.})}{C_{\text{PAK,L}}^*(\text{max.})}$$
 (16)



Prozeßwasser bei der Tensidbehandlung von artifiziell kontaminiertem Boden im Laborperkolator (mit Phenanthren und Pyren belasteter, biologisch Oberflächenspannung des Prozeßwassers (A), Sauerstoffkonzentration im Boden (B; Tensid: Präwozell F1214/5 N) und Tensidkonzentration (C, D) im vorgereinigter Boden; Tensideinsatz $C_{T,L}(t=0) = 2000 \text{ mg/l}$; Versuche Nr.7 bis 10; Versuchsbedingungen nach Tabelle 14 und 15)

In der ersten der zwei im Laborperkolator durchgeführten Versuchsserien enthielt der Boden noch ca. 620 mg/kg Phenanthren und befand sich damit in einer frühen Stagnationsphase (Versuche Nr.1 bis 5). Damit war der Kohlenwasserstoff noch zu einem gewissen Grad für die Mikroorganismen und Löseprozesse zugänglich. Zum einen war das am weiter fortschreitenden Phenanthrenabbau im Referenzversuch ohne Tensid zu erkennen (Reduzierung des Kohlenwasserstoffgehaltes innerhalb von 100 h um 264 mg/kg; siehe Tabelle 17). Zum anderen äußerte sich dies an der Solubilisierung des Phenanthrens im tensidhaltigen Prozeßwasser; bei permanenter Prozeßwasserperkolation akkumulierte zwar nur wenig Phenanthren in der wäßrigen Phase (bei Präwozell bis zu 5 mg/l), aber unter anaeroben Bedingungen war das Prozeßwasser am Ende der Vernässungsphase praktisch mit Phenanthren gesättigt (Tabelle 16).

Während der anaeroben Bedingungen wurde das Phenanthren nur solubilisiert, aber nicht abgebaut. Folglich verringerte sich der Schadstoffgehalt des Bodens innerhalb der ersten 24 h kaum. Aus dem Vergleich der innerhalb von 20 h aerober Kultivierung in den verschiedenen Versuchen der betrachteten Serie abgebauten Phenanthrenmenge wird deutlich, daß die Tenside den Kohlenwasserstoffabbau beschleunigten (Abbildung 42). Das Tensid Sapogenat T-300 war in dieser Versuchsserie wirksamer als Präwozell F1214/5 N. Die Beschleunigung des Abbaus war aber nur von kurzer Dauer. Es ist anzunehmen, daß der am Ende verbleibende Restschadstoffgehalt schlechter verfügbar war als zu Beginn der Tensidbehandlung. Nach 100 h Kultivierung war kaum noch ein Unterschied zwischen tensidfreiem und dem tensidbehandelten Boden feststellbar, weil der Schadstoffabbau auch im Referenzboden weiter fortgeschritten war.

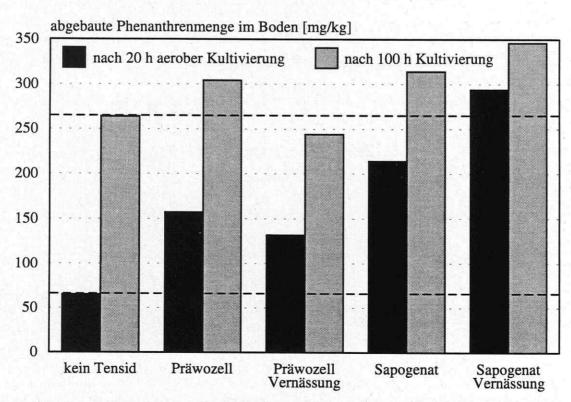


Abb.42: Abnahme des Phenanthrengehaltes im mikrobiell vorgereinigten Boden unter der Wirkung der Tenside Präwozell F1214/5 N bzw. Sapogenat T-300 im Laborperkolator bei permanenter Perkolation bzw. bei zeitweiliger Bodenvernässung Bedingungen: 3 kg vorgereinigter Modellboden mit einem Phenanthrenrestgehalt von 620 mg/kg; einmalige Zugabe von 2000 mg/l Tensid; anaerobe Bedingungen für 24 h; Versuche Nr.1 bis 5

Tab.16: Kohlenwasserstoff-Solubilisierung aus artifiziell kontaminierten, mikrobiell vorgereinigten Modellböden mit tensidhaltigem Prozeßwasser im Laborperkolator

 $C_{\text{PAK},L}(\text{max.}) = \text{maximal erreichte PAK-Konzentration im Prozeßwasser; } C_{\text{PAK},L}(\text{max.}) / C_{\text{PAK},L}^*(\text{max.}) = \text{maximale Solubilisierung / Solubilisierungskapazität des tensidhaltigen Prozeßwassers}$

Versuch Nr. 1)	Schadstoff im Boden	$C_{PAK,B}(t_0)$ [mg/kg]	appliziertes Tensid	zeitweilige Vernässung ?	C _{PAK,L} (max.) [mg/l]	C _{PAK,L} (max.)/ C _{PAK,L} *(max)
2			Präwozell	nein	5,0	0,08
3	Phenanthren	620	Präwozell	ja	63,0	0,96
4			Sapogenat	nein	0,0	0,00
5		viio l	Sapogenat	ja	22,2	1,51 2)
7/1	1 1 1 1 1 1 1 1		Präwozell	nein	0,4	0,01
7/2	n 10		Präwozell	nein	0,0	0,00
8/1	100	*** W	Präwozell	ja	5,6	0,09
8/2	Phenanthren	190	Präwozell	ja	8,1	0,10
9	200		Sapogenat	nein	0,1	0,00
10/1	11/2 - 1 2 14		Sapogenat	ja	3,9	0,20
10/2			Sapogenat	ja	3,4	0,20
7/1	4		Präwozell	nein	9,1	0,23
7/2			Präwozell	nein	6,6	0,14
8/1			Präwozell	ja	13,4	0,39
8/2	Pyren	140	Präwozell	ja	15,3	0,33
9			Sapogenat	nein	2,1	0,28
10/1			Sapogenat	ja	7,0	0,98
10/2			Sapogenat	ja	5,0	0,81

¹⁾ Die nachgestellten Ziffern /1 und /2 kennzeichnen die zwei Abschnitte von in zwei Zyklen ablaufenden Versuchen (wiederholte Bodenvernässung und/oder Tensidnachdosierung)

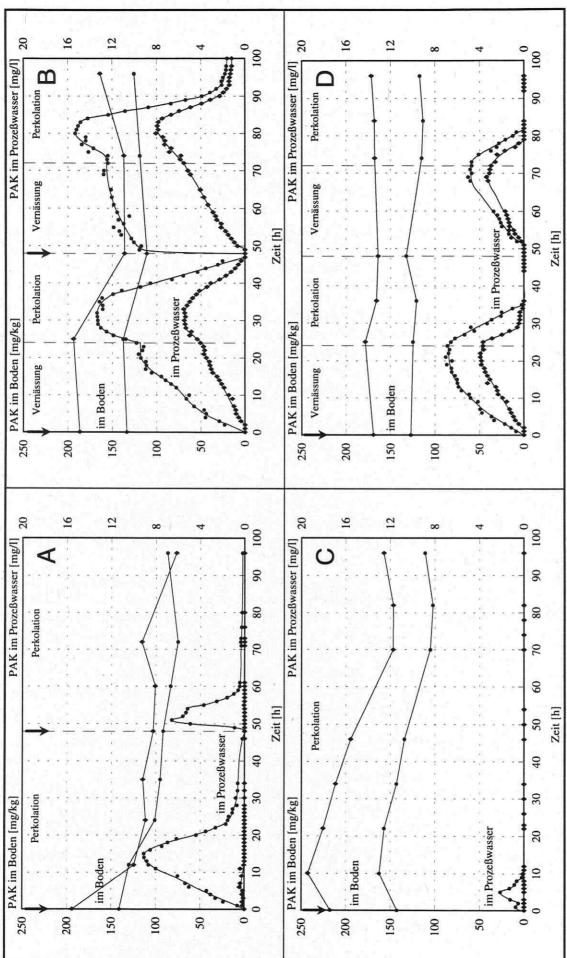
<u>Tab.17:</u> Abnahme des Kohlenwasserstoffgehaltes im Boden bei der Tensidbehandlung von artifiziell kontaminierten, mikrobiell vorgereinigten Modellböden im Laborperkolator

Versuch-Nr.	Schadstoff im Boden	$C_{\text{PAK,B}}(\mathbf{t_0})$ [mg/kg]	appliziertes Tensid	zeitweilige Vernässung ?	$\Delta C_{\text{PAK,B}}(t_1)^{1)}$ [mg/kg]	$\Delta C_{\text{PAK,B}}(t_{\text{E}})^{2}$ [mg/kg]	
1	778 4 1 13			nein	65	264	
2			Präwozell	nein	157	304	
3	Phenanthren	620	Präwozell	ja	132	244	
4			Sapogenat			314	
5			Sapogenat	ja	294	346	
6		190		nein	33	74	
7			Präwozell	nein	72	107	
8	Phenanthren		Präwozell	ja	51	23	
9	1 , 18		Sapogenat	nein	0	61	
10			Sapogenat	ja	6	0	
6	4 1 1			nein	23	57	
7			Präwozell	nein	40	54	
8	Pyren	140	Präwozell	ja	23	9	
9	0 1		Sapogenat	nein	0	32	
10	~ .	200	Sapogenat	ja	0	10	

¹⁾ Abnahme des PAK-Gehaltes im Boden nach $t_1 = 20$ h (Versuch Nr.1 bis 5) bzw. nach 24 h (Versuch Nr.6 bis 10) aerober Kultivierung

C_{PAK,L}(max.)/C_{PAK,L}*(max.) >1 nicht möglich und wahrscheinlich auf einem Meßfehler bei der Bestimmung der Tensidkonzentration basierend (zu hoher C_{T,L}-Wert → zu hohe Solubilisierungskapazität)

²⁾ Abnahme des PAK-Gehaltes im Boden nach einer Gesamtversuchsdauer von $t_E = 96$ h (Versuch Nr.1 bis 5) bzw. von 100 h (Versuch Nr.6 bis 10)



PAK-Gehalt im perkolierten Prozeßwasser bzw. im Boden (♦ = Phenanthren; ● = Pyren) bei der Tensidbehandlung von artifiziell kontaminiertem Boden mit Präwozell F1214/5 N (A, B) bzw. mit Sapogenat T-300 (C, D) im Laborperkolator (mit Phenanthren und Pyren balasteter, biologisch vorgereinigter Boden; Tensideinsatz $C_{T,L}(t=0) = 2000 \text{ mg/l}$; Versuche Nr.7 bis 10; Versuchsbedingungen nach Tabelle 14 und 15) Abb.43:

In der zweiten Versuchsserie wurde ein ebenfalls mikrobiell vorgereinigter Modellboden mit einem Restgehalt von 190 mg/kg Phenanthren und 140 mg/kg Pyren mit Präwozell F1214/5 N bzw. mit Sapogenat T-300 in ähnlicher Weise wie in der ersten Serie behandelt, außer daß der Boden zweimal vernäßt und das Präwozell-Tensid nach 48 h erneut zudosiert wurde.

Unabhängig von der Prozeßführung löste sich im Prozeßwasser vor allem Pyren, aber nur wenig Phenanthren (Abbildung 43), obwohl die Löslichkeit des Phenanthrens in der tensidhaltigen wäßrigen Phase eigentlich viel größer war als die des Pyrens und der Boden zudem mehr Phenanthren als Pyren enthielt. Eine mögliche Ursache dafür könnte sein, daß das Pyren während der biologischen Vorbehandlung des Bodens später als das Phenanthren abgebaut wurde und daher noch besser verfügbar war (der Boden stammte aus dem in Abbildung 22 dargestellten Pilotversuch).

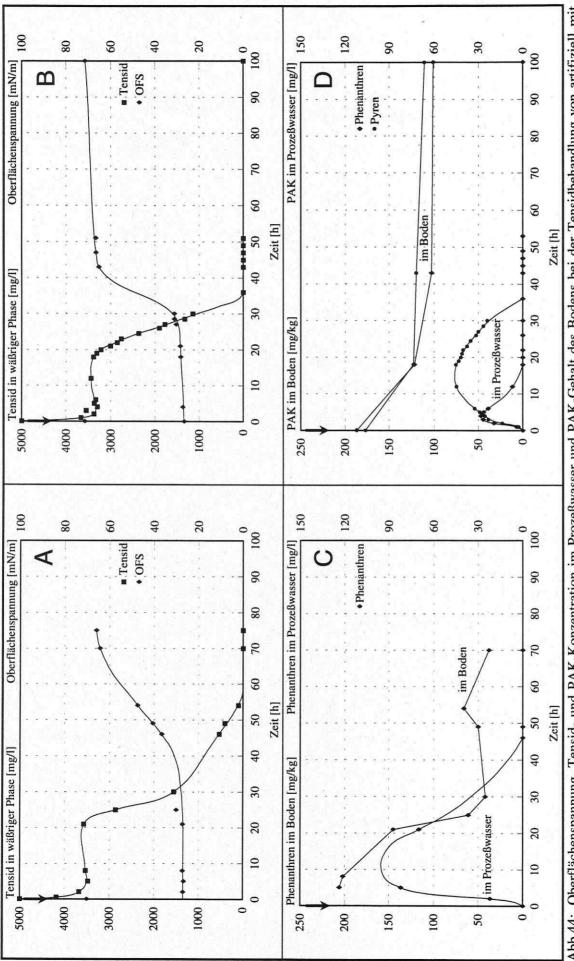
Das Präwozell-Tensid führte unter vergleichbaren Bedingungen stets zu höheren PAK-Konzentrationen im Prozeßwasser als Sapogenat T-300. Gemessen an der Solubilisierungskapazität war letzteres aber effektiver (unter gleichen Bedingungen war die Solubilisierungseffizienz von Sapogenat immer höher; siehe Tabelle 16).

Die Vermutung, daß der mikrobielle Kohlenwasserstoffabbau die Solubilisierung bei permanenter Prozeßwasserperkolation überlagert und daher kaum Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Phase akkumulieren, wird durch Meßergebnisse gestützt. Die anaeroben Bedingungen im wassergesättigten Boden verhinderten sowohl den Tensid- als auch den PAK-Abbau und die zeitliche Änderung der PAK-Konzentration im Prozeßwasser resultierte allein aus Löseprozessen. Wie die Abbildungen 43B und 43D zeigen, stiegen die PAK-Gehalte des Prozeßwassers in der Anaerobphase allmählich an und erreichten nach ca. 20 h einen Gleichgewichtswert, der kleiner als die Sättigungskonzentration war, obwohl der Boden immer noch größere Mengen Kohlenwasserstoff enthielt.

Das Prozeßverhalten nach der Rückkehr zu aeroben Bedingungen war bei den zwei Tensiden recht unterschiedlich. Im Fall von Sapogenat T-300 nahm die Phenanthren- und Pyrenkonzentration im Prozeßwasser rasch ab, wogegen sie bei Präwozell F1214/5 N weiter anstieg. Letzteres wurde wahrscheinlich durch den vorübergehenden Anstieg der Tensidkonzentration verursacht (der Grund für den $C_{T,L}$ -Anstieg ist unbekannt).

Im Fall von Präwozell F1214/5 N nahmen die PAK-Konzentrationen im Prozeßwasser etwa in dem Maße ab, wie das Tensid abgebaut wurde (Abbildung 43B). Zumindest beim Pyren wurde diese Abnahme weniger durch einen Abbau, sondern primär durch eine lockere Resorption des Pyrens am Boden bewirkt. Das ist daran zu erkennen, daß die Pyrenkonzentration im Prozeßwasser bei einer nochmaligen Präwozellzugabe und Vernässung sehr schnell anstieg und innerhalb einer Stunde einen Wert erreichte, wie er im ersten Zyklus erst nach einem 18 h andauernden Löseprozeß gemessen wurde. Ein ähnliches Verhalten zeigte auch Phenanthren bei Präwozell-Nachdosierung im rein aeroben Versuch (Abbildung 43A).

Der Kohlenwasserstoffgehalt des Bodens nahm nicht nur bei der Tensidbehandlung, sondern auch in den Referenzversuchen ohne Tensidzugabe weiter ab. Die Abnahme des PAK-Gehaltes war aber bei Versuch Nr.6 viel geringer als im Referenzversuch Nr. 1 (Tabelle 17), weil die Bioverfügbarkeit der Schadstoffe entsprechend des niedrigeren Anfangsgehaltes deutlich kleiner war. Diese Tendenz setzte sich auch in den Versuchen mit Tensideinsatz fort; in der zweiten Versuchsserie (Versuche 7 bis 10) waren die Tenside viel weniger wirksam als in der ersten Serie. Klare Aussagen zur Beziehung zwischen realisierten Prozeßbedingungen und resultierendem Schadstoffabbau waren in der zweiten Serie auf Grund der nur schwachen Änderung des Schadstoffgehaltes im Boden nicht möglich. Die Vernässung des Bodens wirkte sich insgesamt negativ auf den Kohlenwasserstoffabbau aus. Nur bei der ersten Präwozell-Applikation unter aeroben Bedingungen (Abbildung 43A) wurde eine positive Tensidwirkung festgestellt.



Phenanthren (A, C) bzw. mit Phenanthren und Pyren (B, D) kontaminiertem Boden mit Präwozell F1214/5 N in der Pilotversuchsanlage (biologisch Abb.44: Oberflächenspannung, Tensid- und PAK-Konzentration im Prozeßwasser und PAK-Gehalt des Bodens bei der Tensidbehandlung von artifiziell mit vorgereinigter Boden; Tensideinsatz $C_{T,L}(t=0) = 5000 \text{ mg/l}$; Versuche Nr.11 und 12; Versuchsbedingungen nach Tabelle 14 und 15)

In zwei Experimenten zur Tensidapplikation im Pilotmaßstab wurden PAK-kontaminierte, biologisch vorgereinigte Modellböden mit dem Tensid Präwozell F1214/5 N behandelt (Versuche Nr. 11 und 12; Versuchsbedingungen siehe Tabellen 14 und 15). Obwohl die Böden nur noch relativ geringe Restschadstoffgehalte aufwiesen, wurde eine deutliche PAK-Solubilisierung und eine signifikante Abnahme des Kohlenwasserstoffgehaltes im Boden erreicht (Abbildung 44; Solubilisierungseffizienz in Versuch 11 = 0,29 und in Versuch 12 = 0,10 für Phenanthren bzw. 0,87 für Pyren). Die bessere Wirksamkeit der Tenside in den Pilotversuchen könnte auf den höheren Tensideinsatz zurückzuführen sein $(C_{T,L}(t=0) = 5000 \text{ mg/l})$ anstatt 2000 mg/l).

