

Ökotechnologische Bodensanierung

1. Funktionen von Böden

Der Boden bildet die Ernährungsbasis und den Lebensraum für Mensch, Tiere und Pflanzen. Zudem wirkt er als Klimafaktor und als Filter und Puffer für Schadstoffe aus der Atmosphäre bzw. der Hydrosphäre. Er ist Rohstofflager und bildet den Baugrund. Schließlich enthält und schützt er das zur Trinkwassergewinnung benötigte Grundwasser.

Böden sind faktisch nicht erneuerbare Ressourcen, da sie nur übergeologische Zeiträume neu entstehen.

2. Gesetze zum Schutz des Bodens

- Das Immissionsrecht und das Wasserrecht richten sich gegen den Eintrag von umweltgefährdenden bzw. -belastenden Stoffen in den Boden über die Atmosphäre oder das Wasser.
- Das Abfallrecht stellt auf den Bodenschutz im Sinne des Ressourcenschutzes und einer umweltverträglichen Abfallbeseitigung ab.
- Das Naturschutzgesetz richtet sich gegen die Veränderung von Gestalt oder Nutzung von (schützenswerten) Grundflächen in Form von Versiegelung (insbesondere Bebauung), Erosion und Denaturierung.
- Das Raumplanungsrecht soll unnötigen Verbrauch von Boden verhindern.
- Das Bundesbodenschutzgesetz dient dem Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und der Beseitigung von Altlasten.

3. Gesetzliche Anforderungen an die Bodensanierung

- Böden, von denen Gefahren für den Menschen und die Umwelt ausgehen, sind zu sanieren; diese Sanierungspflicht erstreckt sich auch auf die vom jeweiligen Boden ausgehenden Grundwasserverunreinigungen.
- Grundstückseigentümer und -besitzer müssen dafür Sorge tragen, dass durch den Zustand ihres Grundstückes keine Gefahren von dem Boden ausgehen.
- Die Sanierungspflicht bei Altlasten ist verschuldensunabhängig, d. h. der Verursacher oder „Besitzer“ einer Altlast ist auch dann verantwortlich, wenn die Entstehung der Altlast nicht schuldhaft erfolgte bzw. das Vorhandensein dieser Altlast beim Grundstückserwerb nicht bekannt war.
- Für die Realisierung der Sanierung hat der Pflichtige einen Sanierungsplan vorzulegen, der von Sachverständigen zu erarbeiten ist und u. a. eine Zusammenstellung zur vorliegenden Gefährdung für die Schutzgüter sowie eine detaillierte Darstellung der Sanierungsziele und -maßnahmen enthalten muss.

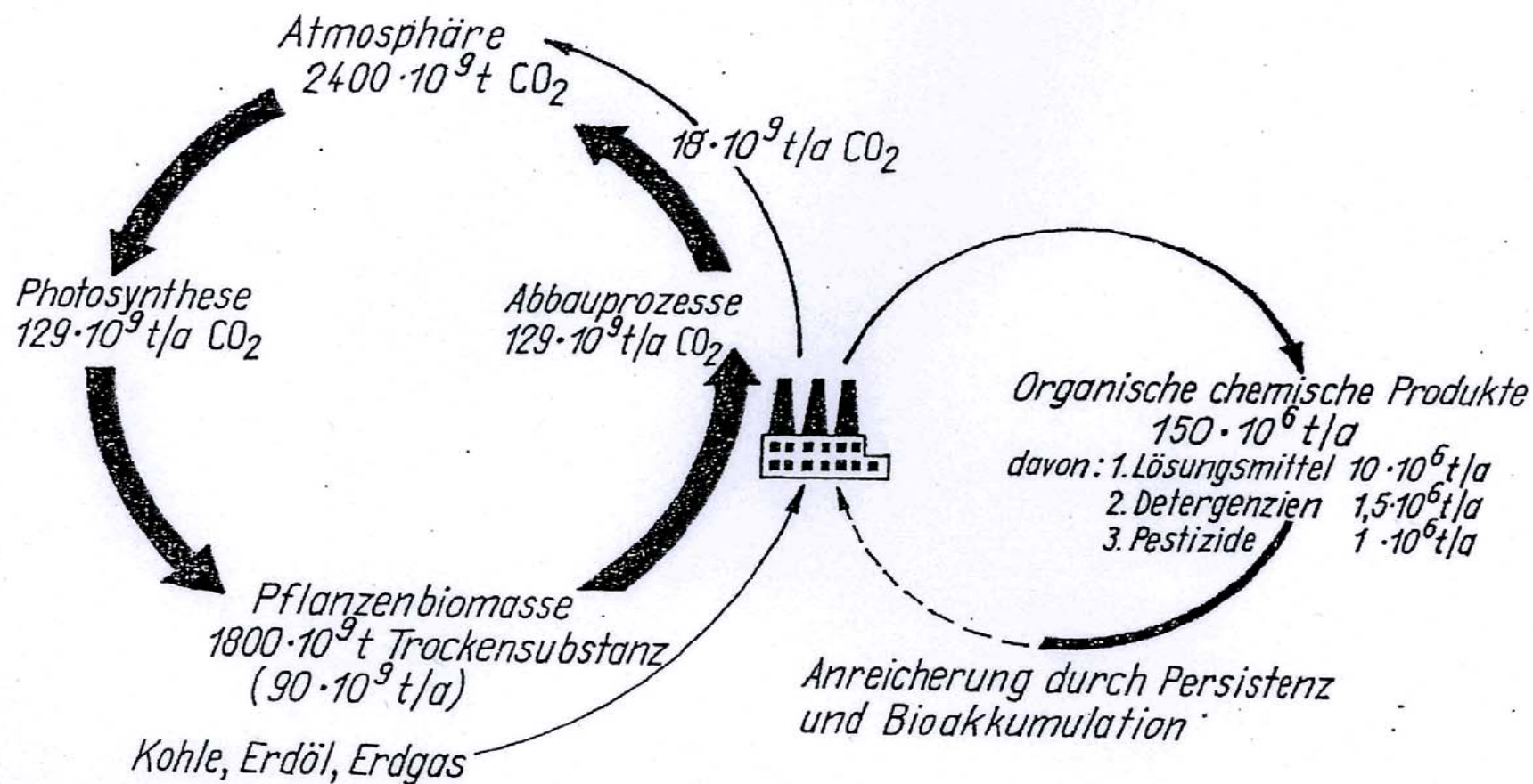


Abb. 27. Stoffzyklen der Natur- und Fremdstoffe.