3.4.4. Ursachen der geringen Wirksamkeit der Tenside im Boden

Wie in Untersuchungen zu den physikochemischen Eigenschaften der verwendeten Tenside gezeigt wurde (Abschnitt 3.4.2.), sorbieren die Präwozell-Tenside und Sapogenat T-300 in beträchtlichem Umfang am Modellboden. Der am Boden gebundene Tensidanteil steht für die Mizellbildung nicht mehr zur Verfügung. Daher reduziert sich die Solubilisierungskapazität der tensidhaltigen wäßrigen Phase für Kohlenwasserstoffe, wenn der Tensidlösung Boden zugesetzt wird. Je größer die auf das Flüssigkeitsvolumen bezogene Bodenmenge ist, um so mehr reduziert sich die in der wäßrigen Phase lösbare Kohlenwasserstoffmenge.

Den Zusammenhang zwischen Tensideinsatz $C_{T,L}(t_0)$ und Bodenmasse-Flüssigkeitsvolumen-Verhältnis einerseits und der resultierenden Tensid- und Kohlenwasserstoffkonzentration in der wäßrigen Phase andererseits verdeutlicht Abbildung 45 am Beispiel des Systems Modellboden / Phenanthren / Präwozell F1214/5 N.

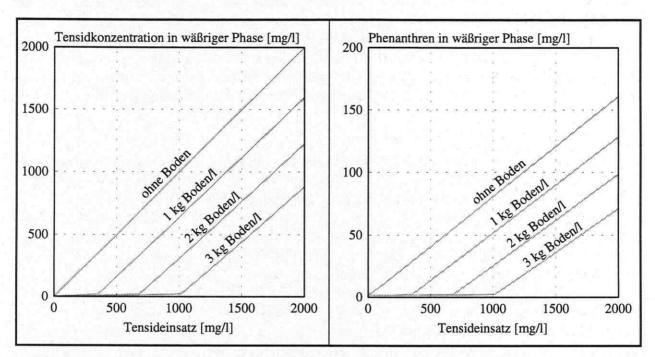


Abb.45: Berechnete Tensid- bzw. Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase in Abhängigkeit des initialen Tensideinsatzes und der zugesetzten Bodenmenge nach Gleichgewichtseinstellung

Bedingungen: Adsorptionsgleichgewicht; Tensid Präwozell F1214/5 N

Modell: Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und Boden

Die Abbildung zeigt keine Meßergebnisse, sondern Resultate aus Modellrechnungen. Die Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase wurde auf der Basis einer Tensidmassenbilanz berechnet:

$$m_{\mathrm{T}} = V_{\mathrm{L}} \cdot C_{\mathrm{T,L}}(t_0) = V_{\mathrm{L}} \cdot C_{\mathrm{T,L}}(t_{\infty}) + m_{\mathrm{B}} \cdot C_{\mathrm{T,B}}(t_{\infty}) \tag{17}$$

Der Tensidgehalt des Bodens im Adsorptionsgleichgewicht $C_{T,B}(t_{\infty})$ wurde mit Gleichung 14 substituiert (vorausgesetzt, daß es sich um ein Präwozell-Tensid handelt und daß $C_{T,L}(t_{\infty}) \leq C_{T,L}^*$ gilt) und umgestellt:

$$C_{T,L}(t_{\infty}) = \frac{x}{2} + \sqrt{\frac{x^{2}}{4} + C_{T,L}(t_{0}) \cdot K_{Ad,T}} \qquad \text{mit} \quad x = C_{T,L}(t_{0}) - K_{Ad,T} - \frac{m_{B}}{V_{L}} \cdot C_{T,B,max}$$

$$\text{bei} \quad C_{T,L}(t_{\infty}) \leq C_{T,L}^{*}$$
(18)

Sollte die Bedingung $C_{T,L}(t_{\infty}) \leq C_{T,L}^*$ nicht erfüllt sein, dann substituiert man mit Gleichung 15 und erhält:

$$C_{T,L}(t_{\infty}) = \frac{V_{L} \cdot C_{T,L}(t_{0}) - m_{B} \cdot k_{3}}{V_{L} + m_{B} \cdot k_{4}}$$
 bei $C_{T,L}(t_{\infty}) > C_{T,L}^{*}$ (19)

Aus der Tensidkonzetration $C_{T,L}(t_{\infty})$ wurde dann die Phenanthrensättigungskonzentration in der wäßrigen Phase $C_{PHE,L}^*$ mit Gleichung 12 berechnet, wobei angenommen wurde, daß das Phenanthren in ausreichender Menge vorhanden ist und daß keine die Phenanthrensolubilisierung beeinflussenden Wechselwirkungen zwischen dem Boden und dem Kohlenwasserstoff existieren. Nach dieser Modellvorstellung ist die gelöste Phenanthrenmenge um so geringer, je mehr Boden das System enthält. Das kann dazu führen, daß das Tensid praktisch wirkungslos bleibt.

Aus Untersuchungen zu den Ursachen der mangelnden Bioverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffe im Modellboden ist bekannt, daß eine bestimmte Kohlenwasserstoffmenge ziemlich fest am mikroporösen Boden sorbiert ist. Bei geringen Kohlenwasserstoffgehalten des Bodens ist daher mit einer Konkurrenz zwischen den Mizellen der wäßrigen Phase und dem Boden um den verfügbaren Kohlenwasserstoff zu rechnen. Die Überlagerung von Solubilisierung und Adsorption könnte die Wirksamkeit der Tenside im Boden weiter verringern. Zur Überprüfung der Richtigkeit dieser Vermutung wurden die im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt.

Versuchsdurchfühung

In einem 500-ml-Schraubglas wurden jeweils 100 g Modellboden mit definiertem Phenanthrengehalt (Beladung entsprechend Abschnitt 2.1.) mit 100 ml Tensidlösung (0 bis 5000 mg/l Sapogenat T-300 bzw. Präwozell F1214/5 N in 2-fach konzentriertem Standardmedium) versetzt und zur Einstellung des Phasengleichgewichts 4 h bei 30°C mit 10 min⁻¹ auf dem Überkopfschüttler gemischt. Aus den Versuchsansätzen entnommene wäßrige Proben wurden zentrifugiert (Hettich 30RF, 5 min mit 11000 min⁻¹) und der Überstand durch Mischen mit Methanol im Verhältnis 1:1 v/v stabilisiert. Der Tensid- und Phenanthrengehalt dieser Mischungen wurde wie in Abschnitt 2.4. beschrieben mit der HPLC analysiert.

Zu Kontrollzwecken wurde der PAK-Gehalt aller im Versuch eingesetzten Modellböden bestimmt. Außerdem wurde der PAK-Gehalt von Böden analysiert, die mit Tensidlösung behandelt worden waren. Der PAK-Gehalt wurde nach der üblichen Methode bestimmt (Zyklohexan-Aceton-Extraktion und GC-Analytik; Abschnitt 2.4.). Im Falle tensidhaltigen Bodens wurde die wäßrige Phase zuvor weitestgehend abgetrennt, um den in der anhaftenden Tensidlösung gelösten Kohlenwasserstoff vor der Extraktion zu entfernen (Befüllung eines Zentrifugenröhrchens mit 15 g wasserfreiem Na₂SO₄, Überschichtung mit Watte, Zugabe von 15 g feuchtem Boden und Zentrifugation für 15 min in Hettich Universal 30 F mit 5000 min⁻¹).

Ergebnisse und Diskussion

Die realisierten Phenanthrenbeladungen wurden für alle Böden durch Messung bestätigt. Bei Zugabe tensidhaltiger wäßriger Phase zum Phenanthren-beladenen Modellboden sorbierte das Tensid am Boden und das Phenanthren wurde teilweise aus dem Boden solubilisiert und akkumulierte in der Tensidlösung.

Aus der initialen Phenanthrenbeladung des Bodens $C_{\text{PHE},B}(t_0)$ und dem gemessenen Phenanthrengehalt der wäßrigen Phase $C_{\text{PHE},L}(t_{\infty})$ wurde die Konzentration des im Boden verbliebenen Phenanthrens berechnet: $C_{\text{PHE},B}(t_{\infty}) = C_{\text{PHE},B}(t_0) - C_{\text{PHE},L}(t_{\infty}) \cdot V_{\text{L}}/m_{\text{B}}$. Die analytisch bestimmten Phenanthrengehalte tensidbehandelter Böden (mit 5000 mg/l Präwozell) befanden sich in guter Übereinstimmung mit den berechneten $C_{\text{PHE},B}(t_{\infty})$ -Werten. Der PAK-Gehalt der Böden wurde daher in weiteren Versuchen nicht gemessen, sondern ausschließlich berechnet.

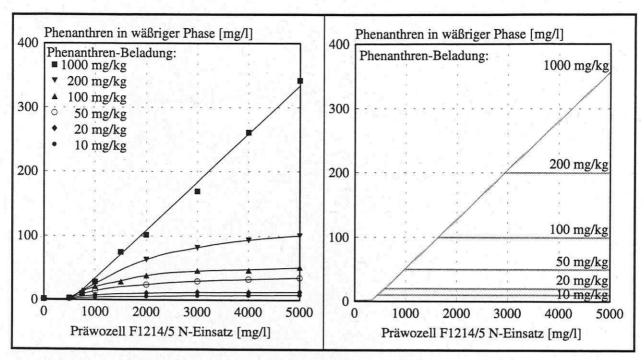


Abb.46: Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase in Abhängigkeit des initialen Präwozell-Tensideinsatzes und der Phenanthrenbeladung des Bodens - Vergleich zwischen gemessenen Werten (links) und Modellrechnung (rechts)

Bedingungen: Adsorptionsgleichgewicht; 1 kg Modellboden/l Prozeßwasser mit Präwozell F1214/5 N Modell: Vernachlässigung der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und Boden

Welchen Einfluß die eingesetzte Tensidmenge $C_{T,L}(t_0)$ und die Phenanthrenbeladung des Bodens $C_{PHE,B}(t_0)$ auf die Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase nach Gleichgewichtseinstellung hat, zeigt Abbildung 46. Neben den Meßergebnissen enthält die Abbildung auch mit dem obigen Modell berechnete Daten. Bei der Modellsimulation war zu berücksichtigen, daß die gelöste Phenanthrenmenge nicht nur von der Solubilisierungskapazität der Tensidlösung, sondern auch von der vorhandenen Phenanthrenmenge bestimmt wurde. Unter der Annahme, daß keine Wechselwirkungen zwischen dem Kohlenwasserstoff und dem Boden existieren, steigt die Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase solange linear mit dem Tensideinsatz an, bis der Kohlenwasserstoff des Bodens erschöpft ist. Dieser Punkt wird durch das Abknicken der Modellkurve markiert - je höher die Phenanthrenbeladung des Bodens, um so mehr Tensid muß die wäßrige Phase enthalten, um den Kohlenwasserstoff vollständig zu solubilisieren.

Die Modellvorhersagen stimmen nur teilweise mit dem real beobachteten Verhalten überein. In Übereinstimmung mit dem Modell, setzte die Solubilisierung erst ab einer Mindestdosierung von $C_{T,L}(t_0) \approx 500$ mg/l ein, da das Tensid bei niedrigerer Dosierung fast vollständig am Boden sorbiert wurde. Eine mit steigendem Tensideinsatz linear zunehmende Phenanthrenkonzentration zeigte nur der Boden mit der höchsten PAK-Beladung. Sonst war der Extraktionseffekt des Tensids deutlich schlechter und die Lösung selbst bei hohem Tensidüberschuß im Gleichgewicht nicht phenanthrengesättigt, obwohl der Boden noch Phenanthren enthielt (Abbildung 47).

Zu erklären ist das Verhalten mit unterschiedlich fest am Boden gebundenen Phenanthrenanteilen. Der verwendete Modellboden ist mikroporös (Abschnitt 3.3.2.) und das in Poren eingelagerte Phenanthren ist stärker gebunden als der restliche Kohlenwasserstoff. Im hochdotierten Boden dominiert das schwach gebundene Phenanthren, das mit der Tensidlösung leicht extrahierbar ist (Tensidlösung phenanthrengesättigt). Enthält der Boden nur wenig Phenanthren, dann ist der überwiegende Teil fest gebunden und in der Folge konkurrieren die Bodenporen und Mizellen um den vorhandenen Kohlenwasserstoff (die Tensidlösung ist ungesättigt).

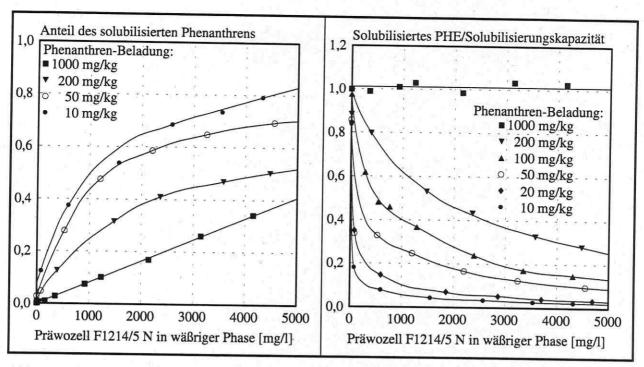


Abb.47: Verhältnis aus gelöstem und insgesamt vorhandenem bzw. aus real gelöstem und maximal lösbarem Phenanthren in der wäßrigen Phase jeweils in Abhängigkeit der Tensidkonzentration und der Phenanthrenbeladung des Bodens
Bedingungen: Adsorptionsgleichgewicht; 1 kg Modellboden/l Prozeßwasser mit Präwozell F1214/5 N

Da die Konkurrenz des Bodens und der Mizellen um den verfügbaren Kohlenwasserstoff bei der tensidvermittelten Solubilisierung offensichtlich eine große Rolle spielt, wird im folgenden ein die Wechselwirkungen zwischen Boden, Tensid, wäßriger Phase und Kohlenwasserstoff beschreibendes Modell abgeleitet.

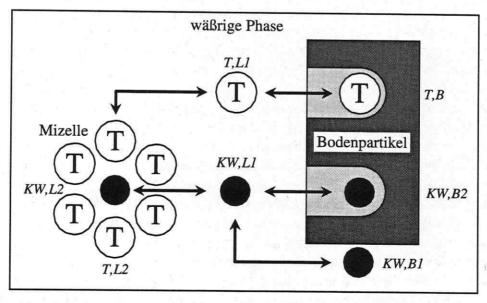


Abb.48: Tensidvermittelte Solubilisierung des Kohlenwasserstoffs im System Boden / wäßrige Phase / Tensid / KW - Konkurrenz von Boden und Mizellen um den Kohlenwasserstoff

KW,L1 = physikalisch in Wasser gelöster KW

KW,L2 = in Mizellen eingeschlossener KW

KW,BI =am Boden angelagerter KW

KW,B2 = fest am Boden sorbierter KW

T,L1 = physikalisch im Wasser gelöstes Tensid

T,L2 = zu Mizellen zusammengelagertes Tensid

T,B =am Boden sorbiertes Tensid

Ausgangspunkt der Modellierung bildet die in Abbildung 48 schematisch formulierte Vorstellung über die im System ablaufenden Prozesse. Das anfänglich in der wäßrigen Phase gelöste Tensid sorbiert am Boden (= T,B), liegt in der wäßrigen Phase als Monomer vor (= T,L1) und bildet Mizellen (= T,L2). Der Kohlenwasserstoff im Boden besteht aus einer ungebundenen, nur angelagerten (= KW,B1) und aus einer in Bodenporen sorbierten Fraktion (= KW,B2). Beim Löseprozeß geht ein Teil des Kohlenwasserstoffs in die wäßrige Phase (= KW,L1) und von dort weiter in die Mizellen über (= KW,L2).

Auf die zwischen den einzelnen Tensidfraktionen $T,B,\,T,L1$ und T,L2 herrschenden Beziehungen wurde bereits in Abschnitt 3.4.2. eingegangen. Für die Kohlenwasserstoffsolubilisierung ist nur das im Adsorptionsgleichgewichts noch in der wäßrigen Phase enthaltene Tensid T,L von Interesse. Die Konzentration dieser Fraktion $C_{T,L}(t_{\infty})$ ist aus Messungen bekannt bzw. mit den Gleichungen 18 und 19 berechenbar und setzt sich unter der Bedingung $C_{T,L} \ge CMC$ wie folgt zusammen:

$$C_{T,L} = C_{T,L1} + C_{T,L2}$$
 mit $C_{T,L1} = CMC$ bei $C_{T,L} \ge CMC$ (20)

Für die Berechnung der Kohlenwasserstoffverteilung auf die wäßrige Phase und den Boden sind die in Abbildung 48 dargestellten Prozesse mathematisch zu formulieren. Es wird angenommen, daß der Transport des Kohlenwasserstoffs aus der wäßrigen Phase in die Mizellen und umgekehrt schnell erfolgt, sich die Kohlenwasserstoffe im Wasser und in den Mizellen daher praktisch stets im Gleichgewicht miteinander befinden und somit ein konstantes Konzentrationsverhältnis aufweisen. Dies gilt auch, wenn beide Phasen kohlenwasserstoffgesättigt sind: $C_{\text{KW,L1}}/C_{\text{KW,L2}} = C_{\text{KW,L1}}/C_{\text{KW,L2}}$. Die Konzentration $C_{\text{KW,L1}}$ ist mit der Kohlenwasserstofflöslichkeit in Wasser $C_{\text{KW,L}}$ (Wasser) identisch und $C_{\text{KW,L2}}$ ist die Solubilisierungskapazität der Tensidlösung $C_{\text{KW,L}}$ (Tensidlösung) abzüglich der Wasserlöslichkeit. Die Substitution der Solubilisierungskapazität mit Gleichung 12 ergibt:

$$\frac{C_{\text{KW,L1}}}{C_{\text{KW,L2}}} = \frac{C_{\text{KW,L}}^*(Wasser)}{Y_{\text{KW/T}} \cdot (C_{\text{T,L}} - CMC)}$$
 bei $C_{\text{T,L}} \ge CMC$ (21)

Die Beziehung zwischen dem am Boden sorbierten und dem in der wäßrigen Phase gelösten Kohlenwasserstoff ergibt sich aus der mathematischen Beschreibung der zeitgleich ablaufenden Sorption und Desorption. Dazu wird angenommen, daß die Sorptionsgeschwindigkeit der Konzentration des Sorbates (= im Wasser gelöster Kohlenwasserstoff) und der Konzentration freier Bindungsstellen und die Desorptionsgeschwindigkeit der Konzentration des sorbierten Kohlenwasserstoffs proportional ist. Die zeitliche Konzentrationänderung des am Boden sorbierten Kohlenwasserstoffs ergibt sich aus der Überlagerung von Sorption und Desorption:

$$\frac{dC_{\text{KW,B2}}}{dt} = k_1 \cdot C_{\text{KW,L1}} \cdot C_{\text{KWB,B}} - k_2 \cdot C_{\text{KW,B2}}$$
(22)