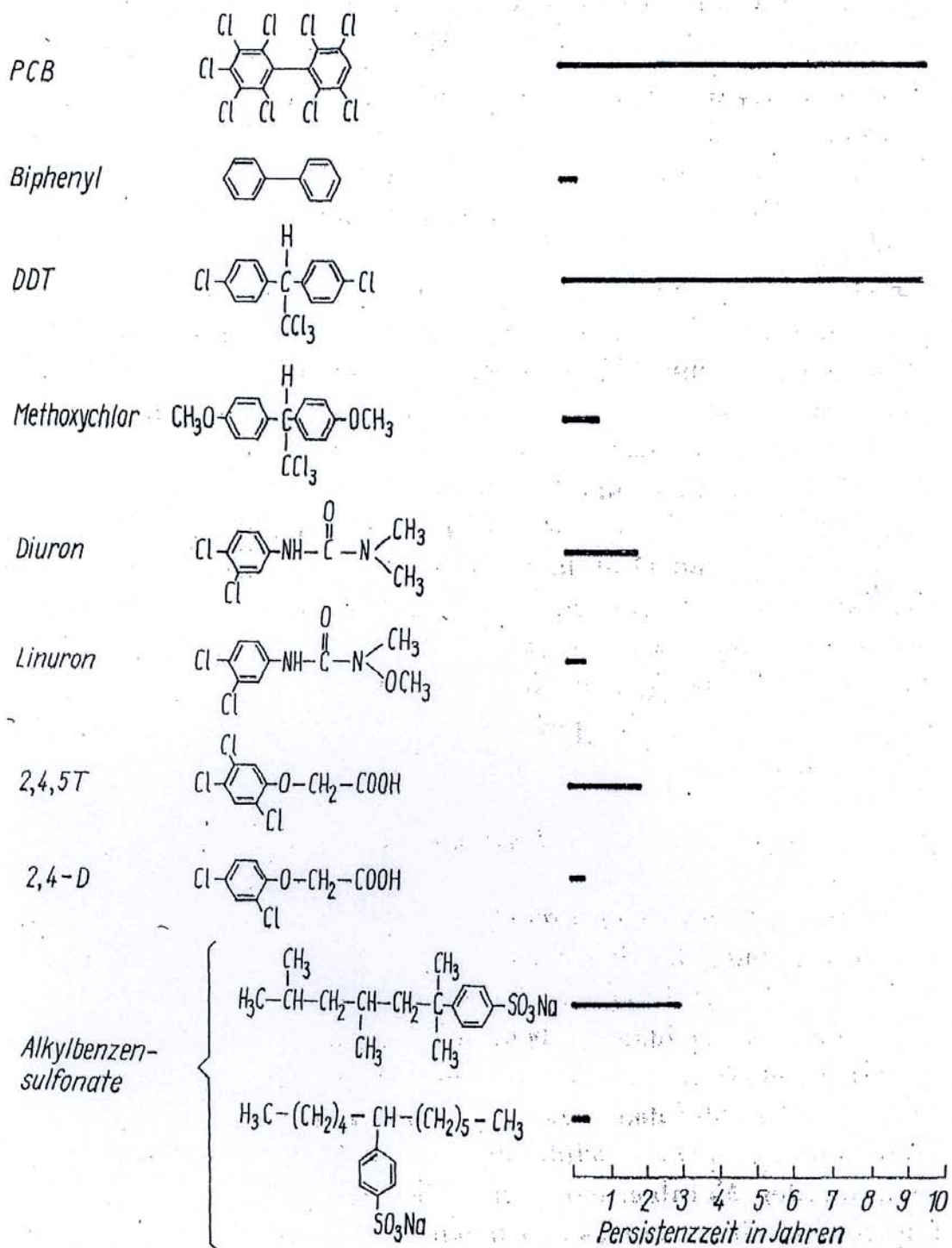


Abb. 28. Persistenzzeiten ausgewählter biologisch aktiver Xenobiotika in der Umwelt. Von wichtigen Produktklassen (Biphenyle, Insektizide, zwei Herbizidgruppen und Detergenzien) wurde jeweils ein Produkt von hoher und geringer Persistenz untereinander dargestellt, um die Rolle der Struktur für die Metabolisierbarkeit zu zeigen.

4. Umfang und Art der Altlasten

In Deutschland waren 1999 über 300.000 Altlasten bzw. Altlastenverdachtsflächen registriert.

Am häufigsten sind folgende Schadstoffe anzutreffen:

- Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) ~ ehemalige Tanklager und Tankstellen, Betriebe der Kohle- und Erdölverarbeitung, militärische Objekte
- Phenole ~ ehemalige Gaswerke / Kokereien, Betriebe der Kohleverarbeitung
- Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) ~ Gaswerke / Kokereien, Teerölverarbeitung
- Chlorkohlenwasserstoffe (CKW) ~ Metallverarbeitung, Chemieindustrie
- Nitroaromaten ~ ehemalige Munitions- bzw. Rüstungsfabriken, militärische Objekte
- Cyanide bzw. Cyanokomplexe ~ ehemalige Gaswerke / Kokereien

5. Aspekte zur Gefährdungsabschätzung, die von Altlasten ausgehen können

- Ökotoxikologisches Potenzial / Stoffgefährlichkeit (akute Toxizität; chronische Toxizität; Kanzerogenität; Mutagenität)
- Mobilitäts- und Transferpotenzial / Risiko der Schadstoffausbreitung in andere Umweltkompartimente (Größe des Schadstoffvorkommens; Geogene Grundbelastung; Lage des Schadstoffherds zum Grundwasser; Grundwassermächtigkeit und - fließgeschwindigkeit, Sickerwasserrate; Eigenschaften der Bodenschichten unterhalb des Schadstoffherds; Schadstoffmobilität in Funktion von Wasserlöslichkeit, Dampfdruck und Durchlässigkeitsbeiwert; relevante Ausbreitungspfade wie Ausgasung, Auswaschung, Erosion u. Nahrungskette; Abbauverhalten unter in-situ-Bedingungen)
- Art und Bedeutung der betroffenen Schutzgüter (menschliche Nutzung des Standortes; Naturschutzwert)

Im Ergebnis der Gefährdungsabschätzung erfolgt eine Zuordnung zu einer der vier Kategorien:

1. Nicht gefährdend, d. h. Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser und in der Bodenluft liegen nicht über den maßgebenden Werten > Standort wird nicht weiter beobachtet
2. z. Zt. nicht gefährdend, d. h. Schadstoffkonzentrationen sind erhöht, erreichen aber kein toxisches Ausmaß > Standort muss weiter beobachtet werden
3. gefährdend, d. h. Schadstoffkonzentrationen sind toxisch, Schadstoffaustritte haben bereits stattgefunden oder sind zu befürchten > eine Sanierung des Standortes ist unumgänglich
4. akut gefährdend, d. h. Schadstoffe sind in einem Maße in die Umwelt ausgetreten, dass Risiken für die menschliche Gesundheit bestehen > Sofortmaßnahmen notwendig

6. Mögliche Verfahren zur Bodensanierung

6. 1. Dekontamination = Schadstoff-Quellenorientierte Maßnahmen

- Thermische Verfahren (Verbrennung, Pyrolyse)
- Extraktions- und Desorptionsverfahren (Bodenwaschung, Bodenluftabsaugung)
- Hydraulische Verfahren (Grundwassersanierung- Förderung und Behandlung des verunreinigten Grundwassers mit anschließender Re-Infiltration)
- Biologische Verfahren (in situ, ex situ)

6.2. Sicherung = Schadstoff-Wirkungsorientierte Maßnahmen

- Einkapselung (Oberflächen-, Vertikal- und / oder Basisabdichtung)
- Bodenaustausch (Aushub und Umlagerung / Deponierung des kontaminierten Bodens)
- Schadstoffimmobilisierung (Aushub und ehem. Umwandlung der Schadstoffe in schwerlösliche Verbindungen, Einbettung der Schadstoffe in eine Verfestigungsmittel)
- Hydraulische Verfahren (Grundwasserabsenkung bzw. - Umleitung).

7. Verfahrensauswahl

Folgende Kriterien werden geprüft und miteinander verglichen:

- Technische Machbarkeit (Entwicklungsstand, Verfügbarkeit und Leistungsfähigkeit des Verfahrens)
- Umweltverträglichkeit der Maßnahme (mögliche Emissionen, Energie- und Rohstoffeinsatz, Einfluss auf das Grundwasser, Eigenschaften des Bodens nach der Behandlung, mögliche Verlagerung des Gefährdungspotenzials)
- Anwendungssicherheit, Zuverlässigkeit (Arbeitssicherheit, Sicherheit der Anwohner, technische Risiken der Maßnahme, verbleibende Restkontamination)
- Zeitliche Durchführbarkeit (voraussichtlicher Zeitrahmen der Sanierung)
- Mögliche Nebenwirkungen (Mobilität von Restschadstoffen bzw. von Metaboliten beim mikrobiellen Abbau, Art und Menge der zu entsorgenden Reststoffe)
- Mögliche Beeinflussung Dritter und politische Akzeptanz
- Kontrollierbarkeit des Sanierungseffektes
- Genehmigungsfähigkeit des Verfahrens und genehmigungsrechtliche Erfordernisse
- Verhältnismäßigkeit der Mittel - Kostenwirksamkeitsbetrachtung

8. Verfahren der biologischen Bodensanierung

8.1. Biologische in-situ-Sanierungen sanieren vor Ort, es erfolgt kein Bodenaushub, die Schadstoffe werden nicht verlagert, die Kosten sind relativ gering.

- Aktive in-situ-Sanierung: die Abbauleitung der bodenständigen (autochthonen) Mikroflora wird durch Zufuhr von Luft und Nährstoffen stimuliert; ggf. werden auch speziell angezüchtete Mikrobekulturen in die kontaminierte Bodenzone eingebracht
- Passive in-situ-Sanierung: auf stimulierende Eingriffe wird verzichtet, man setzt im Wesentlichen auf die Selbstreinigungskräfte des Bodens und beschränkt sich auf die Erfolgskontrolle.

In beiden Fällen muss gewährleistet sein, dass sich im kontaminierten Untergrund abbauaktive Mikrobenpopulationen entwickeln können und günstige Bedingungen für einen effektiven Mineralisierungsprozess vorliegen. Allerdings gibt es auch Fälle, in denen manche Mikroorganismen chlorierte Schadstoffe in noch toxischere Produkte umwandeln, statt sie abzubauen!

8.2. Biologische ex-situ-Sanierungen entnehmen den Boden zum Zwecke einer Behandlung; diese Verfahren bieten bessere Möglichkeiten zur Prozesssteuerung und -kontrolle als in-situ-Verfahren.