Die Konzentration freier Bindungsstellen $C_{\rm KWB,B}$ ist die Differenz aus der Gesamtzahl vorhandener und der Zahl bereits von Schadstoffmolekülen besetzter Bindungsplätze: $C_{\rm KWB,B} = C_{\rm KWB,B,0} - C_{\rm KW,B2}$. Da die Konzentration der insgesamt vorhandenen Bindungsplätze $C_{\rm KWB,B,0}$ mit der Konzentration des maximal am Boden sorbierbaren Kohlenwasserstoffs $C_{\rm KW,B2,max}$ gleichgesetzt werden kann, gilt: $C_{\rm KWB,B} = C_{\rm KW,B2,max} - C_{\rm KW,B2}$. Nach Substitution von $C_{\rm KWB,B}$ in Gleichung 22 erhält man unter Gleichgewichtsbedingungen ($dC_{\rm KW,B2}/dt = 0$) eine LANGMUIR-Gleichung:

$$C_{\text{KW,B2}} = C_{\text{KW,B2,max}} \cdot \frac{C_{\text{KW,L1}}}{K_{\text{Ad,KW}} + C_{\text{KW,L1}}}$$
 mit $K_{\text{Ad,KW}} = \frac{k_2}{k_1}$ (23)

Eine weitere wichtige Beziehung ergibt sich aus der Massenbilanz für den Kohlenwasserstoff:

$$C_{\text{KW,B}}(t_0) = C_{\text{KW,B1}} + C_{\text{KW,B2}} + \left[C_{\text{KW,L2}} + C_{\text{KW,L1}}\right] \cdot \frac{V_L}{m_B}$$
(24)

Das aus den drei Beziehungen 21, 23 und 24 bestehende Gleichungssystem enthält die vier Variablen $C_{KW,B1}$, $C_{KW,B2}$, $C_{KW,L1}$ und $C_{KW,L2}$. Zur Lösung des Systems wird daher eine weitere unabhängige Gleichung benötigt. Der am Boden haftende, aber nicht sorptiv gebundene Kohlenwasserstoff KW,B1 geht solange in Lösung, bis die wäßrige Phase mit dem Kohlenwasserstoff gesättigt oder bis der ungebundene Kohlenwasserstoff erschöpft ist. Damit sind zwei Fälle zu berücksichtigen:

Fall 1:
$$C_{KW,B1}(t_{\infty}) > 0$$
 und $C_{KW,L1}(t_{\infty}) = C_{KW,L1}^*$

Fall 2:
$$C_{KW,B1}(t_{\infty}) = 0$$
 und $C_{KW,L1}(t_{\infty}) < C_{KW,L1}$

Welcher dieser zwei Fälle im Adsorptionsgleichgewicht vorliegt, wird allein von den Anfangsbedingungen bestimmt. Um den Gleichgewichtszustand des Systems zu berechnen, wird zunächst angenommen, daß Fall 1 mit $C_{\text{KW},\text{L1}}(t_{\infty}) = C_{\text{KW},\text{L1}}^*$ gilt. Unter dieser Bedingung wird $C_{\text{KW},\text{B2}}(t_{\infty})$ mit Gleichung 23, $C_{\text{KW},\text{L2}}(t_{\infty})$ mit Gleichung 21 und anschließend $C_{\text{KW},\text{B1}}(t_{\infty})$ mit Gleichung 24 berechnet. Sollte die dabei erhaltene Konzentration $C_{\text{KW},\text{B1}}(t_{\infty})$ kleiner Null sein, war die Hypothese $C_{\text{KW},\text{L1}}(t_{\infty}) = C_{\text{KW},\text{L1}}^*$ falsch und es trifft Fall 2 mit $C_{\text{KW},\text{B1}}(t_{\infty}) = 0$ zu. Dann ergibt die Verknüpfung von Gleichung 21, 23 und 24:

$$C_{\rm KW,L1}(t_{\infty}) = \frac{p}{2} + \sqrt{\frac{p^2}{4} + \frac{C_{\rm KW,B}(t_0) \cdot K_{\rm Ad,KW}}{x}} \quad \text{mit} \quad p = \frac{C_{\rm KW,B}(t_0) - C_{\rm KW,B2,max}}{x} - K_{\rm Ad,KW}$$

und
$$x = \frac{V_L}{m_B} \cdot \left[\frac{Y_{KW/T} \cdot (C_{T,L}(t_\infty) - CMC)}{C_{KW,L1}^*} + 1 \right]$$
 (25)

Anschließend werden mit $C_{KW,L1}(t_{\infty})$ die Größen $C_{KW,L2}(t_{\infty})$ und $C_{KW,B2}(t_{\infty})$ mit der Gleichung 21 bzw. 23 berechnet. Im Gleichgewicht gilt generell:

$$C_{\text{KW,L}}(t_{\infty}) = C_{\text{KW,L1}}(t_{\infty}) + C_{\text{KW,L2}}(t_{\infty})$$

$$C_{\text{KW,B}}(t_{\infty}) = C_{\text{KW,B1}}(t_{\infty}) + C_{\text{KW,B2}}(t_{\infty})$$
(26)

Es wurden Modellrechnungen für phenanthrenbeladenen Modellboden und das Tensid Präwozell F1214/5 N mit folgenden Parametern ausgeführt: $C_{\rm PHE,L1}^*(30^{\circ}{\rm C}) = 1,61$ mg/l, CMC = 11,4 mg/l, $Y_{\rm PHE/T} = 0,08$ g/g (siehe Abschnitt 3.4.2.), $C_{\rm PHE,B2,max} = 265$ mg/kg (bei Annahme einer monomolekularen Bedeckung des Modellbodens mit Phenanthren; siehe Abschnitt 3.3.2.), $K_{\rm Ad,PHE} = 1$ mg/l (Anpassung des Modells an die Meßdaten der Abbildung 46). Die verfahrenstechnischen Parameter und Anfangswerte waren durch die realisierten Versuchsbedingungen gegeben: $V_{\rm L} = 100$ ml, $m_{\rm B} = 100$ g, $C_{\rm PHE,B}(t_0) = 10...1000$ mg/kg.

Die relativ gute Übereinstimmung zwischen den Meßergebnissen und der Modellrechnung (Abbildung 49) kann als eine Bestätigung der Modellvorstellung, daß die Mizellen und der Modellboden um den Kohlenwasserstoff konkurrieren, angesehen werden. Das Modell erklärt zugleich die relativ geringe Wirksamkeit der Tenside in Versuchen zur Reduzierung des Restschadstoffgehaltes in mikrobiell vorbehandelten Modellböden (Abschnitt 3.4.3.).

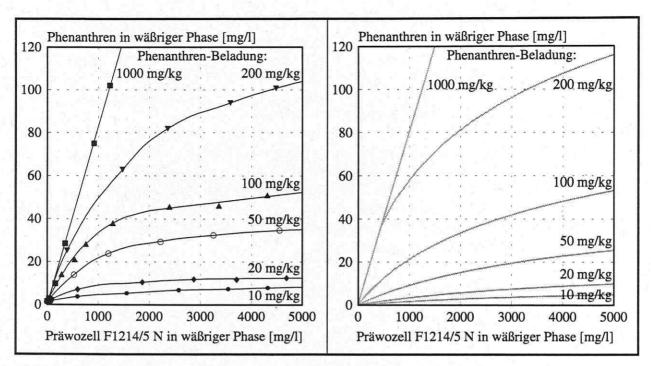
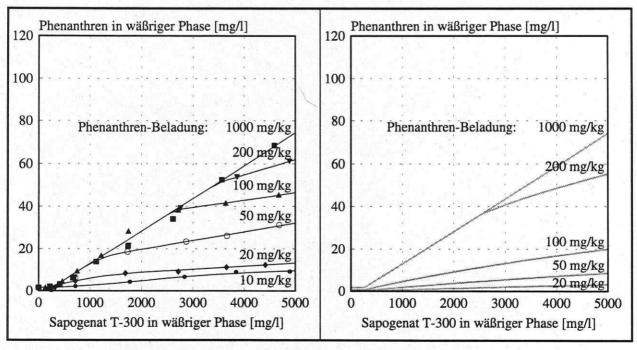


Abb.49: Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase in Abhängigkeit der Präwozell-Konzentration und der Phenanthrenbeladung des Bodens - Vergleich zwischen gemessenen Werten und Modellrechnungen

Bedingungen: Adsorptionsgleichgewicht; 1 kg Modellboden/l Prozeßwasser mit Präwozell F1214/5 N Modell: Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und Boden



<u>Abb.50:</u> Phenanthrenkonzentration in der wäßrigen Phase in Abhängigkeit der Sapogenat-Konzentration und der Phenanthrenbeladung des Bodens - Vergleich zwischen gemessenen Werten und Modellrechnungen

Bedingungen: Adsorptionsgleichgewicht; 1 kg Modellboden/l Prozeßwasser mit Sapogenat T-300 Modell: Berücksichtigung der Wechselwirkungen zwischen Kohlenwasserstoff und Boden

Mit dem Tensid Sapogenat T-300 unter gleichen Bedingungen durchgeführte Versuche ergaben qualitativ ähnliche Resultate (Abbildung 50). Entsprechend des kleineren Solubilisierungskoeffizenten von Sapogenat T-300 wurde insgesamt deutlich weniger Phenanthren gelöst als mit Präwozell F1214/5 N. Die Unterschiede zwischen realem Verhalten und der Modellsimulation (Parameter: CMC = 260 mg/l, $Y_{\text{PHE/T}} = 0.0153 \text{ g/g}$, $C_{\text{PHE,B2,max}} = 265 \text{ mg/kg}$, $K_{\text{Ad,PHE}} = 1 \text{ mg/l}$) waren bei Sapogenat T-300 wesentlich größer als beim Präwozell-Tensid. Abweichungen zwischen Messung und Simulation können auf Unzulänglichkeiten des Modells zurückgeführt werden. Beispielsweise blieb eine mögliche Konkurrenz zwischen den Kohlenwasserstoff- und Tensidmolekülen um Bindungsplätze am Boden bei der Modellierung unberücksichtigt.

Absolut gesehen wurde mit Präwozell F1214/5 N zwar eine größere Phenanthrenmenge aus dem Boden extrahiert als mit Sapogenat T-300, das Präwozell-Tensid war aber in schwachdotierten Böden nicht in dem Maße wirksamer, wie es aus dem $Y_{PHE/T}$ -Verhältnis zu erwarten gewesen wäre $(Y_{PHE/T}(Präwozell)/Y_{PHE/T}(Sapogenat) = 5,23)$.

3.5. Biologische Reinigung Mineralölkohlenwasserstoff-belasteter Böden in der *large scale*-Bodensanierungsanlage Hirschfeld

Ein Ziel des Forschungsprojektes war es, eine nicht mehr benötigte Silageanlage eines ehemaligen landwirtschaftlichen Betriebes zu einer nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden biologischen Bodenreinigungsanlage umzubauen. Durch die Schaffung optimaler Lebensbedingungen sollte das Leistungspotential der zum Schadstoffabbau befähigten autochthonen Mikroorganismen im behandelten Boden effektiver genutzt werden. Perkolationssysteme sind zwar konstruktiv wesentlich aufwendiger und damit auch teurer als einfache Bodenmieten, mittels der Prozeßsteuerung kann der Sanierungsverlauf aber auf vielfältige Weise beeinflußt werden.

Ein schnellerer Schadstoffabbau verkürzt die Behandlungsdauer und ein entsprechend höherer Durchsatz an kontaminiertem Boden führt zu erheblichen Kostenreduzierungen. Da die Silageanlage günstige bauliche Voraussetzungen für die Realisierung des Perkolationsprinzips bot, konnten die Kosten für den Bau der Sanierungsanlage niedrig gehalten werden. Die Errichtung und der Betrieb der Bodensanierungsanlage Hirschfeld erfolgte durch die Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co.

3.5.1. Bodensanierungsanlage Hirschfeld

Aufbau der Bodensanierungsanlage

Die Bodensanierungsanlage Hirschfeld bei Freiberg/Sa. besteht aus vier ehemaligen Standardsilagebecken, von denen eines zum Sanierungsbecken umgebaut wurde. Die anderen drei Becken dienen als Ein- und Ausgangspuffer für angelieferten bzw. sanierten Boden. Die Becken sind durch eine Einhausung gegen die Umgebung abgeschirmt. Das Behandlungsbecken verfügt über eine Drainage und Luftabsaugung im Beckenboden (siehe Abbildung 51). Mit einer Grundfläche von 525 m² faßt das Becken bei einer durchschnittlichen Schütthöhe von 0,80 m ca. 750 t Boden. An neun verschiedenen Stellen des Behandlungsbeckens wird die Bodentemperatur in 0,5 m Tiefe gemessen und zusätzlich die Hallentemperatur registriert. Der zur Anlage gehörende Bioreaktor (ehemaliger Sickerwasserbehälter der Silageanlage) besitzt ein Fassungsvermögen von 23 m³ Prozeßwasser und verfügt über einen Tauchbelüfter.

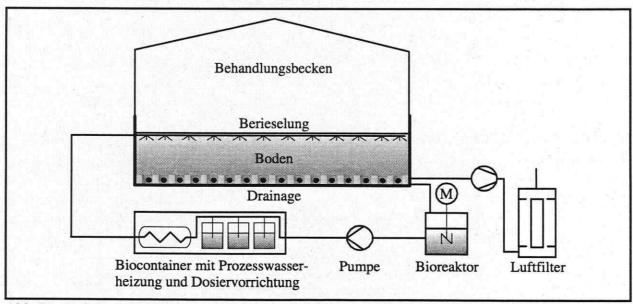


Abb.51: Aufbau der Bodensanierungsanlage in schematischer Darstellung

Prozeßwasser aus dem Bioreaktor wird durch auf dem Boden aufliegende Berieselungsschläuche gleichmäßig über den zu sanierenden Boden verteilt (Flüssigkeitsstrom 2,5 m³/h). Vor Verregnung wird das Prozeßwasser noch im Biocontainer konditioniert (Einstellung des pH-Wertes auf 7; bei Bedarf Zudosierung von Nährlösung und Tensiden sowie Erwärmung auf ca. 35°C). Nach Durchsickern des Bodens läuft das Prozeßwasser über die Drainage wieder in den Bioreaktor zurück (Meßstellen im Sanierungsbeckenablauf). Mittels eines Verdichters wird ein definierter Luftstrom von 210 m³/h im Gleichstrom mit dem Prozeßwasser durch den Boden gefördert. Der Luftstrom wird in einem Aktivkohlefilter von mitgeführten Schadstoffen befreit. Durch die Prozeßwasserkonditionierung und die Steuerung des Luft- und Prozeßwasserkreislaufs können die Kultivierungsbedingungen im Boden gezielt verändert werden.

Datenerfassung und Analytik

Nach Inbetriebnahme der speicherprogrammierbaren Steuerung zur Prozeßvisualisierung und Meßwertregistrierung wurde die *Online*-Erfassung der in Tabelle 18 aufgelisteten Parameter möglich. Im Verlauf der Versuche 1 bis 3 wurden die in Tabelle 19 angegebenen Parameter analytisch verfolgt (Bestimmungsmethoden siehe Abschnitt 2.4.).

<u>Tab.18:</u> Durch die speicherprogrammierbare Steuerung in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld erfaßte physikalische Parameter

Phase	Meßort	Meßgröße	Einheit
	Bioreaktor	pH-Wert	
	Bioreaktor	Leitfähigkeit	mS/cm
	Bioreaktor	Sauerstoffgehalt	%
	Bioreaktor	Temperatur	°C
	Bioreaktor	Oberflächenspannung	mN/m
Wasser	Sanierungsbecken, zu	pH-Wert	
	Sanierungsbecken, zu	Druck	bar
	Sanierungsbecken, zu	Durchfluß	m ³ /h
	Sanierungsbecken, ab	pH-Wert	
	Sanierungsbecken, ab	Leitfähigkeit	mS/cm
	Sanierungsbecken, ab	Oberflächenspannung	mN/m
	Sanierungsbecken, zu	Durchfluß	m³/h
	Sanierungsbecken, zu	Sauerstoffgehalt	%
uft	Sanierungsbecken, zu	Kohlendioxidgehalt	%
	Sanierungsbecken, zu	Temperatur	°C
	Sanierungsbecken, ab	Sauerstoffgehalt	%
-	Sanierungsbecken, ab	Kohlendioxidgehalt	%
Boden	Sanierungsbecken	Temperatur	°C

Tab.19: In der Bodensanierungsanlage Hirschfeld analytisch ermittelte Parameter

Meßort	Phase	Meßgröße	Einheit
	Bioreaktor	Tensidkonzentration	mg/l
11 2 1	Bioreaktor	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³	
Wasser	Bioreaktor	TOC	mg/l
	Sanierungsbecken, ab	Tensidkonzentration	mg/l
	Sanierungsbecken, ab	NO ₃ , NO ₂ , NH ₄ ⁺ , PO ₄ ³	mg/l
	Sanierungsbecken, ab	TOC	mg/l
	Sanierungsbecken	Wasserhaltekapazität	%
Boden	Sanierungsbecken	Feuchte	%
	Sanierungsbecken	MKW-Gehalt	mg/kg

5.3.2. Betrieb der Bodensanierungsanlage

Versuchsbedingungen und verfahrenstechnische Parameter

Bei den drei in der Bodenreinigungssanlage Hirschfeld durchgeführten Sanierungsversuchen wurden verschiedene mit Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) kontaminierte Böden eingesetzt. Daher waren die Versuchsergebnisse nicht direkt miteinander vergleichbar. Um den Einfluß einzelner Prozeßparameter auf den Schadstoffabbau untersuchen zu können, wurde der Boden im Sanierungsbecken in Segmente unterteilt, die dann auf verschiedene Weise behandelt und separat beprobt wurden. Einen Überblick über die Versuchsbedingungen gibt Tabelle 20.

<u>Tab.20:</u> Bedingungen und verfahrenstechnische Parameter bei den in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld durchgeführten Versuchen

Versuch 1)	Versuchs- zeitraum [Monat/Jahr]	Boden- menge [t]	Gliederung in Segmente	MKW im Boden [mg/kg]	Perkola- tion und Belüftung	Zusätze zum Boden	Isolierung der Boden- oberfläche	Beheizung des Bodens
Versuch 1	XI/95-V/96	750	keine	1500	permanent	keine	keine	keine
Versuch 2/1	IX/96-XI/96	750	keine	1600	permanent	keine	keine	keine
			S1 (7×13m)				keine	
Versuch 2/2	XI/96-XII/96	I/96-XII/96 750	S2 (7×13m)	1200	permanent	keine	Luftpolsterf.	ja
			S3 (7×13m)				Holzhäcksel	
		1500	S4 (7×13m)				keine	
1 2 10			S1 (6,5×6,5m)	1650			keine	
			S2 (6,5×6,5m)	1744		Kompost	Luftpolsterf.	
Versuch 3	V/97-VIII/97	350	S3 (6,5×6,5m)	1892	4 h/d		Holzhäcksel	- 1
			S4 (6,5×6,5m)	1948		7 79,814	Holzhäcksel	
			S5 (6,5×6,5m)	1854		keine	Luftpolsterf.	
		S6 (6,5×6,5m)	2028			keine		

¹⁾ Bei Versuch 2 Untergliederung in 2/1 und 2/2, da nach 76 Tagen Beginn der individuellen Behandlung einzelner Versuchsfelder mit unterschiedlicher Isolierung

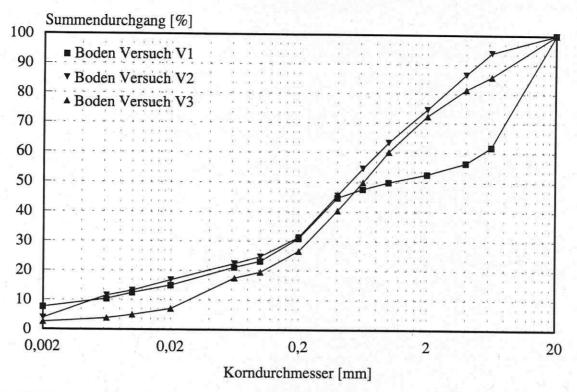
Die Zudosierung von Nährstoffen erfolgte in Abhängigkeit des Nährstoffgehaltes im Prozeßwasser am Ablauf des Behandlungsbeckens. Die Konzentration anorganischer Stickstoffverbindungen (Ammonium, Nitrit und Nitrat) im Prozeßwasser wurde täglich mit Merckoquant-Teststäbchen (Merck) bestimmt. Bei Unterschreitung eines Gesamtstickstoffgehaltes von 10 mg/l wurden 100 bis 200 Liter Nährlösung in den Perkolationsstrom eingespeist. Da Phosphat im Ablaufwasser auf Grund seiner starken Adsorption am Boden kaum nachweisbar war (vergleiche Abschnitt 3.2.), wurde Phosphat nicht auf der Basis von Analysendaten, sondern zusammen mit dem Stickstoff in einem durch die Zusammensetzung der Nährlösung gegebenen Verhältnis zugesetzt. Die Nährlösung enthielt 250 g/l NH₄Cl und 50 g/l NaH₂PO₄ (= 65 g/l Stickstoff und 13 g/l Phosphor).

Charakterisierung der behandelten Böden

Die in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld behandelten Böden stammten von ehemaligen Tankstellenstandorten und waren mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminiert. Vor Befüllung des Sanierungsbeckens mit dem Boden wurde zunächst geprüft, ob das Bodenmaterial überhaupt für eine Behandlung nach dem Perkolationsprinzip geeignet war.

Durch das akkreditierte Prüflabor Umweltanalytik Dr. Rietzler & Kunze, Freiberg, wurden Siebanalysen erstellt. Die Korngrößenverteilungen der verwendeten Böden sind in Abbildung 52 dargestellt. Aus den Körnungslinien wird ersichtlich, daß sich die Böden im Feinkornbereich ähnelten und alle einen Schluff-Ton-Anteil (Partikel < 0,063 mm) von ca. 20 % besaßen. Wenn der

Anteil der schluffigtonigen Bestandteile nicht wesentlich mehr als 20 Masse-% beträgt, ist der Boden für eine Behandlung nach dem Perkolationsprinzip geeignet.



<u>Abb.52:</u> Körnungslinien der in den Versuchen 1 bis 3 in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld verwendeten Böden

Beprobung der Böden

Die Anzahl und die Masse aus einem Haufwerk zu nehmender Einzelproben richtet sich nach der Masse und der Korngröße des zu beprobenden Materials. Die Bodenmenge betrug in Versuch 1 und 2 jeweils 750 t und der Korndurchmesser ≤ 20 mm. Daraus ergab sich nach LAGA [1985] eine Mindestzahl von 8 Einzelproben mit einer Probenmasse von jeweils 1200 g.

Bei einer Beprobung des gesamten Versuchsfeldes wurden jeweils 12 Einzelproben genommen. Um eine repräsentative Mischprobe zu erhalten, wurden die Probenahmestellen in einem rechtwinkligen Raster auf dem Versuchsfeld angeordnet. Die Bodenentnahme erfolgte stets in einem Bereich von je einem Quadratmeter um den jeweiligen Probenahmepunkt. Die Einzelproben wurden mit einem Riverside-Bohrer ∅7 cm (Ejkelkamp Agrisearch Equipment) drehend über die gesamte Bodentiefe von 80 cm entnommen. Mischproben wurde aus den Einzelproben durch homogenes Vermischen und unter Entfernen größere Steine und Fremdkörper gewonnen [GDCH 1996]. Durch wiederholtes Aufkegeln, Abplatten, Vierteln und Verwerfen je zwei gegenüberliegender Viertel nach CRÖSSMANN [1995] wurde die Mischprobe auf die für die Analyse benötigte Bodenmenge verjüngt. Alle Bodenproben wurden bis zur Analyse bei −18°C gelagert.

In den Versuchen 2 und 3 wurde das Versuchsfeld segmentiert und die einzelnen Segmente individuell behandelt (bei Versuch 2/2 vier Segmente zu je 7 m \times 13 m und bei Versuch 3 sechs Segmente zu je 6,5 m \times 6,5 m). Auf Grund der individuellen Behandlung mußten die einzelnen Segmente auch unabhängig voneinander beprobt werden. In Versuch 2/2 wurde jedem Segment 7 Einzelproben und in Versuch 3 nur 5 verschiedene Einzelproben entnommen.

3.5.3. Temperatur und Kohlenwasserstoffabbau im Boden in Abhängigkeit der Prozeßbedingungen

Sanierungsversuch 1

Der Versuch 1 diente dazu, den allgemeinen Sanierungsverlauf bei Behandlung eines mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Bodens in der nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden large scale-Anlage zu beobachten, ohne daß die Prozeßbedingungen variiert wurden. Ziel war es, das Anlagenverhalten zu testen und während des Betriebes auftretende Schwrierigkeiten zu erkennen. Zu dieser Zeit war die Online-Meßwerterfassung und -Prozeßvisualisierung noch nicht vollständig in Betrieb. Aus diesem Grund konnten während des Versuches nur die analytischen Parameter und die Temperatur dokumentiert werden. Auch die Ausrüstung zur Prozeßwasserbeheizung war noch nicht funktionstüchtig.

Bodentemperatur, Mineralölkohlenwasserstoffabbau und Nährstoffe

Da der Versuch 1 im Spätherbst begann (Versuchszeitraum November 1995 bis Mai 1996), kühlte der zu sanierende Boden zunächst stark aus und war sogar zeitweilig gefroren. Damit war eine Bodenbeprobung nicht möglich. Während der Frostperiode wurde sowohl die Prozeßwasserperkolation als auch die Belüftung des Bodens unterbrochen.

Nach ca. 4 Monaten war der Boden auf Grund der nun wärmeren Witterung aufgetaut und wieder beprobbar. Wie die Kohlenwasserstoff-Analytik zeigte, hatte sich der Schadstoffgehalt im Boden innerhalb der ersten Versuchsphase nur wenig verändert (Abnahme von 1500 auf 1200 mg/kg), weil die Bodenmikrobiologie durch die niedrigen Temperaturen gehemmt war. Mit steigender Bodentemperatur beschleunigte sich der Kohlenwasserstoffabbau und nach einer Behandlungsdauer von insgesamt 6 Monaten wurde ein Restschadstoffgehalt von 400 mg/kg gemessen, womit das Sanierungsziel, der Zuordnungswert Z 1.2 nach LAGA [1995], erreicht war.

Messungen des Nährstoffgehaltes im perkolierten Prozeßwasser zeigten, daß zum Versuchsbeginn nicht zu viel Nährstoffe zugegeben werden dürfen, um eine Überdüngung zu verhindern. Das zugesetzte Ammonium wurde durch Nitrifikanten zu Nitrit und dieses weiter zu Nitrat oxidiert. Zum Versuchsende wurden im Prozeßwasser kein Ammonium, etwa 5 mg/l Nitrit aber 250 mg/l Nitrat nachgewiesen.

Messungen der Bodentemperatur in unterschiedlicher Tiefe der 0,8 m mächtigen Bodenschüttung führten zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Temperatur nahe der Oberfläche niedriger war als in der Nähe des Beckenbodens. Das weist darauf hin, daß Wärmeverluste nicht, wie anfangs erwartet, primär an der Unterseite der Schüttung, sondern vor allem an der Oberfläche auftreten.

Problemstellungen für weitere Versuche

Aus den Ergebnissen dieses Versuches ergaben sich folgende Fragestellungen:

- 1. Inwieweit läßt sich die Temperatur im zu sanierenden Boden durch die Prozeßwasserbeheizung erhöhen?
- 2. Welchen Einfluß hat eine Oberflächenabdeckung mit geeigneten Isolationsmaterialien auf die Bodentemperatur und den Mineralölkohlenwasserstoffabbau?
- 3. Kann der Schadstoffabbau durch den Einsatz von Tensiden beschleunigt werden?

Sanierungsversuch 2

In Versuch 2 (Versuchszeitraum September bis Dezember 1996) sollten die Erfahrungen aus Versuch 1 und die in Labor- und Technikumsversuchen gewonnenen Ergebnisse zur Optimierung des Sanierungsprozesses in der *large scale*-Anlage genutzt werden. Die Laboruntersuchungen hatten gezeigt, daß die Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus im Boden weniger von der

mikrobiellen Aktivität der Mikroorganismen, sondern primär von der Bioverfügbarkeit der Schadstoffe bestimmt wird. Es war jedoch zu berücksichtigen, daß die Laborexperimente unter idealisierten Bedingungen, beispielsweise bei einer Temperatur von 30°C, durchgeführt wurden und daher nicht ohne weiteres auf die Praxis übertragbar waren.

Bodentemperatur

Während der ersten 65 Versuchstage wurde der Mineralölkohlenwasserstoffabbau ohne Beheizung und Isolierung des Bodens untersucht. In dieser Versuchsphase betrug die Bodentemperatur durchschnittlich 12,3°C und war damit nur wenig höher als die mittlere Temperatur der Umgebung (Tabelle 21). Entsprechend gering war die Schadstoffabnahme im Boden (siehe unten). Ab dem 65. Versuchstag wurde das Prozeßwasser beheizt, wobei die durchschnittliche Wassertemperatur beim Eintritt in die Beregnungsleitungen 30 bis 35°C betrug. Beim Transport durch die auf dem Boden liegenden 13 m langen Beregnungsleitungen kühlte sich das Prozeßwasser stark ab (laut Messung um $\Delta T = 19$ K). Infolge der Wärmeverluste erwärmte sich der Boden ungleichmäßig (je nach der Lage zur Prozeßwassereinspeisung) und die durchschnittliche Erwärmung des Bodens gegenüber der Umgebung war relativ gering (nach einer Woche war der Boden 5 K wärmer; siehe Abbildung 53). Der Großteil der mit dem Prozeßwasser zugeführten Wärme wurde vermutlich an die Hallenluft abgegeben und stand so für die Beheizung des Bodens nicht zu Verfügung.

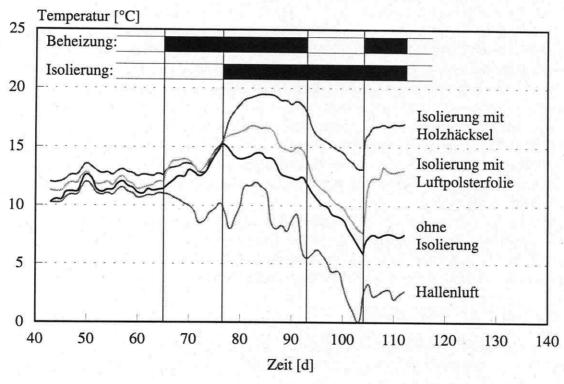


Abb.53: Temperaturentwicklung im Boden während der biologischen Behandlung eines mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Bodens in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld (Versuch 2)

Um den Wärmeverlusten entgegenzuwirken, wurde der Boden in 7 m × 13 m große Segmente unterteilt und zwei Segmente mit Isolationsmaterial (einlagige, nicht perforierte Luftpolsterfolie bzw. 20 cm dicke Holzhäckselschicht) abgedeckt. Das Isolationsmaterial wurde direkt über den Beregnungsleitungen ausgebracht. Die Isolierung mit Holzhäcksel verursachte keine Materialkosten, weil dafür geschreddertes Altholz verwendet wurde. Das Verteilen der Holzhäcksel war aber wesentlich zeitaufwendiger als das Ausbringen der Luftpolsterfolie, weil ein Befahren der

Bodenoberfläche mit einem Radlader wegen der mechanisch empfindlichen Beregnungsleitungen nicht möglich war (ökonomische Aspekte der Oberflächenisolierung vergl. Abschnitt 3.5.4. und [ZEHNSDORF et al. 1998]). Zur Kontrolle blieben zwei Segmente unisoliert. Bei fortgesetzter Beheizung des Prozeßwassers zeigten die verschieden isolierten Segmente eine voneinander deutlich abweichende Temperaturentwicklung (Abbildung 53). Innerhalb einer Woche erreichte der Holzhäcksel-isolierte Boden eine Temperatur von fast 20°C, der mit Luftpolsterfolie bedeckte Boden 17°C und der nicht isolierte Boden nur eine Temperatur von 14,5°C (Temperaturerhöhung durch das Isoliermaterial um 5,5 bzw. 2,5 K).

Die wärmespeichernde Wirkung des Bodens zeigte sich, als die Prozeßwasserperkolation für 12 Tage unterbrochen und der Boden nur noch belüftet wurde. Obwohl sich die Hallenluft in diesem Zeitraum bis auf den Gefrierpunkt abkühlte, sank die Bodentemperatur im Holzhäckselisolierten Segment nur auf 13,5°C, aber im nicht isolierten Segment auf 6°C ab.

Bei Wiederinbetriebnahme der Heizung erreichte der Boden unabhängig von der Isolierungsart wieder schnell eine stationäre Temperatur. Dieses Verhalten ließ die Idee entstehen, das Prozeßwasser nur intervallweise zu erwärmen und auf diese Weise die Heizkosten zu reduzieren. Obwohl die Umgebungstemperatur am Ende des Versuches niedrig war, wurden im Boden durch die kombinierte Heizung und Isolierung Temperaturen erreicht, bei denen ein Kohlenwasserstoffabbau noch durchaus möglich ist. Zum Versuchsende war der Effekt der Bodenisolierung besonders deutlich zu erkennen (Temperaturunterschied zwischen isoliertem und nicht isoliertem Boden 9,5 bzw. 5,5 K).

Mineralölkohlenwasserstoffabbau

Während der ersten 65 Tage betrug die Durchschnittstemperatur im Boden nur 12,3°C und die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus war entsprechend gering (Tabelle 21). Der Mineralölkohlenwasserstoffgehalt reduzierte sich in diesem Zeitraum von ca. 1600 auf 1230 mg/kg. Bei Beheizung des Bodens mit perkoliertem Prozeßwasser und gleichzeitiger Oberflächenisolierung erhöhte sich die Schadstoffabbaurate beträchtlich. Die Korrelation zwischen der Abbaurate und der Bodentemperatur zeigt Tabelle 21. Die Entwicklung des Schadstoffgehaltes im Boden ist in Abbildung 54 für den gleichen Zeitraum dargestellt. Wie zu erwarten, nahm die Kohlenwasserstoffkonzentration im Boden mit der Holzhäckselisolierung am stärksten ab.

Wenn Holzbestandteile bei der weiteren Nutzung des gereinigten Bodens stören, stellt die Isolierung der Bodenoberfläche mit Luftpolsterfolie eine sinnvolle Alternative zur Holzhäckselisolierung dar. Die Isolierung mit Luftpolsterfolie beschleunigte den Schadstoffabbau zwar auch, die Effekte waren aber nicht so stark wie mit den Holzhäcksel. Die geringere Wirkung der Luftpolsterfolie könnte damit zusammenhängen, daß die Folie den Boden abdichtet und dadurch die Sauerstoffzufuhr beeinträchtigt. So kam es in der oberen Bodenschicht unter der Folie zur Ausbildung von Staunässe. Außerdem war die Isolierwirkung einer einlagigen Folie unter Umständen zu gering.

Tab.21: Geschwindigkeit des Mineralölkohlenwasserstoffabbaus $-\Delta C_{\text{MKW,B}}/\Delta t$ und mittlere Temperatur im Boden bzw. der Umgebung in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld in Abhängigkeit der Beheizung und der unterschiedlichen Isolierung (Versuch 2)

Zeitraum [d]	Temperatur in Umgebung ϑ_U [°C]	Beheizung	Art der Isolierung	Temperatur des Bodens ϑ_B [°C]	Abbaurate $-\Delta C_{\text{MKW,B}}/\Delta t$ [mg/kg/d]
065	11,1	keine	keine	12,3	5,8
			keine	10,7	6,7
76115	7,0	zeitweilig	Luftpolsterfolie	13,3	13,7
			Holzhäcksel	17,0	18,5

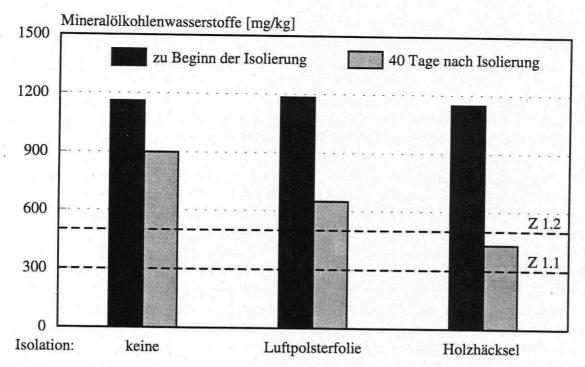


Abb.54: Mineralölkohlenwasserstoffgehalt zu Beginn und nach 40 Tagen der individuellen Behandlung des Bodens in unterschiedlich isolierten Segmenten in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld (Versuch 2; 76. bis 115. Versuchstag)

Tensidapplikation

Ein häufig bei der mikrobiologischen Bodensanierung auftretendes Problem besteht im Stagnieren des Abbauprozesses bei einer bestimmten, unter anderem von der Boden- und Schadstoffart abhängigen Restkonzentration. Der Schadstoff ist dann für die Mikroorganismen schwer zugänglich und wird deshalb nur noch langsam umgesetzt. In Laborversuchen wurde gezeigt, daß der Einsatz von Tensiden unter bestimmten Bedingungen zu einer Verringerung des Restschadstoffgehaltes im Boden führt (siehe Abschnitt 3.4.3.). In der Bodensanierungsanlage Hirschfeld sollten diese Ergebnisse an einem real kontaminierten Boden überprüft werden.