- Landfarming: Der kontaminierte Bodenaushub wird auf einem abgedichteten Untergrund aufgebracht und mittels Fräse aufgelockert und belüftet, außerdem können Nährstoffe und Strukturverbesserer zugesetzt werden.
- Mietenverfahren: Der ausgekofferte Boden wird zunächst klassiert und homogenisiert. Dann erfolgt eine Konditionierung durch Zusatz von strukturgebenden Zuschlagstoffen (z. B. Rindenmulch oder Kompost) und Nährstoffen (N, P) sowie ein Anfeuchten. Dann wird das Material in Tafelmieten auf einem abgedichteten Grund aufgesetzt und aktiv belüftet.
- Bodenreaktoren: Der Boden wird in periodisch durchmischten, horizontalen Drehtrommeln konditioniert und behandelt.

Die Kosten für die genannten Verfahren, allerdings auch ihre Leistungsfähigkeit, nehmen von oben nach unten zu. Eine ökonomische Analyse ist unbedingt erforderlich! Diese Verfahren der biologischen Bodensanierung können durch neue biochemische und technologische Lösungsansätze ergänzt und optimiert werden:

- Einsatz von gezüchteten Mikrobekulturen mit unterschiedlicher Abbauspezifikaion
- Sequentielle anaerob / aerobe Behandlung von mit CKW oder Nitroaromaten verunreinigten Böden

- Kontrollierte Einbindung von hydrophoben Schadstoffen bzw. von deren dead-end-Metaboliten in die Bodenmatrix (kontrollierte Humifizierung)
- Abbau von schwer wasserlöslichen Schadstoffen unter thermophilen Bedingungen (50-60 °C) und Einsatz thermophiler Mikroorganismen
- Erhöhung der Bioverfügbarkeit von PAK und anderen stark hydrophoben Bodenschadstoffen durch den Einsatz von biologisch inerten, mit Wasser nicht mischbaren Lösemitteln (z. B. Heptamethylnonan) mit Speicher- und Vermittlerfunktion für die Substrate und die daraus gebildeten Abbauprodukte (extraktive Fermentation)
- Einsatz von Pilzkulturen mit der Fähigkeit zum cometabolischen Abbau von organischen Bodenschadstoffen mittels spezieller extrazellulärer Enzyme (Lignin-Peroxidase, Mangan-Peroxidase, Laccase) auf der Grundlage von unspezifisch wirkenden Radikalmechanismen (enzymatic combustion)

9. Biochemische Mechanismen des mikrobiellen Schadstoffabbaus

- Enzymatische Reaktionsmechanismen: Oxidationen, Reduktionen, Hydrolysen, Konjugationen (siehe Tabelle)
- Cometabolismus: ein Xenobiotikum wird von Mikroorganismen gemeinsam mit einem ähnlichen natürlichen Substrat abgebaut (z. B. Chloranilin und Anilin)
- Kooperative Leistungen: mehrere Arten von Mikroorganismen erbringen enzymatische Teilleistungen beim Abbau von Stoffen
- Genetische Rekombination: durch Transfer von Plasmiden, die die genetische Information für bestimmte Enzyme enthalten, erwerben Bakterien von anderen zusätzliche Fähigkeiten, die bis zu einem kompletten Abbau einer bestimmten Substanz reichen können
- Selektion neuer Leistungen: Durch Mutationen verändern Mikroorganismen ihre Enzyme so, dass sie bestimmte Schadstoffe binden und abbauen können

Enzymatische Reaktionsmechanismen an Xenobiotika

Reaktionstyp	Substratbeispiele
Oxidationen	
Hydroxylierung	Benzen, Phenol
N-Dealkylierung	Phenylharnstoffherbizid-Seitenkette
β -Oxidation	n-Alkane
Desulfurierung	Alkylbenzensulfonate
Oxidative Dealkylierung	Dichlorethan
Reduktionen	
Reduktive Dehalogenierung	DDT $\rightarrow$ DDD
Dehydrohalogenierung	DDT $\rightarrow$ DDE
Nitrogruppen-Reduktion	Parathion $\rightarrow$ Aminoparathion
Hydrolytische Reaktionen	
Amidhydrolyse	Acylanilid Propanil
Esterhydrolyse	Phthalat-Weichmacher
Phosphorsäureesterhydrolyse	Insektizid Parathion
Nitrilhydrolyse	Acetonitril
Konjugationen	
O-Methylierung	2,4-Dichlorphenol
Acetylierung	4-Chloranilin
Kondensation	3,4-Dichloranilin zu Azobenzenen