Zu diesem Zweck wurde ein unisoliertes Segment am 98. und 100. Versuchstag mit jeweils 2 m³ Tensidlösung (5 g/l Präwozell F1214/5 N) beregnet. Das verwendete nichtionogene Tensid ist biologisch leicht abbaubar (siehe Abschnitt 3.4.2.) und stellt damit keine neue Belastung für den Boden dar. Der auf die Bodenmasse bezogene Tensideinsatz betrug 150 mg/kg. Obwohl die applizierte Tensidmenge gering war, verringerte sich der Kohlenwasserstoffgehalt des behandelten Bodens viel stärker als im unisolierten Vergleichssegment ohne Tensidanwendung (MKW-Gehalt des Bodens zwei Wochen nach dem Tensideinsatz 325 bzw. 900 mg/kg im Vergleichssegment). Dieses Ergebnis, das die Erwartungen bei weitem übertraf, darf aber nicht überbewertet werden, weil es auf einem Einzelversuch basiert.

In Zusammenfassung der Ergebnisse des Versuches 2 ist festzustellen, daß die Bodenerwärmung mit beheiztem Prozeßwasser allein nur zu geringen Effekten führt. In Kombination mit einer Oberflächenisolierung erhöhte die Prozeßwasserheizung die Bodentemperatur signifikant und beschleunigte den Schadstoffabbau. Die Isolierung mit Holzhäcksel war zwar zeitaufweniger, führte aber zu wesentlich stärkeren Effekten als die Isolierung mit Luftpolsterfolie. Die Luftpolsterfolie beeinträchtigte die Belüftung und hatte eine partielle Vernässung des Bodens zur Folge. Die beim Tensideinsatz erzielten positiven Effekte bedürfen einer weiteren Überprüfung.

Problemstellungen für weitere Versuche

Aus den Ergebnissen des Versuches 2 ergaben sich folgende Fragestellungen:

- 1. Kann das Auftreten von Staunässe durch das Perforieren der Luftpolsterfolie vermieden werden?
- 2. Verbessert sich die Isolierwirkung der Luftpolsterfolie bei doppellagiger Verwendung?
- 3. Kann der Boden allein durch das Untermischen von Kompost ausreichend erwärmt werden?
- 4. Welche Wirkung hat der Kompostzusatz auf den Kohlenwasserstoffabbau im Boden?
- 5. Welchen Effekt hat das Tensid, wenn die Zugabe erst bei einer deutlichen Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus erfolgt?

Sanierungsversuch 3

In Versuch 3 (Versuchszeitraum Mai bis August 1997) wurden 350 t mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierter Boden mit Bauschuttanteilen und einem durchschnittlichen Schadstoffgehalt von 1800 mg/kg behandelt. In diesem Versuch wurde der Boden von Beginn an in sechs 6,5 m × 6,5 m große Segmente unterteilt, in denen eine individuelle Behandlung erfolgte. Die Segmente unterschieden sich hinsichtlich des Kompostzusatzes (10 Vol.% Kompost mit dem Rottegrad IV bzw. ohne Kompost) und in der Oberflächenisolierung (ohne Isolierung, 20 cm Holzhäcksel bzw. doppellagige perforierte Luftpolsterfolie; siehe Tabelle 20).

Da ein Vorversuch im Labormaßstab zeigte, daß der Boden nur eine geringe Wasserdurchlässigkeit besaß und daher zur Vernässung neigte, wurde das Prozeßwasser nicht permanent, sondern nur 4 Stunden pro Tag perkoliert. Aus diesem Grund und wegen der warmen Witterung wurde auf eine Prozeßwasserbeheizung gänzlich verzichtet. Alternativ zur Prozeßwasserbeheizung wurde dem Boden Kompost zugemischt, um durch die mikrobiellen Abbauprozesse des Komposts eine Bodenerwärmung zu erreichen. Um die Wärmeverluste weiter zu verringern, wurde der Boden nur in Verbindung mit der Prozeßwasserberegnung für 4 h/d belüftet.

Bodentemperatur

Um den Einfluß des Kompostzusatzes und der Oberflächenisolierung auf die Entwicklung der Bodentemperatur mit größerer Präzision zu erfassen, wurde das Temperaturprofil über die Höhe der Bodenschüttung in den sechs individuell behandelten Segmenten mehrmals vermessen. Die Profilmessungen bestätigten nochmals, daß Temperatureinflüsse der Umgebung primär an der Bodenoberfläche und nicht, wie früher angenommen, am Beckenboden einwirkten.

Schon nach einem Tag war die Temperatur in den komposthaltigen Böden viel höher als im Boden ohne Kompost (Abbildung 55). Der rasche Temperaturanstieg in den Segmenten mit Kompost wurde durch die Zersetzung des organischen Materials verursacht, die sicher durch die mechanische Beanspruchung bei Herstellung der Kompost-Boden-Mischung begünstigt wurde (Sauerstoffeintrag und Schaffung neuer Reaktionsflächen). Bereits nach 6 Tagen waren die Temperaturunterschiede zwischen den Segmenten mit bzw. ohne Kompost geringer als bei der ersten Messung, weil die Wärmeproduktion auf Grund des hohen Rottegrades des Komposts nicht lange anhielt (die mikrobiell leicht verwertbaren Komponenten des Komposts waren schnell erschöpft). Nach 27 Tagen war die Temperatur in den Segmenten mit Kompost aber immer noch um etwa 3 K höher. Über die Prozeßdauer von 63 Tagen lag die Temperatur in den Segmenten mit Kompost durchschnittlich um 3,5 K höher, im Zeitraum vom 63. bis zum 105. Tag aber nur noch um 1,5 K.

Die Wirkung der verschiedenen Isolierungen auf das Temperaturprofil im Boden wurden erst nach dem Zurückgehen der Wärmeproduktion deutlich sichtbar (Abbildung 55, rechts). Die beste Isolierwirkung zeigte die Holzhäckselschicht, bei der sich kurzzeitige Schwankungen der Umgebungstemperatur nur wenig auf die Bodentemperatur auswirkten. Bei diesem Isoliermaterial lag

das Temperaturgefälle vor allem in der 20 cm dicken Isolierschicht und die Bodentemperatur war daher annähend unabhängig von der Bodentiefe. Verglichen mit den nicht isolierten Segmenten führte die doppellagige Luftpolsterfolie auch zu einer Temperaturerhöhung im Boden. Obwohl die Temperatur in tiefen Bodenschichten nur wenig von der Art des verwendeten Isoliermaterials beeinflußt wurde, lag die über das gesamte Bodenprofil gemittelte Temperatur bei der Holzhäckselisolierung höher.

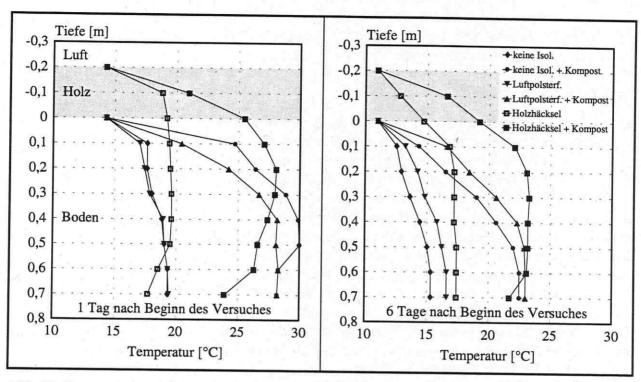


Abb.55: Temperaturprofile im Boden in Abhängigkeit der Oberflächenisolierung und des Kompostzusatzes bei der biologischen Behandlung eines mit Mineralölkohlenwasserstoffen kontaminierten Bodens in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld (Versuch 3)

Durch die fehlende Beheizung (eine Prozeßwasserheizung hätte sich nicht gelohnt, da der Boden wegen seiner hydrodynamischen Eigenschaften nur 4 h/d perkoliert wurde) war der Effekt der Isolierung bezüglich der Bodentemperatur relativ gering. Verglichen mit dem nicht isolierten Boden war die Temperatur bei Isolierung mit Holzhäcksel 2 K und mit Luftpolsterfolie 1,4 K höher. Insgesamt war die Bodentemperatur trotz fehlender Heizung viel höher als in Versuch 2, weil der Versuch 3 in den Sommermonaten bei viel höheren Umgebungstemperaturen durchgeführt wurde (Tabelle 22).

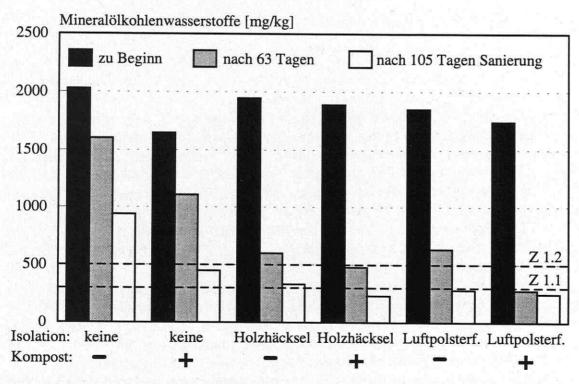
Tab.22: Geschwindigkeit des Mineralölkohlenwasserstoffabbaus $-\Delta C_{\text{MKW,B}}/\Delta t$ und mittlere Temperatur im Boden bzw. der Umgebung in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld in Abhängigkeit der Kompostzugabe und der Oberflächenisolierung (Versuch 3)

Zeitraum [d]	Temperatur in Umgebung ϑ_U [°C]	Art der Isolierung	Bodenzusatz	Temperatur des Bodens ϑ_B [°C]	Abbaurate $-\Delta C_{\text{MKW,B}}/\Delta t$ [mg/kg/d]
		keine	-	16,7	6,7
		keine	Kompost	19,5	8,6
063	17,6	Luftpolsterfolie		17,3	19,4
		Luftpolsterfolie	Kompost	21,7	23,3
		Holzhäcksel		18,5	21,4
		Holzhäcksel	Kompost	21,7	22,4

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß sich durch den Kompostzusatz zum Boden zu Beginn des Sanierungsprozesses eine deutliche Temperaturerhöhung erzielen läßt, die mittels einer geeigneten Isolierung über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten werden kann. Als Isoliermaterial war die 20 cm Holzhäckselschüttung wirksamer als die doppellagige Luftpolsterfolie. Ein Zusatz von 10 Vol.% Kompost vom Rottegrad IV scheint aber keine echte Alternative zur Wärmezufuhr mit beheiztem Prozeßwassers zu bilden und sollte daher nur bei hoher Umgebungstemperatur und in Fällen zur Anwendung kommen, in denen eine kontinuierliche Prozeßwasserperkolation auf Grund ungünstiger hydrodynamischer Eigenschaften des zu sanierenden Bodens nicht möglich ist.

Mineralölkohlenwasserstoffabbau

Die höhere Durchschnittstemperatur im komposthaltigen Boden führte innerhalb der ersten 63 Sanierungstage nur zu einem geringfügig beschleunigten Abbau der Kohlenwasserstoffe, wenn man jeweils in gleicher Weise isolierte Flächen miteinander vergleicht (durchschnittlich 18 % schnellerer Abbau im Boden mit Kompost, Abbildung 56 und Tabelle 22). Vom 63. bis zum 105. Tag der Sanierung war keine Korrelation mehr zwischen Kompostgehalt und der Geschwindigkeit des Schadstoffabbaus festzustellen. Zu erklären ist dies damit, daß die Abbaurate in diesem Zeitraum weniger von der Bodentemperatur, sondern vielmehr von der Bioverfügbarkeit der im Boden enthaltenen Kohlenwasserstoffe bestimmt wurde. In Segmenten, in denen der Kohlenwasserstoffgehalt des Bodens bereits auf etwa 500 mg/kg reduziert war, kam der Abbau fast vollständig zum Erliegen (Abbildung 57).



<u>Abb.56:</u> Mineralölkohlenwasserstoffabbau während der individuellen Behandlung unterschiedlich isolierter und teilweise mit Kompost versetzter Segmente in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld (Versuch 3)

Nach einer Sanierungsdauer von 63 Tagen war der Schadstoffgehalt im wärmeisolierten Boden von anfänglich etwa 1850 mg/kg auf ca. 500 mg/kg reduziert, während der Boden in den nicht isolierten Segmenten noch weit mehr als 1000 mg/kg Kohlenwasserstoffe enthielt. Im isolierten Boden war die Stagnationsphase des Kohlenwasserstoffabbaus zu diesem Zeitpunkt bereits erreicht, und der Schadstoffgehalt wurde trotz hoher Bodentemperatur, ausreichender Bodenfeuchte und Sauerstoffversorgung und regelmäßiger Nährstoffdosierung kaum noch weiter reduziert. Der Boden ohne Isolierung enthielt dagegen nach 63 Tagen immer noch bioverfügbare Kohlenwasserstoffe und der Schadstoffabbau kam zwar langsam aber kontinuierlich weiter voran. Das beschriebene Stagnieren des Abbaus führte dazu, daß sich die Schadstoffgehalte in den einzelnen Segmenten zum Versuchsende hin immer mehr einander anglichen.

Die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus $-\Delta C_{\rm MKW,B}/\Delta t$ war in den isolierten Segmenten innerhalb der ersten 63 Tage fast um den Faktor 3 größer (Tabelle 22), obwohl die Isolierung nur zu einer relativ geringen Erhöhung der Bodentemperatur führte. Das legt die Vermutung nahe, daß von der Bodenisolierung neben der Temperatursteigerung noch andere Effekte ausgehen, die zu einem beschleunigten Abbau führen. Denkbar wäre z.B. eine ausgeglichenere Temperatur und eine gleichmäßigere Feuchteverteilung über die Schütthöhe des Bodens.

Ein Vergleich der Schadstoffabbauraten in Versuch 2 und 3 zeigt, daß sich mit der Luftpolsterfolie ebenso gute Effekte erzielen lassen wie mit der Holzhäckselisolierung, vorausgesetzt, die Folie wird doppellagig verwendet und ist perforiert. Die im Versuch 2 beobachteten negativen Folgen der Folienisolierung wie die Bodenvernässung waren im Versuch 3 nicht festzustellen. Damit stellt der Einsatz der Luftpolsterfolie eine echte Alternative zur Isolierung mit Holzhäcksel dar.

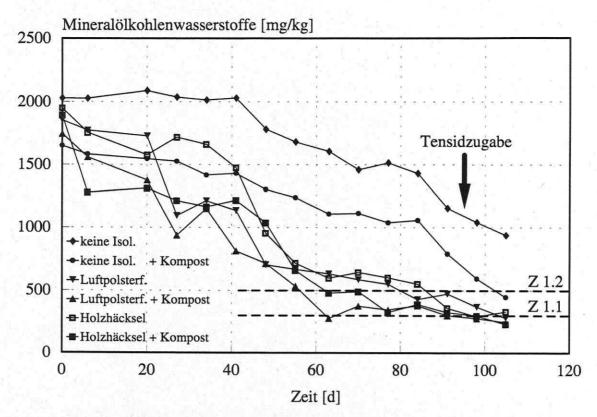
Tensidapplikation

Die Stagnation des Kohlenwasserstoffabbaus im Boden der isolierten Segmente nach etwa 60 Tagen Behandlung ist entweder auf die schwere Abbaubarkeit oder auf die mangelnde Bioverfügbarkeit der Restkohlenwasserstoffe zurückzuführen.

Um die Bioverfügbarkeit der am Boden sorbierten Restkohlenwasserstoffe zu erhöhen, wurden am 95. Versuchstag während der 4 h dauernden Beregnungsphase 165 kg des biologisch leicht abbaubaren, nichtionischen Tensids Präwozell F1214/5 N (Buna GmbH) mit der Nährlösungspumpe direkt in den Prozeßwasserstrom eingespeist. Bei einem Flüssigkeitsstrom von 2,5 m³/h wurden innerhalb von 4 h 10 m³ Prozeßwasser mit dem Tensid verregnet. Daraus ergibt sich eine Tensidkonzentration von 16,5 g/l im Prozeßwasser bzw. auf die Bodenmasse von 350 t bezogen ein spezifischer Tensideinsatz von 470 mg/kg. Nach der Tensidzugabe wurde der Boden permanent mit 210 m³/h belüftet, um den aus dem mikrobiellen Tensidabbau resultierenden höheren Sauerstoffbedarf zu decken.

Eine Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus in den Segmenten mit dem noch stark belasteten Boden (nicht isolierte Bereiche) konnte nicht sicher nachgewiesen werden (Abbildung 57). Auch eine Verringerung des Restschadstoffgehaltes in den Segmenten mit stagnierendem Abbau war nicht feststellbar. Für die geringe Wirkung könnten die Tensidsorption am Boden bzw. ein vorschneller Tensidabbau verantwortlich gemacht werden. Gegen diese Annahmen spricht aber, daß bis zu 110 mg/l Tensid im Ablaufwasser des Sanierungsbeckens nachweisbar waren und daß die maximale Tensidkonzentration im Ablauf erst 3 Tage nach der Tensidapplikation erreicht wurde.

Aus ökonomischer und ökologischer Sicht sollte bei dieser Art von Bodenmaterial besser auf einen Tensideinsatz verzichtet werden. Außerdem zeigen die unterschiedlichen Wirkungen des Tensids in Versuch 2 und 3, daß die mit einer speziellen Boden-Schadstoff-Kombination gewonnenen Erfahrungen zum Tensideinsatz nicht ohne weiteres auf andere Schadensfälle übertragbar sind.



<u>Abb.57:</u> Mineralölkohlenwasserstoffe im Boden der individuell behandelten Segmente (Unterschiede in der Isolierung und im Kompostzusatz) mit Tensidapplikation in der Bodensanierungsanlage Hirschfeld (Versuch 3)

4. Ökonomische Bewertung des Bodensanierungsverfahrens

Ein Beitrag von Dr. S. Reinhard

Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. Niederlassung Roßwein, OT Haßau 16 B, 04741 Roßwein

Die ökonomische Bewertung des Sanierungsverfahrens in der Bodenreinigungsanlage Hirschfeld basiert auf Daten des Bodenbehandlungsversuches 3 in der *large scale*-Anlage. Ein Ziel dieses Versuches und der im folgenden dargestellten ökonomischen Analyse war es, ein wirtschaftlich tragfähiges Verfahren zu finden. Bei dem Versuch 3 wurde der zu sanierende Boden im Behandlungsbecken in sechs Parzellen unterteilt, die jeweils individuell behandelt und beprobt wurden (Unterschiede hinsichtlich des Kompostzusatzes und der Isolierung der Bodenoberfläche; siehe Abschnitt 3.5.).

Die Dauer einer Bodenbehandlung nimmt entscheidenden Einfluß auf die Sanierungskosten. Dies ist bedingt durch sinkende Fixkosten pro Tonne Boden mit steigendem Jahresdurchsatz. Neben einer kurzen Behandlungsdauer wird das Erreichen eines möglichst niedrigen Sanierungsziels angestrebt, da die Kosten der Verwertung vom Restschadstoffgehalt abhängen. Beim Vergleich verschiedener Behandlungsverfahren in einer Deckungsbeitragsrechnung steht daher auf der Produktseite der schadstoffbelastete Boden, für den der Abfallerzeuger einen Entsorgungspreis entrichtet. Der Einsatz von Gebäuden, Maschinen, Arbeitskraft und Materialien für die Behandlung und die Verwertung des Bodens verursachen variable und fixe Spezialkosten, deren Höhe über den Deckungsbeitrag entscheidet. Der jährliche Deckungsbeitrag aus der Multiplikation des Deckungsbeitrags eines Verfahrens mit den möglichen Umläufen pro Jahr erlaubt eine zeitraumbezogene Bewertung einzelner Behandlungen.

Bei den Behandlungskosten ist zwischen verfahrensabhängigen und verfahrensunabhängigen Kosten zu unterscheiden. Während der Ein- und Ausbau des Materials, das Verlegen der Berieselungsschläuche und Meßfühler und die Reinigung des Beckens bei allen Behandlungsvarianten gleich hohe Kosten verursachte (verfahrensunabhängige Kosten), entstanden unterschiedliche zusätzliche Kosten durch das Einmischen des Komposts und die Abdeckung des Bodens mit dem Isolationsmaterial (siehe Tabelle 23). Letztere bilden zusammen mit den Abschreibungen für Abnutzung und den Kosten für die weitere Verwertung des behandelten Bodens die verfahrensabhängigen Kosten.

Der Boden mit der Bezeichnung "Kontrolle" enthielt weder Kompost noch war er oberflächenisoliert. In der Variante "Kompost" war der Boden zwar mit Kompost versetzt aber nicht isoliert. Die Versuchsfelder mit der Bezeichnung "Folie" bzw. "Häcksel" enthielten Boden ohne Kompost, waren aber mit doppellagiger, perforierter Luftpolsterfolie bzw. mit einer 20 cm starken Holzhäckselschicht abgedeckt. Der Boden in den beiden übrigen Parzellen war mit Kompost versetzt und gleichzeitig isoliert worden.

Die Behandlungen "Kontrolle", "Häcksel" und "Kompost" erreichten das Sanierungsziel LAGA-Wert Z 1.1 innerhalb von 105 Tagen nicht. Hier entstanden höhere Verwertungskosten als bei den übrigen Behandlungen. Die Kontrolle, die die geringste Abbauleistung zeigte, ist dem LAGA-Wert Z 2 zuzuordnen. Hier entstanden besonders hohe Verwertungskosten. Die Behandlung "Kompost + Folie" wies bereits nach 63 Tagen Schadstoffgehalte innerhalb LAGA Z 1.1 auf, so daß schon zu diesem Zeitpunkt eine Verwertung möglich gewesen wäre. Daher wurden für diese Behandlung die Kosten der Abschreibung für Abnutzung nur für 63 Tage berechnet.

Der Berechnung liegen folgende Preise zugrunde:

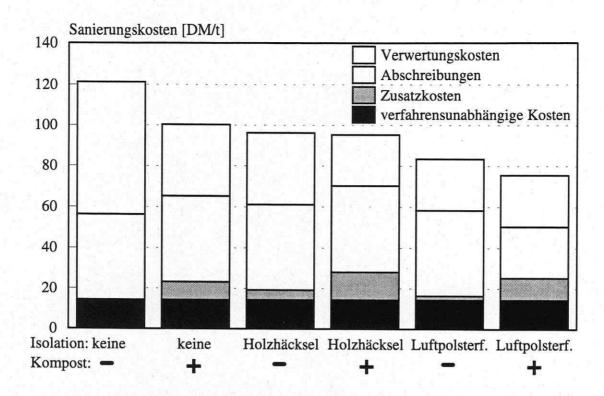
Arbeitszeit	40,00	DM/h
Radlader (inkl. Fahrer)	150,00	DM/h
Kompostmischer	4,46	DM/t
Luftpolsterfolie	1,00	DM/m ²
Holzhäcksel	3,00	DM/m³
Kompost	0,43	DM/m³
Verwertung Z 1.1 inkl. Transport	25,00	DM/t
Verwertung Z 1.2 inkl. Transport	35,00	DM/t
Verwertung Z 2 inkl. Transport	65,00	DM/t

<u>Tab.23:</u> Spezifische Kosten bei den einzelnen Bodenbehandlungsvarianten unter der Berücksichtigung unterschiedlicher Verwertungskosten und verschieden langer Behandlung

Art der Kosten	spezifische Kosten [DM/t] bei Variante							
	Kontrolle	Folie	Häcksel	Kompost	Folie + Kompost	Häcksel + Kompost		
verfahrensunabhängige Kosten	14,31	14,31	14,31	14,31	14,31	14,31		
Lohnkosten, Folie		0,27			0,27			
Lohnkosten, Holzhäcksel	× 4		2,67	Carlotte Market		2,67		
Lohnkosten, Kompost				2,23	2,23	2,23		
Maschinenkosten, Folie		110						
Maschinenkosten, Holzhäcksel	/		11-V-11-		6767-11	1 74 L 10		
Maschinenkosten, Kompost				6,31	6,31	6,31		
Materialkosten, Folie		0,70			0,70	- 0,51		
Materialkosten, Holzhäcksel			0,42		10/10/5-23 / 7	0,42		
Materialkosten, Kompost				0,43	0,43	0,43		
Abschreibung	42,00	42,00	42,00	42,00	25,00	42,00		
Verwertung inkl. Transport	65,00	25,00	35,00	35,00	25,00	25,00		
Summe	121,31	82,28	94,40	100,28	74,25	93,37		

Als kostengünstigste Behandlung ist die Komposteinmischung bei gleichzeitiger Folienabdeckung anzusehen, da hier das Sanierungsziel LAGA Z 1.1 innerhalb von 63 Tagen erreicht wurde. Die Behandlung "Folie" und die Behandlung mit den höchsten Zusatzkosten "Kompost + Häcksel" erreichten ebenfalls einen Schadstoffabbau bis zu diesem Zuordnungswert, allerdings erst nach 105 Tagen. Demgegenüber verursachten die restlichen Behandlungen, insbesondere die Kontrolle, höhere Verwertungs- und damit größere Gesamtkosten.

Entscheidenden Einfluß auf die Gesamtkosten haben die Verwertungskosten und, bedingt durch die hohen Gebäude- und Einrichtungskosten, die zeitabhängige Abschreibung für Abnutzung (Abbildung 58). Dagegen fallen die zusätzlichen Kosten einer Abdeckung oder einer Komposteinmischung weniger stark ins Gewicht. Daher muß eine zusätzliche Behandlung so gewählt werden, daß das Sanierungsziel in möglichst kurzer Zeit erreicht wird. Im speziellen Fall des Versuches 3 war dies die Komposteinmischung bei gleichzeitiger Folienabdeckung. Die Folienabdeckung verursachte die geringsten Zusatzkosten bei gutem Effekt. Im Gegensatz zu einer Komposteinmischung, die vor dem Einbau des Bodenmaterials in das Behandlungsbecken durchzuführen ist, kann die Folienabdeckung jederzeit vorgenommen werden. Daher sollte diese Behandlung in Betracht gezogen werden, um den Boden vor Auskühlung zu schützen.



<u>Abb.58:</u> Behandlungskosten, gegliedert in verfahrensunabhängige Kosten und in vom Verfahren abhängige Zusatzkosten, Abschreibungen für Abnutzung und Verwertungskosten am Beispiel des in der *large-scale* Bodensanierungsanlage Hirschfeld durchgeführten Versuches 3

5. Zusammenfassung

Ein Ziel des Forschungsprojektes war es, eine nicht mehr benötigte Silageanlage eines ehemaligen landwirtschaftlichen Betriebes zu einer nach dem Perkolationsprinzip arbeitenden biologischen Bodenreinigungsanlage umzubauen. Perkolationssysteme sind konstruktiv wesentlich aufwendiger und damit auch teurer als einfache Bodenmieten. Die vielfältigen Möglichkeiten der Prozeßsteuerung ermöglichen es aber, den Sanierungsverlauf im Perkolator zielgerichtet zu beeinflussen. Durch die Schaffung optimaler Lebensbedingungen kann das Leistungspotential der Kohlenwasserstoffe abbauenden autochthonen Mikroorganismen im zu behandelnden Boden effektiver genutzt werden. Ein schnellerer Schadstoffabbau verkürzt die Behandlungsdauer und ein entsprechend höherer Durchsatz an kontaminiertem Boden führt zu erheblichen Kostenreduzierungen.

Der Einfluß zeitweiliger Sauerstofflimitation auf die mikrobielle Aktivität

Aus der Literatur ist bekannt, daß aerobe Mikroorganismen auf eine Sauerstofflimitation mit der Aktivierung alternativer Elektronentransportsysteme reagieren können. Bei den dabei verstärkt gebildeten Cytochromen handelt es sich teilweise um den Kohlenwasserstoffabbau katalysierende, mischfunktionelle Oxidasen. Davon ausgehend wurde eine Arbeitshypothese aufgestellt, die besagt, daß eine kurzzeitige Sauerstofflimitation nach der Rückkehr zu unlimitierten Bedingungen zu einem beschleunigten Kohlenwasserstoffabbau führt. Ziel war es, den postulierten Effekt in der biologischen Bodenreinigung zur Verkürzung der Sanierungsdauer zu nutzen.

Parallel zu den Untersuchungen im Boden sollte der Effekt unter idealisierten Bedingungen in wäßriger Phase ohne Boden nachgewiesen werden. Die Versuche wurden an einer strikt aeroben Reinkultur (zum Benzen-, Toluen- und Ethylbenzenabbau befähigter *Pseudomonas fluorescens*-Stamm) im Turbidostat mit Benzoesäure als organischem Substrat ausgeführt.

Während der zweistündigen Sauerstofflimitation (Reduzierung des Sauerstoffgehaltes in der Gasphase des Reaktors) erhöhte sich die mikrobielle Aktivität der Mikroorganismenpopulation, die als Anteil der Zellen mit hoher Dehydrogenaseaktivität mit einer kombinierten CTC/DAPI-Färbung bestimmt wurde, um den Faktor 1,5. Nach Wiederherstellung unlimitierter Bedingungen führte der Aktivitätsanstieg zu einer Vergrößerung der spezifischen Substrat- und Sauerstoffverbrauchsrate, die nach der Sauerstofflimitation etwa 50 % höher war als davor. Die geringere Effizienz des Stoffwechsels nach der Limitation hatte eine Verringerung des Ertragskoeffizienten $Y_{X/S}$ zur Folge. Nach der Rückkehr zu unlimitiertem Zellwachstum verschwand der Induktionszustand der Mikroorganismen wieder allmählich und alle Meßgrößen nahmen wieder ihren Ausgangwert an. Bei einer zweiten Sauerstofflimitation reagierten die Mikroorganismen wie im ersten Limitationszyklus.

Kohlenwasserstoffabbau in einem Modellboden bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel

Um die durch die Sauerstofflimitation hervorgerufenen Effekte für einen schnelleren Schadstoffabbau über eine längere Prozeßdauer nutzen zu können, ist eine periodische Induktion durch wiederholte Limitationsphasen erforderlich. Um festzustellen, ob eine wiederholte Sauerstofflimitation tatsächlich zur Verbesserung des Schadstoffabbaus im Boden führt, wurde der Kohlenwasserstoffabbau bei periodischem aerob-anaerob-Wechsel mit dem Abbau unter permanent aeroben Bedingungen verglichen.

Die Untersuchungen wurden in einem Perkolator im Pilotmaßstab mit 100 kg artifiziell mit Dieselkraftstoff kontaminiertem Modellboden durchgeführt. Bei dem Modellboden handelt es sich um einen quarzreichen Sand (Flußschotterablagerungen der frühsaaleglazialen Mulde aus

der Kiesgrube Kleinpösna bei Leipzig, Korngrößenbereich 0...2 mm), der kaum schluffigtonige Bestandteile enthielt und praktisch organikfrei war (C-Gehalt < 100 mg/kg). Die Siebanalyse ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 487 μ m und eine spezifische Oberfläche von 4,67 m²/kg. Um einen schnellen Wechsel von aeroben zu anaeroben Bedingungen zu erreichen, wurde der Boden zeitweilig mit Prozeßwasser gesättigt (wiederholt 2 h Vernässung und 4 h aerober Perkolationsbetrieb).

Die Kreislaufführung des Prozeßwassers gewährleistete optimale Wachstumsbedingungen für die Mikroorganismen im Boden hinsichtlich pH, Temperatur und der Versorgung mit mineralischen Nährstoffen (pH = 6,0...7,2 und ϑ = 30°C; N, P und S stets in ausreichender Menge vorhanden). Messungen des Sauerstoffgehaltes im Boden ergaben, daß die angestrebten anaeroben Bedingungen nur in der Phase des intensiven Kohlenwasserstoffabbaus erreicht wurden. Im Vergleich zur Bodenbehandlung unter rein aeroben Bedingungen führte der aerob-anaerob-Wechsel weder zu einem beschleunigten Kohlenwasserstoffabbau noch zu einer Verringerung des Restschadstoffgehaltes im Boden. Unter Wechselbedingungen wurde aber eine Erhöhung des dissimilativ umgesetzten Kohlenwasserstoffanteils beobachtet, der sich in einer vermehrten Kohlendioxidbildung und in einem größeren Mineralisierungsgrad äußerte. Eine mögliche Erhöhung der potentiellen Stoffwechselleistung der Mikroorganismen unter Wechselbedingungen führte zu keinem beschleunigten Kohlenwasserstoffabbau, weil die Schadstoffabbaurate offensichtlich vor allem von Transportphänomenen und weniger von der Leistungsfähigkeit der Mikroorganismen bestimmt wurde.

Kinetik des Kohlenwasserstoffabbaus im Modellboden

Im Falle des Dieselöl-kontaminierten Bodens könnte der hohe Restschadstoffgehalt mit dem Zurückbleiben schwer abbaubarer Komponenten wie iso-Alkanen und Naphthenen erklärt werden. Hohe Restschadstoffgehalte wurden aber auch bei der aeroben Behandlung von mit den leicht abbaubaren Kohlenwasserstoffen Phenanthren bzw. n-Hexadekan kontaminierten Modellböden im Perkolator beobachtet. Die Anfangsbeladung des Bodens hatte keinen signifikanten Einfluß auf den Restschadstoffgehalt.

Details der Kohlenwasserstoffabbaukinetik waren aus der quasikontinuierlich erfaßten Kohlendioxidbildung viel besser erkennbar als aus den nur punktuell gemessenen Kohlenwasserstoffgehalten des Bodens. Die Abbaukinetik war praktisch immer die gleiche: Nach einer lag-Phase von 20 bis 30 h setzte ein merklicher Schadstoffabbau ein, der zunächst exponentiell erfolgte ($\mu \approx 0.14 \text{ h}^{-1}$). Nach etwa 50 h Kultivierung war die exponentielle Phase beendet, obwohl die Kohlenwasserstoffe im Boden noch nicht erschöpft waren und der Abbau weiter voranschritt. Eine modellgestützte Datenanalyse ergab, daß der Abbau in dieser Phase nicht durch den Sauerstoff sondern durch den Kohlenwasserstoff selbst limitiert wurde und der Transport der Kohlenwasserstoffe zu den Mikroorganismen der geschwindigkeitsbestimmende Faktor des Abbaus war. Mit fortschreitendem Abbau verringerte sich die Bioverfügbarkeit der Restkohlenwasserstoffe immer mehr, bis der Prozeß vollständig stagnierte.

Die Ursache mangelnder Bioverfügbarkeit der Kohlenwasserstoffe im Modellboden

In Bezug auf die Bioverfügbarkeit kann zwischen substratbedingten und matrixbedingten Einflüssen unterschieden werden. Um zu klären, welcher dieser zwei Einflüsse im untersuchten Modellboden dominiert, wurde der Kohlenwasserstoffabbau im Boden mit dem Abbau in wäßriger Phase ohne Boden verglichen. Im bodenfreien System verlief der Abbau schneller, der Restschadstoffgehalt war geringer und der Abbaugrad höher (Abbaugrad nach 600 h Behandlung 88 % gegenüber 45 % bei Dieselkraftstoff bzw. 99 % gegenüber 80 % bei n-Hexadekan). Damit war klar, daß die mangelnde Bioverfügbarkeit von matrixbedingten Einflüssen herrührte.

Im allgemeinen wird angenommen, daß der Feinkornanteil mit seiner großen spezifischen Oberfläche und organische Komponenten wie Huminstoffe für eine intensive Schadstoffbindung am Boden verantwortlich sind. Aber der Modellboden war annähernd organikfrei und enthielt kaum schluffig-tonige Bestandteile.

Um den Widerspruch zwischen der Charakteristik des Modellbodens und der starken adsorptiven Bindung der Kohlenwasserstoffe an der Matrix zu lösen, wurden mit Phenanthren bzw. n-Hexadekan unterschiedlich stark beladene Modellböden der Thermodesorption unterworfen. Die Kohlenwasserstoffe wurden wieder vollständig desorbiert und waren damit nur physikalisch und nicht kovalent am Boden gebunden. Eine kleinere Schadstoffmenge, die offensichtlich den schwer abbaubaren Restschadstoffgehalt bildete, war relativ fest am Boden gebunden, desorbierte erst bei relativ hoher Temperatur und entsprach etwa der für eine monomolekulare Bedekkung berechneten Schadstoffmenge.

Die mit der BET-Methode bestimmte mikroskopische spezifische Oberfläche des Modellbodens war 120-mal größer als die makroskopische Oberfläche. Die Mikroporösität des Bodens war letztendlich für die adsorptive Schadstoffbindung verantwortlich.

Charakterisierung ausgewählter nichtionischer Tenside

Tenside bilden in wäßriger Phase Mizellen, die hydrophobe Komponenten aufnehmen können und damit die Wasserlöslichkeit von Kohlenwasserstoffen scheinbar erhöhen. Darauf basiert ihre Anwendung bei der Reinigung kontaminierter Böden. Da ein gezielter Einsatz von Tensiden detaillierte Kenntnisse ihrer Eigenschaften erfordert, wurden drei ausgewählte nichtionische Tenside physikochemisch und biologisch charakterisiert (die n-Alkanolpolyethoxylate Präwozell F1214/5 N bzw. /7 N, Buna GmbH, und das Alkylphenolpolyethoxylat Sapogenat T-300, Hoechst AG).

Die scheinbare Löslichkeit von Phenanthren und Pyren vergrößerte sich linear mit der Erhöhung der Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase, wenn die Tensidkonzentration größer war als die kritische Mizellbildungskonzentration CMC (Solubilisierungskoeffizienten zwischen 5,9 und 80 mg PAK/g Tensid). Am wirksamsten war das Tensid Präwozell F1214/5 N. Mit steigender Tensidkonzentration in der wäßrigen Phase erhöhte sich die am Modellboden gebundene Tensidmenge (bei den Präwozell-Tensiden nach einer LANGMUIR-Kinetik), bis der Boden bei $C_{T,L} \approx CMC$ annähernd tensidgesättigt war (gebundene Tensidmenge 300...500 mg/kg Boden). Die Präwozell-Tenside waren mikrobiell leicht abbaubar, wogegen Sapogenat T-300 auch nach 300 h nicht angegriffen wurde.