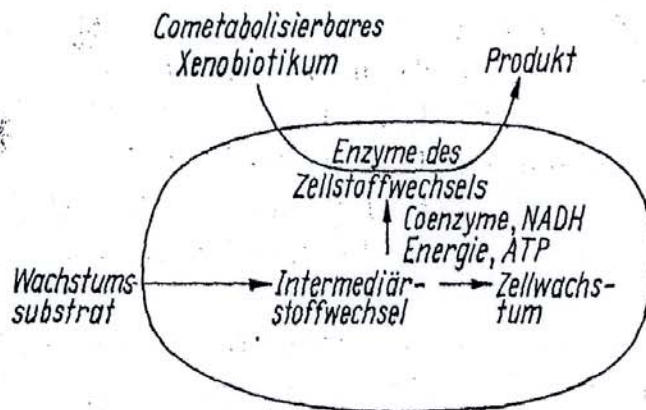


Abb. 29. Schema des Cometabolismus. Das Wachstumssubstrat schafft die für den cometabolischen Umsatz des Fremdstoffes notwendigen Voraussetzungen wie Wachstum, Enzymsynthese, Energie- und Cofaktorenbereitstellung.

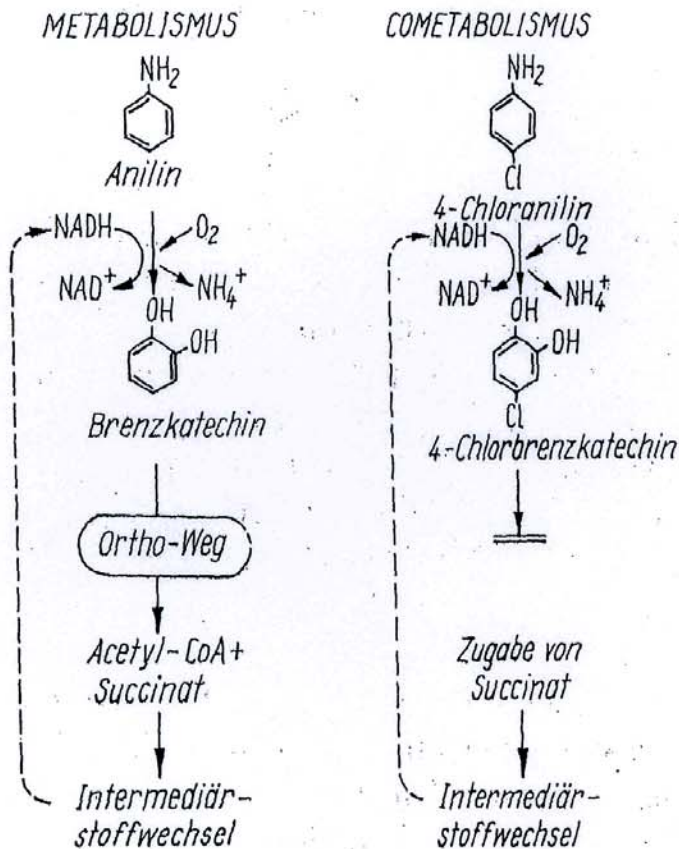


Abb. 30. Vergleichende Darstellung des Metabolismus von Anilin und des Cometabolismus von 4-Chloranilin in *Achromobacter* sp.

Stamm	Substrat	Aminosäuresequenz im mutierten Bereich der Amidase
Wildtyp	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}_2 \\ \text{Acetamid} \end{array}$	Ser-Leu- <u>Thr</u> -Gly-Glu-Arg
Mutante	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{Acetanilid} \end{array}$	Ser-Leu- <u>I</u> Leu-Gly-Glu-Arg

Abb. 31. Selektion einer *Pseudomonas aeruginosa*-Mutante mit veränderter Substratspezifität der Amidase. Dadurch wird die Metabolisierung eines neuen Substrates möglich.