Tensideinsatz zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen im Modellboden

Die Untersuchungen zur Tensidapplikation wurden im Labor- und *pilot scale-*Perkolator mit Phenanthren- und/oder Pyren-kontaminiertem Modellboden mit Präwozell F1214/5 N bzw. Sapogenat T-300 durchgeführt.

Die Zugabe des Präwozell-Tensids zu Beginn führte zu keiner Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus, weil der Kohlenwasserstoff anfänglich ausreichend bioverfügbar und das Tensid bei beginnender Stagnation der Kohlenwasserstoffabbaus bereits mikrobiell abgebaut war. Deshalb wurden Tenside in der Stagnationsphase nach der biologischen Vorbehandlung des kontaminierten Bodens eingesetzt. Die Tensidzugabe zu biologisch vorgereinigtem Boden bei beginnender Stagnation des Schadstoffabbaus führte zu einer kurzzeitigen Beschleunigung der Kohlenwasserstoffabbaus. Mit dem Präwozell-Tensid wurden stärkere Effekte erzielt als mit Sapogenat T-300. Eine Tensidzugabe zu vorbehandeltem Boden erst in einem fortgeschrittenen Stadium der Stagnation, wenn der Boden nur noch wenig Kohlenwasserstoffe enthielt, erbrachte keine Verbesserungen.

Eine zeitweilige Vernässung des Bodens führte zu einer Entkopplung von Solubilisierung und Abbau. Im wassergesättigten Boden akkumulierten wesentlich mehr Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Phase als bei permanenter Prozeßwasserperkolation, weil die sich im Boden einstellenden anaeroben Bedingungen nicht nur den Tensid- sondern auch den Kohlenwasserstoffabbau verhinderten. Aber auch bei Unterdrückung des Abbaus stieg der Kohlenwasserstoffgehalt der wäßrigen Phase nur langsam an und es gibt Hinweise darauf, daß die PAK-abbauenden Mikroorganismen in der 24 h dauernden Anaerobphase geschädigt und die gelösten Kohlenwasserstoffe später wieder vom Boden resorbiert wurden. Die Wirkung der zeitweiligen Vernässung auf die Geschwindigkeit des Kohlenwasserstoffabbaus im Boden war nicht eindeutig.

Die Ursachen der geringen Wirksamkeit der Tenside im Modellboden

Die im perkolierten Prozeßwasser enthaltenen Tenside sorbieren teilweise am Modellboden, wodurch sich ihre Konzentration in der wäßrigen Phase und die Solubilisierungskapazität des Prozeßwassers bezüglich der Kohlenwasserstoffe verringert. Enthält das Prozeßwasser nur wenig Tensid und ist die Bodenmenge im Verhältnis zur perkolierten wäßrigen Phase groß wird das Tensid fast vollständig gebunden und bleibt praktisch wirkungslos.

Das ist aber nicht die einzige Ursache für die geringe Wirksamkeit der Tenside im untersuchten System. Durch experimentelle Untersuchungen des Verteilungsgleichgewichts im System kohlenwasserstoffkontaminierter Modellboden / tensidhaltiges Prozeßwasser und eine Modellanalyse konnte gezeigt werden, daß der Boden und die Mizellen im Prozeßwasser um den im System vorhandenen Kohlenwasserstoff konkurrieren. Enthielt der Boden viel Kohlenwasserstoffe, dann war das tensidhaltige Prozeßwasser im Gleichgewicht mit dem Kohlenwasserstoff gesättigt. Bei geringer Beladung des Modellbodens wurde der Kohlenwasserstoff auch bei großem Tensidüberschuß nur partiell solubilisiert.

Die Bodensanierungsanlage Hirschfeld

Die nach dem Perkolationsprinzip arbeitende *ex-situ* Bodensanierungsanlage Hirschfeld (bei Freiberg/Sachsen) wurde aus einer ehemaligen Standardsilageanlage durch die Bauer und Mourik Umwelttechnik GmbH & Co. errichtet und betrieben. Da die Silageanlage günstige bauliche Voraussetzungen für die Realisierung des Perkolationsprinzips bot, konnten die Baukosten niedrig gehalten werden.

Die Bodensanierungsanlage besteht im wesentlichen aus dem Behandlungsbecken mit dem kontaminierten Boden (einem ehemaligen Silagebecken) und aus einem Bioreaktor mit dem Prozeßwasser (der ehemalige Sickerwassersammelbehälter). Die Becken sind durch eine Einhausung gegen die Umgebung abgeschirmt. Das Behandlungsbecken faßt ca. 750 t Boden und verfügt über eine Drainage und Luftabsaugung im Beckenboden. Während der Sanierung wird Prozeßwasser aus dem Bioreaktor mittels auf dem Boden aufliegender Berieselungsschläuche gleichmäßig über den Boden verteilt. Vor Verregnung wird das Prozeßwasser in einem Biocontainer konditioniert (z.B. pH-Reglung, Zudosierung von Nährlösung und Tensiden, Erwärmung auf 35°C). Nach Durchsickern des Bodens läuft das Prozeßwasser über die Drainage wieder in den Bioreaktor zurück.

Die Prozeßwasserperkolation schaffte für die Bodenmikroorganismen optimale Bedingungen hinsichtlich der Bodenfeuchte, des pH-Wertes und der Versorgung mit anorganischen Nährstoffen. Die Sicherung einer optimalen Bodentemperatur erwies sich aber besonders in der kalten Jahreszeit als schwierig. Die Erwärmung des Bodens mit beheiztem Prozeßwasser führte nur zu geringen Effekten, weil an der Bodenoberfläche starke Wärmeverluste auftraten. Die Dominanz der Wärmeabführung an der Bodenoberfläche (und nicht, wie erwartet, am Beckenboden) wurde durch Temperaturprofilmessungen im Boden bestätigt.

In Kombination mit einer Oberflächenisolierung (Luftpolsterfolie oder 20 cm Holzhäcksel) führte die Prozeßwasserbeheizung zu einer deutlichen Temperaturerhöhung und Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus im Boden (ΔT bis zu 10 K und Steigerung der Abbaugeschwindigkeit bis auf das 2,7-fache). Die Luftpolsterfolie war zwar leichter als die Holzhäcksel auf den Boden aufzubringen, führte aber nur zu vergleichbaren Effekten, wenn sie doppellagig verwendet wurde und perforiert war. Der Zuordnungswert Z 1.2 nach LAGA wurde durch Isolierung der Bodenoberfläche im Vergleich zur Kontrolle 45 Tage früher erreicht.

Ist eine Beheizung des Bodens mit dem Prozeßwasser nicht möglich, z.B. wenn der Boden zu wenig wasserdurchlässig ist, dann kann eine Bodenerwärmung durch das Untermischen von Kompost erreicht werden. Die Zugabe von 10 Vol.% Kompost vom Rottegrad IV zum Boden führte nur zu einer kurzzeitigen Erwärmung und einer geringfügigen Beschleunigung des Abbaus.

Die aus den Laboruntersuchungen bekannte Stagnation des Abbaus in der Spätphase der Sanierung wurde auch in der Anlage Hirschfeld beobachtet. Eine Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus durch die Applikation des Tensides Präwozell F1214/5 N konnte im großtechnischen Maßstab nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Literaturverzeichnis

ALEF, K., D. KLEINER (1989): Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxide reduction. *Biol. Fertil. Soil* 5: 349-355.

ALEF, K. (1991): Dimethylsulfoxid (DMSO)-Reduktion, Dehydrogenaseaktivität, ATP-Bestimmung. In: Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie. Landsberg/Lech: ecomed Verlagsgesellschaft.

BARCLAY, C. D., G. F. FARQUHAR, R. L. LEGGE (1995): Biodegradation and sorption of polyaromatic hydrocarbons by *Phanerochaete chrysosporium*. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 42: 958-963.

BANK, M. (1994): Basiswissen Umwelttechnik - Wasser, Luft, Abfall, Lärm, Umweltrecht. Würzburg: Vogel Buchverlag.

BERGMEYER, U., K. GAWEHN (1977): Grundlagen der enzymatischen Analyse. Weinheim, New York: Verlag Chemie.

BERGTER, F. (1983): Wachstum von Mikroorganismen. Jena: Gustav Fischer Verlag.

BOCKHARDT, H.-D., P. GÜNTZSCHEL, A. POETSCHUKAT (1992): Grundlagen der Verfahrenstechnik für Ingenieure. Leipzig, Stuttgart: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie.

BOLDRIN, B., A. TIEHM, C. FRITZSCHE (1993): Degradation of Phenanthrene, Fluorene, Fluoranthene, and Pyrene by a *Mycobacterium sp.*. Appl. Environ. Microbiol. 59: 1927-1930.

BOUCHEZ, M.; D. BLANCHET, J.-P. VANDECASTEELE (1995): Substrate availability in phenanthrene biodegradation: transfer mechanism and influence on metabolism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43: 952-960.

BRADFORD, M. M. (1976): A rapid and sensitive method for the quantitation of microgram quantities of protein utilizing the principle of protein-dye binding. *Anal. Biochem.* 72: 248-254.

BRADLER, U. (1996): Einsatz von Tensiden zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen in Böden. Technische Universität Dresden, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, Diplomarbeit.

BREURE, A. M., F. VOLKERING, H. MULDER, W. H. RULKENS, J. G. VAN ANDEL (1995): Enhancement of bioavailability by surfactants. 939-948 In: W. J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.): Contaminated soil '95. Dordrecht, Boston, London: Kluver Academic Publishers.

BREURE, A. M., E. H. MULDER, F. VOLKERING, J. G. VAN ANDEL (1996): Bioavailability-limited degradation of polycyclic aromatic compounds and the effect of non-ionic surfactants. 283-298 In: Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern. Technische Universität Berlin: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des SFB 193 Bd.7.

BUCHSTEG, W., H. THIELE (1964): Bestimmung der biochemischen Aktivität von Schlämmen und Abwässern. Gas Wasser Fach 105: 46.

BUNA GMBH (1995): Technische Datenblätter Präwozell F1214/5 N und Präwozell F1214/7 N.

CERNIGLIA, C. E. (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Biodegradation* 3: 351-368.

CRÖSSMANN, G. (1995): Die Probenvorbehandlung von Böden für chemische Untersuchungen auf anorganische und organische Schadstoffe. 1.Tagung des Arbeitskreises "Probenahme". Freiberg/Sa. 17.11.-18.11.1995.

CZESCHKA, K., R. MÜLLER-HURTIG, F. WAGNER (1995): Modellölabbau im perkolierten Bodenfestbettreaktor: Effekte von Tensiden. 95-96 In: Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen, Bd.II. Wiesbaden 30.5.-1.6.1995.

DEBUS, O., H. BAUMGÄRTL, I. SEKOULOV (1993): Messung von Transport- und Reaktionsprozessen im membrangebundenen Biofilm zum Abbau von flüchtigen Aromaten. 135 In: 11. Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen. Nürnberg 24.-26.5.1993.

DEV (1996): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

DÖRFLER, H. D. (1994): Grenzflächen- und Kolloidchemie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

DUMACK, B. (1993): Zum Einfluß von Streßfaktoren auf das Abbauverhalten von Belebtschlammkulturen. Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät der Universität Halle-Wittenberg, Diss.A.

EDWARDS, D. A., Z. LIU, R. G. LUTHY (1991): Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.* 25: 127-133.

EICHENMÜLLER, B., G. BUNKE, R. BUCHHOLZ, P. GÖTZ (1996): Adsorptionsverfahren zur Abtrennung von PAK aus Abwässern und Möglichkeiten der Adsorbensregenerierung. 299-310 In: Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern. Technische Universität Berlin: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des SFB 193 Bd.7.

EMANUILOVA, E. I., M. S. KAMBOUROVA (1992): Effect of carbon source and dissolved oxygen level on cell growth and pullulanase production by *Bacillus stearothermophilus* G-82. *World J. Microbiol. Biotechnol.* 8: 21-23.

ESCHENBACH, A., M. KÄSTNER, R. WIENBERG, B. MAHRO (1995): Microbial PAH degradation in soil material from a contaminated site - mass balance experiments with *Pleurotus ostreatus* and different ¹⁴C-PAH. 377-378 In: W. J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.): Contminated Soil '95. Dordrecht, Boston, London: Kluver Academic Publishers.

EWALD, M., K. HERRMANN, M. WEIDMANN (1987): Kurzzeittest für die Bestimmung der Dehydrogenasenaktivität von Belebtschlämmen. Vom Wasser 68: 165-175.

FILIP, Z. (1990): Biologische Verfahren. 300-328 In: H. H. WEBER (ed.): Altlasten - Erkennen, Bewerten, Sanieren. Berlin: Springer Verlag.

FRITSCHE, W. (1998): Umweltmikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen. Jena, Stuttgart, Lübeck, Ulm: Gustav Fischer Verlag.

GANESHALINGAM, S., R. L. LEGGE, W. A. ANDERSON (1994): Surfactant-enhanced leaching of polyaromatic hydrocarbons from soil. *Trans. Inst. Chem. Engin.* 72 Part B: 247-251.

GDCH (1996): Leitfaden der Erfolgskontrolle bei der Bodensanierung. Frankfurt: Arbeitskreis Bodenchemie und Bodenökologie der Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie in der Gesellschaft Deutscher Chemiker, Monographie Bd.4.

GRIMBERG, S. J., W. T. STRINGFELLOW, M. D. AITKEN (1996): Quantifying the biodegradation of phenanthrene by *Pseudomonas stutzeri* P16 in the presence of a nonionic surfactant. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 2387-2392.

GUERIN, W. F., G. E. JONES (1988): Two-stage mineralization of phenanthrene by estuarine enrichment cultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 54: 929-936.

GUHA, S., P. R. JAFFÉ (1996A): Biodegradation kinetics of phenanthrene partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 30: 605-611.

GUHA, S., P. R. JAFFÉ (1996B): Bioavailability of hydrophobic compounds partitioned into the micellar phase of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.* 30: 1382-1391.

HARMS, H. (1996A): Bacterial growth on distant naphthalene diffuing through water, air, and water-saturated and nonsaturated porous media. Appl. Environ. Microbiol. 62: 2286-2293.

HARMS, H. (1996B): Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe - der Einfluß von Sorption und Massentransfer. 257-268 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.

HOBBIE, J. E., R. J. DALEY, S. JASPER (1977): Use of nucleopore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy. *Appl. Environ. Microbiol.* 33: 1225-1228.

HOFFMANN, P., A. ZEHNSDORF, C. LÖSER (1997): Untersuchungen zur Effektivitätssteigerung in der biologischen Bodensanierungsanlage Hirschfeld. Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.

HUPE, K., J. HEERENKLAGE, J.-C. LÜTH, R. STEGMAN (1995): Enhancement of the biological degradation processes in contaminated soil. 853-862 In: W. J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (eds.): Contminated Soil '95. Dordrecht, Boston, London: Kluver Academic Publishers.

HUPE, K., S. BOLLOW, J. HEERENKLAGE, M. KONING, A. LEMKE, J.-C. LÜTH, R. WOYCZECHOWSKI, R. STEGMANN (1996): Optimierung der biologischen Schadstoffumsetzung ölkontaminierter Bodenmaterialien in Bioreaktoren. 385-396 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.

KÄSTNER, M., S. LOTTER, J. HEERENKLAGE, M. BREUER-JAMMALI, R. STEGMANN, B. MAHRO (1995): Fate of ¹⁴C-labeled anthracene and hexadecane in compost-manured soil. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43: 1128-1135.

KEUTH, S., H. J. REHM (1991): Biodegradation of phenanthrene by Arthrobacter polychromogenes isolated from a contaminated soil. Appl. Microbiol. Biotechnol. 34: 804-808.

KÖHLER, A., D. BRYNIOK, B. EICHLER, K. MACKENBROCK, D. FREIER-SCHRÖDER, H.-J. KNACKMUSS (1990): Use of surfactants and hydrocarbons to accelerate degradation of phenanthrene. 585-587 In: Dechema Biotechnology Conferences 4. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

KREIKENBLOM, R., N. PFENNIG (1985): Anaerobic degradation of 3,4,5-trimethoxybenzoate by a defined mixed culture of *Acetobacterium woodii*, *Pelobacter acidigallici*, and *Desulfobacter postgatei*. *FEMS Microbiol*. *Ecol.* 31: 29-38.

KREYSA, G., J. WIESNER (1995): Biologische Testmethoden für Böden. Frankfurt am Main: Dechema.

KUNZ, P. (1992): Umwelt-Bioverfahrenstechnik. Braunschweig, Wiesbaden: Vieweg.

LAGA (1985): Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall Nr. 9-PN 2/78 K - Grundregeln für die Entnahme von Proben aus Abfällen und abgelagerten Stoffen; Entnahme und Vorbereitung von Proben aus festen, schlammigen und flüssigen Abfällen. Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH.

LAGA (1995): Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall Nr. 20 - Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen (Technische Regeln). Berlin: Erich Schmidt Verlag GmbH.

LAHA, S., Z. LIU, D. A. EDWARDS, R. G. LUTHY (1995): Surfactant solubilization of phenanthrene in soil-aqueous systems and ist effects on biomineralization. *Aquatic Chem. (Adv. Chem. Ser.)* 244: 339-361.

LEHNINGER, A. L. (1987): Biochemie. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft mbH.

- LIDE, D. R. (1994): CRC Handbook of chemistry and physics. Boca Raton, Ann Arbor, London, Tokyo: CRC Press.
- LIU, Z., D. A. EDWARDS, R. G. LUTHY (1992): Sorpion of non-ionic surfactants onto soil. Wat. Res. 26: 1337-1345.
- LÖSER, C., P. RAY (1994A): Investigations into the growth behaviour of a toluene-degrading *Pseudomonas* strain, taking the high vapour pressure of toluene into consideration. *Acta Biotechnol.* 14: 153-161.
- LÖSER, C., P. RAY (1994B): Modelling the aerobic degradation of toluene in a closed chemostat with and without a head space outlet. *Acta Biotechol.* 14: 355-366.
- LÖSER, C., S. JENZ, A. ZEHNSDORF (1995): Erster Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., S. JENZ, A. ZEHNSDORF (1996A): Zweiter Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., A. ZEHNSDORF, S. JENZ, H. SEIDEL, U. STOTTMEISTER (1996B): Der Einfluß periodischer aerob-anaerob-Wechsel auf den mikrobiellen Schadstoffabbau im Boden. 385-396 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.
- LÖSER, C., P. HOFFMANN, A. ZEHNSDORF (1997): Dritter Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.
- LÖSER, C., H. SEIDEL, A. ZEHNSDORF, U. STOTTMEISTER (1998): Microbial degradation of hydrocarbons in soil during aerobic/anaerobic changes and under purely aerobic conditions *Appl. Microbiol. Biotechnol.* im Druck.
- MAHRO, B., M. KÄSTNER (1993): Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedimenten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände. *BioEngineering* 9 (1): 50-58.
- MAHRO, B., A. ESCHENBACH, L. LEHNE, G. SCHAEFER, R. WIENBERG, V. KASCHE (1996): Möglichkeiten und Grenzen zur Beeinflussung des biologischen PAK-Abbaus in Böden. 317-329 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.
- MANN, V. G., F. PFEIFER, C. SINDER, J. KEIN (1996): Reinigung PAK-kontaminierter, feinkörniger Böden in Suspensionsreaktoren. 141-158 In: Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern. Technische Universität Berlin: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des SFB 193 Bd.7.
- MARTIUS, G., A. BOCK, R. DEMME, U. STOTTMEISTER (1990): Substrate mixtures and cytochrom P-450 induction in *Acinetobacter calcoaceticus*. *Biocatalysis* 4: 71.
- MAUERSBERGER, S., R. N. MATYASHOVA, H.-G. MÜLLER, A. B. LOSINOV (1980): Influence of the growth substrate and the oxygen concentration in the medium on the cytochrome P-450 content in Candida guilliermondii. European J. Appl. Microbiol. Biotechnol. 9: 285-294.
- MAY, W. E., S. P. WASIK (1978): Determination of the solubility behavior of some polycyclic aromatic hydrocarbons in water. *Anal. Chem.* 50: 997-1000.
- MICHAELSEN, M., R. HULSCH, T. HÖPNER, L. BERTHE-CORTI (1992): Hexadecane mineralization in oxygen-controlled tidensediment-seawater suspension cultivations with autochthonous microorganisms. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 3072-3077.

MIETHE, D., V. RIIS, W. BABEL (1996): Zum Problem der Restkonzentration beim mikrobiellen Abbau von Mineralölen. 289-302 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.

NOKE, A. (1997): Einfluß wechselnder Milieubedingungen auf die mikrobielle Aktivität. Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.

OBST, U., A. HOLZAPFEL-PSCHORN (1988): Biochemical testing of groundwater. Water Sci. Technol. 20: 101-107.

PFENNIG, N., K. D. LIPPERT (1966): Über das Vitamin B_{12} Bedürfnis phototropher Schwefelbakterien. *Arch. Microbiol.* 55: 254-256.

PFÜLLER, U. (1986): Mizellen, Vesikel, Mikroemulsionen. Berlin: Verlag Volk und Gesundheit.

POLYSCIENCES (1992): Polysciences Data Sheet 486. Eppelheim Germany: Polysciences Ltd.

PORTER, K. G., Y. S. FEIG (1980): The use of DAPI for identifying and counting aquatic microflora. Limnol. Oceanography 25: 943-948.

REMMLER, M., F.-D. KOPINKE, U. STOTTMEISTER (1995): Thermoanalytical methods for characterizing hydrocarbon-sludge-soil mixtures. *Thermochim. Acta* 263: 101-112.

RICE, C. W., W. P. HEMPFLING (1978): Oxygen-limited continuous culture and respiratory energy conservation in *Escherichia coli*. *J. Bacteriol*. 134: 115-124.

RICHNOW, H. H., W. MICHAELIS (1996): Untersuchungen zur Bildung von Bound Residues bei der biologischen Reinigung kontaminierter Böden. 269-287 In: R. STEGMANN (ed.): Neue Techniken der Bodenreinigung, Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.

RICHNOW, H. H., A. ESCHENBACH, J. HEFTER, M. KÄSTNER, B. MAHRO, R. SEIFERT, W. MICHAELIS (1996): Bildungsmechanismen von Bound Residues bei der biologischen Behandlung kontaminierter Böden. 81-97 In: Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern. Technische Universität Berlin: Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung des SFB 193 Bd.7.

RODRIGUEZ, G. G., D. PHIPPS, K. ISHIGURO, H. F. RIDGWAY (1992): Use of a fluorescent redox probe for direct visualisation of actively respiring bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 58: 1801-1808.

SCHACHTSCHABEL, P., H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, K.-H. HARTGE, U. SCHWERTMANN (1992): Lehrbuch der Bodenkunde. Stuttgart: Enke Verlag.

SCHAULE, G., H.-C. FLEMMING, H. F. RIDGWAY (1993): Use of 5-cyano-2,3-ditolyl tetrazolium chloride for quantifying planctonic and sessile respiring bacteria in drinking water. *Appl. Environ. Microbiol.* 59: 3850-3857.

SCHLEGEL, H. G. (1992): Allgemeine Mikrobiologie. Stuttgart, New York: Georg Thieme Verlag.

SCOTT, J. B., C.-A. MILLER (1993): Effect of micellar solubilization on biodegradation rates of hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* 27: 104-110.

SEILER, H. G., H. SIGEL (1988): Handbook on toxicity of inorganic compounds. New York, Basel: Marcel Dekker Inc.

SIMS, R. M., M. R. OVERCASH (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems. *Residue Rev.* 88: 1-68.

SMITH, J. J., G. A. MCFETERS (1997): Mechanism of INT (2-(4-iodophenyl)-3-(4-nitrophenyl)-5-phenyl tetrazolium chloride), and CTC (5-cyano-2,3-ditolyl tetrazolium chloride) reduction in *Escherichia coli* K-12. *J. Microbiol. Meth.* 29: 161-175.

SOBISCH, T., L. KÜHNEMUND, H. HÜBNER, G. REINISCH (1995) Entwicklung neuer Tensidformulierungen für den Einsatz in der Bodenreinigung. 99-100 In: Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen, Bd.II. Wiesbaden 30.5.-1.6.1995.

SPRENGER, C., P. HARBORTH, H. H. HANERT (1994): Untersuchungen zur Erhöhung der Bioverfügbarkeit von adsorbierten PAK in Böden von ehemaligen Gaswerksgeländen. *BioEngin.* 10: 16-22.

STEIOF, M. (1993): Biologische in-situ Sanierung eines mit Dieselöl kontaminierten Aquifers. Freie Universität Berlin: Veröffentlichungen aus dem Fachgebiet Hygiene der TU Berlin und dem Institut für Hygiene der FU Berlin Bd.D83.

THIBAULT, S. L., M. ANDERSON, W. T. FRANKENBERGER JR. (1996): Influence of surfactants on pyrene desorption and degradation in soils. *Appl. Environ. Microbiol.* 62: 283-287.

TIEHM, A. (1994): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the presence of synthetic surfactants. *Appl. Environ. Microbiol.* 60: 258-263.

TIEHM, A., C. FRITZSCHE (1995): Utilization of solubilized and crystalline mixtures of polycyclic aromatic hydrocarbons by a *Mycobacterium sp.*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 42: 964-968.

TIEHM, A., M. STIEBER, P. WERNER, F. H. FRIMMEL (1995): Application of surfactants to accelerate the bioremediation of soil contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons. 1371-1372 In: W. J. VAN DEN BRINK, R. BOSMAN, F. ARENTS (ed.): Contaminated soil 95. Dordrecht, Boston, London: Kluver Academic Publishers.

TREVORS, J.-T. (1984): Dehydrogenase activity in soil: a comparison between INT and TTC assay. Soil Biol. Biochem. 16: 673-674.

VOLKERING, F. (1996): Bioavailability and Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Wageningen Agricultural University, The Netherlands, PhD thesis.

VOLKERING, F., A. M. BREURE, A. STERKENBURG, J. G. VAN ANDEL (1992): Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons: effect of substrate availability on bacterial growth kinetics. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 36: 548-552.

VOLKERING, F., A. M. BREURE, J. G. VAN ANDEL (1993): Effect of micro-organisms on the bioavailability and biodegradation of crystalline naphthalene. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 40: 535-540.

WIESEL, I., S. M. WÜBKER, H. J. REHM (1993): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by an immobilized mixed bacterial culture. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 39: 110-116.

YU, W., W. K. DODDS, M. K. BANKS, J. SKALSKY, E. A. STRAUSS (1995): Optimal staining and sampling storage time for direct microscopic enumeration of total and active bacteria in soil with two fluorescent dyes. *Appl. Environ. Microbiol.* 61: 3367-3372.

ZEHNSDORF, A., P. HOFFMANN (1997): Verfahrensorientierte Untersuchungen zur Effektivitätssteigerung einer Anlage zur mikrobiellen Bodensanierung. Leipzig: Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung, Forschungsbericht.

ZEHNSDORF, A., P. HOFFMANN, R. FISCHER (1998): Untersuchungen zur Steigerung der Effektivität einer mikrobiologischen Bodensanierungsanlage. altlasten spektrum 7 (4) im Druck.

ZWARG, S. (1994): Merseburg: Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Bioverfahrenstechnik und Reaktionstechnik, persönliche Mitteilung.

7. Verzeichnis der Publikationen

Im Rahmen des von der Deutschen Bundesstiftung Umwelt geförderten Forschungsprojektes "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung" (AZ02203) entstanden folgende Veröffentlichungen, Posterbeiträge, Forschungsberichte, Projekt- und Diplomarbeiten:

Veröffentlichungen und Poster

SEIDEL, H., C. LÖSER, A. ZEHNSDORF, U. STOTTMEISTER (1995): Leistungssteigerung der biologischen Bodensanierung mittels wechselnder Milieubedingungen. Wiesbaden: 13.Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen 30.5.-1.6.1995 (Poster).

LÖSER, C., H. SEIDEL, S. JENZ, A. ZEHNSDORF, U. STOTTMEISTER (1996): Mikrobieller Schadstoffabbau in Kohlenwasserstoff-kontaminierten Böden unter aeroben und aerob-anaerob-Wechselbedingungen in einem Perkolationssystem. Wiesbaden: 14.Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen 21.5.-23.5.1996, S.521-522 (Poster).

LÖSER, C., A. ZEHNSDORF, S. JENZ, H. SEIDEL, U. STOTTMEISTER (1996): Der Einfluß periodischer aerob-anaerob-Wechsel auf den mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbau im Boden. 385-396 In: R. STEG-MANN (hrsg.): Neue Techniken der Bodenreinigung - Hamburger Berichte Bd.10. Bonn: Economica Verlag.

LÖSER, C., H. SEIDEL, P. HOFFMANN, U. STOTTMEISTER (1996): Der Einfluß wechselnder Milieubedingungen auf den biologischen Kohlenwasserstoffabbau im Boden - periodischer aerob-anaerob-Wechsel und gesteuerter Tensideinsatz. 159-180 In: Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern. - Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung Bd.7. Berlin: TU Berlin.

SEIDEL, H., R. FISCHER (1996): Leistungssteigerung der biologischen Bodenreinigung durch gesteuerte Variation der Milieubedingungen. Bonn: Fachgespräch des Bundesumweltministeriums "Beitrag der neuen Biotechnik zu einer nachhaltigen umweltgerechten Entwicklung", 17.12.1996 (Poster).

LÖSER, C., H. SEIDEL, P. HOFFMANN, U. BRADLER, U. STOTTMEISTER (1997): Mikrobieller Schadstoffabbau im Kohlenwasserstoff-kontaminierten Boden unter dem Einfluß nichtionischer Tenside. Münster: 15.Dechema-Jahrestagung der Biotechnologen 4.3.-6.3.1997 (Poster).

LÖSER, C., H. SEIDEL, P. HOFFMANN, A. ZEHNSDORF, R. FISCHER (1997): Microbial remediation of a hydrocarbon contaminated soil in percolator systems of pilot and large scale. 314-319 In: K. ALEF et al. (ed.): Proceedings of Eco-Informa'97 - Information and Communication in Environmental and Health Issues. Bayreuth: Eco-Informa Press.

LÖSER, C., A. ZEHNSDORF, P. HOFFMANN, H. SEIDEL, R.FISCHER (1997): Bodensanierung im Perkolationssystem - schneller, besser, billiger ! Leipzig: Forschungsforum 97 des BMBF 16.-20.9.1997 (Poster).

LÖSER, C., H. SEIDEL, P. HOFFMANN, A. ZEHNSDORF, R. FISCHER (1997): Microbial remediation of hydrocarbon contaminated soils in percolator systems of pilot and large scale. UFZ Leipzig-Halle: ISEB '97-Meeting Bioremediation 24.-27.9.1997 (Poster).

SEIDEL, H., R. A. MÜLLER, U. ROLAND (1998): Biologische Bodensanierung - mit Mikroorganismen auf die "sanfte" Tour. geo spektrum 1 (1): 16-20.

LÖSER, C., H. SEIDEL, A. ZEHNSDORF, U. STOTTMEISTER (1998): Microbial degradation of hydrocarbons in soil during aerob-anaerob changes and under purely aerobic conditions. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, im Druck.

LÖSER, C., H. SEIDEL, A. ZEHNSDORF, P. HOFFMANN, U. STOTTMEISTER (1998): Leistungssteigerung der biologischen Bodenreinigung durch Steuerung der Milieubedingungen in Perkolationsanlagen. Jahresbericht 1996/97. Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, im Druck.

ZEHNSDORF, A., P. HOFFMANN, R. FISCHER (1998): Untersuchungen zur Steigerung der Effektivität einer mikrobiologischen Bodensanierungsanlage. altlasten spektrum 7 (4), im Druck.

LÖSER, C., H. SEIDEL, R. FISCHER, U. STOTTMEISTER (1998): Mikrobieller Kohlenwasserstoffabbau im Boden in Perkolationssystemen mit Prozeßsteuerung. In: Innovative Techniken der Bodenreinigung - Ein Beitrag zur Nachhaltigkeit. Deutsche Bundesstiftung Umwelt (hrsg.). Stuttgart: Gustav Fischer Verlag, im Druck.

ZEHNSDORF, A., P. HOFFMANN, C. LÖSER, J. MESCH (1998): Maßnahmen zur Beschleunigung des Kohlenwasserstoffabbaus bei der mikrobiellen Bodensanierung in einer Perkolationsanlage. altlasten spektrum, zur Veröffentlichung eingereicht.

Patente:

H. SEIDEL, A. ZEHNSDORF, C. LÖSER, U. STOTTMEISTER: Verfahren zur mikrobiologischen Bodenreinigung mit gesteuertem Luft- und Wasserkreislauf. Offenlegungsschrift DE19616903 A 1, Offenlegung 23.10.1997.

H. SEIDEL, A. ZEHNSDORF, J. MESCH: Verfahren zur mikrobiellen Reinigung von kontaminierten Feststoffen. Deutsche Patentanmeldung 19.2.1998.

Forschungsberichte:

LÖSER, C., S. JENZ, A. ZEHNSDORF (1995): Erster Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 85 S.

LÖSER, C., S. JENZ, A. ZEHNSDORF (1996): Zweiter Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 119 S.

ZEHNSDORF, A., P. HOFFMANN (1997): Verfahrensorientierte Untersuchungen zur Effektivitätssteigerung einer Anlage zur mikrobiellen Bodensanierung. Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 28 S.

LÖSER, C., P. HOFFMANN, A. ZEHNSDORF (1997): Dritter Arbeitsbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 70 S.

HOFFMANN, P., A. ZEHNSDORF, C. LÖSER (1997): Untersuchungen zur Effektivitätssteigerung in der biologischen Bodenreinigungsanlage Hirschfeld. Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 24 S.

NOKE., A. (1997): Einfluß wechselnder Milieubedingungen auf die mikrobielle Aktivität. Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 18 S.

LÖSER, C., P. HOFFMANN, A. ZEHNSDORF (1998): Abschlußbericht zum Forschungsprojekt "Nutzung von Standardsilageanlagen zur mikrobiellen Bodensanierung". Leipzig: UFZ Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung, 99 S.

Diplom- und Projektarbeiten:

PE'NE, M. (1994): Mikrobieller Abbau von Kohlenwasserstoffen aus einem kontaminierten Boden in der Flussig- und Feststoffphase. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Umwelt- und Apparatetechnik, 65 S., Große Studienarbeit.

PEINE, M. (1995): Einfluß wechselnder Sauerstoffkonzentrationen auf den biologischen Abbau von Kohlenwasserstoffen in Bodensäulen. Magdeburg: Otto-von-Guericke-Universität, Fakultät für Maschinenbau, Institut für Umwelt- und Apparatetechnik, 76 S., Diplomarbeit.

TAMÁS, A., T. JUNG (1995): Sauerstoffmessung kontaminierter Böden bei bio gischen Sanierungsprozessen in Bioreaktoren. Leipzig: Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, 31 S., Wissenschaftlich-praktische Arbeit.

KÜTTNER, S., S. RICHTER (1996): Beitrag zur mikrobiologischen Sanierung kohlenwasserstoff-kontaminierter Böden (physikochemische Charakterisierung von Tensiden und Isolierung einer Phenanthren abbauenden Reinkultur). Leipzig: Wilhelm-Ostwald-Gymnasium, 37 S., Wissenschaftlich-praktische Arbeit.

BRADLER, U. (1996): Einsatz von Tensiden zur Verbesserung der Bioverfügbarkeit von Kohlenwasserstoffen in Böden. Dresden: TU Dresden, Fakultät Maschinenwesen, Institut für Lebensmittel- und Bioverfahrenstechnik, 76 S., Diplomarbeit. (Ausgezeichnet mit dem 3.Platz des Förderpreises des VDI Bezirksvereins Leipzig 1997).

Vorträge:

LÖSER, C., A. ZEHNSDORF, S. JENZ, H. SEIDEL, U. STOTTMEISTER (1996) Der Einfluß periodischer aerob-anaerob-Wechsel auf den mikrobiellen Kohlenwasserstoffabbau im Boden. Hamburg: 3.Seminar des SFB 188 "Reinigung kontaminierter Böden" an der TU Hamburg-Harburg 30.9.-2.10.1996.

LÖSER, C., H. SEIDEL, U. STOTTMEISTER (1996): Der Einfluß periodischer aerob-anaerob-Wechsel auf den biologischen Abbau von Kohlenwasserstoffen im Boden. Berlin: 6.Kolloquium des SFB 193 "Biologische und chemische Behandlung von PAK-haltigen Böden und Abwässern" an der TU Berlin 18./19.11.1996.

LÖSER, C., A. ZEHNSDORF, P. HOFFMANN, H. SEIDEL (1997): Mikrobieller Kohlenwasserstoffabbau im Boden in einem Perkolationssystem mit Prozeßsteuerung - Ergebnisse aus Versuchen im Labor-, Pilotund großtechnischen Maßstab. Braunschweig: Workshop "Bioreaktoren in der Bodensanierung" an der TU Braunschweig 7./8.4.1997.

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH Sektion Sanierungsforschung Permoserstraße 15 D-04318 Leipzig Telefon 0341/235-2220 Telefax 0341/235-2492