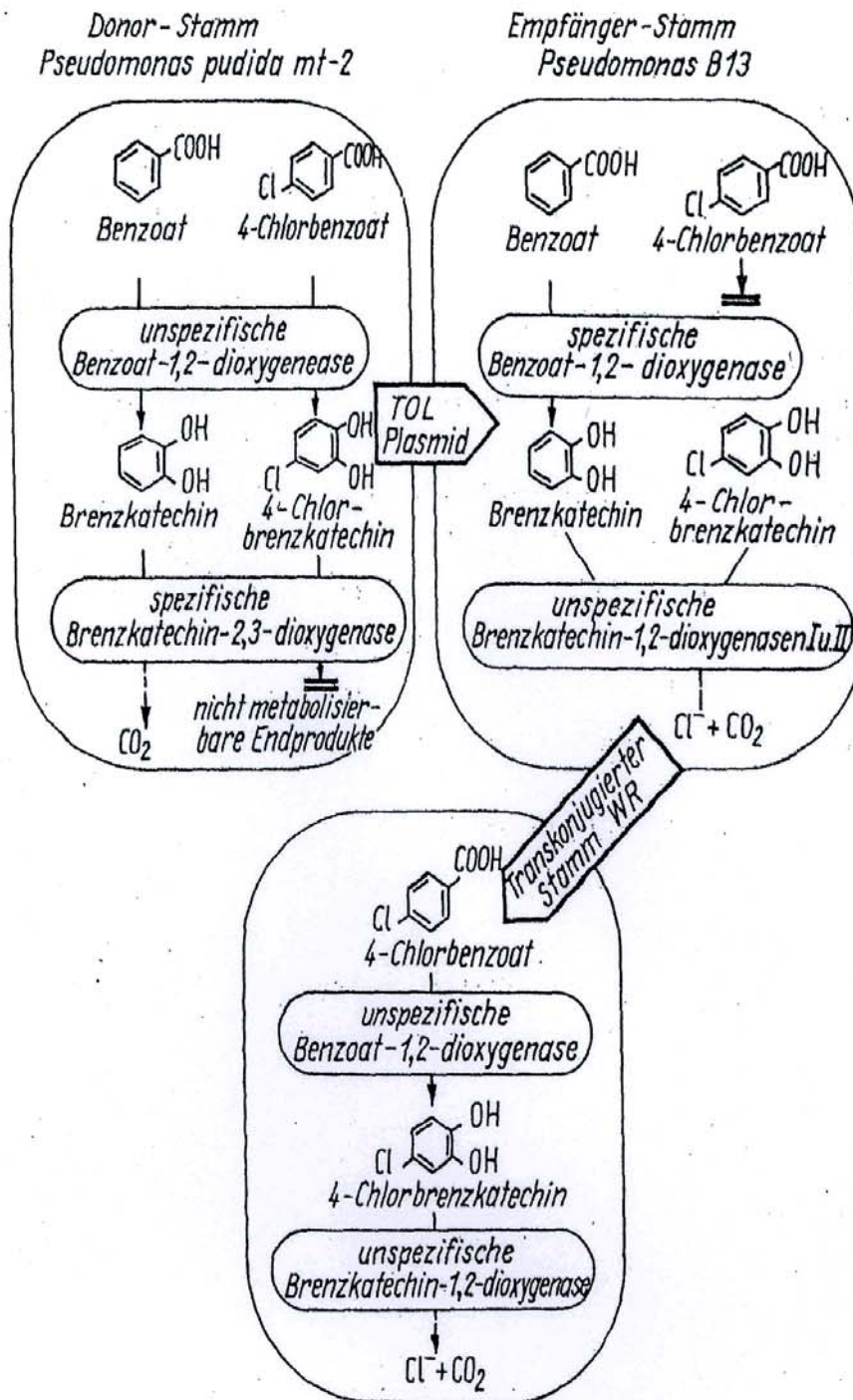


Abb. 32. Konstruktion eines Haloaromaten total abbauenden *Pseudomonas*-Stammes aus zwei Stämmen, die über Teilaktivitäten des Abbaus verfügen. Dabei wurden sowohl enzymatische Leistungen zusammengeführt, als auch erreicht, daß nachteilige enzymatische Leistungen, die zu toxischen Endprodukten führen, unterdrückt sind.

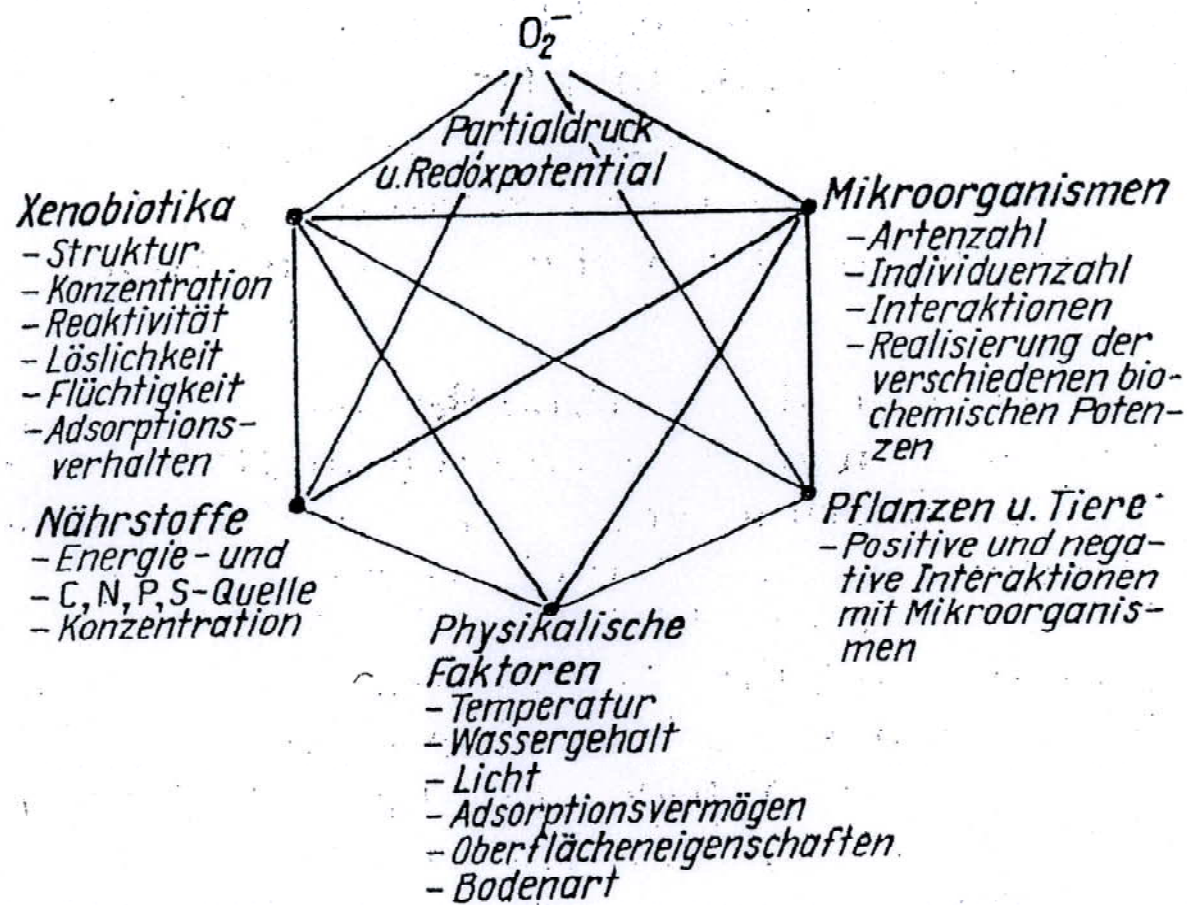
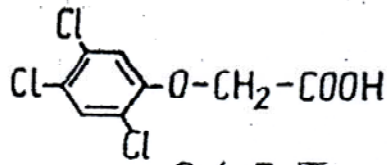


Abb. 33. Schema der Wechselwirkungen, die bei der Realisierung mikrobieller Potenzen zum Fremdstoffabbau eine Rolle spielen.

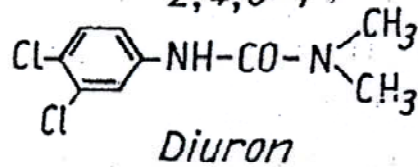
PERSISTENT

ABBAUBAR

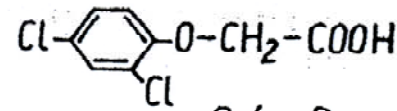
Herbizide



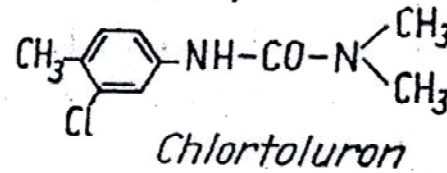
2,4,5-T



Diuron

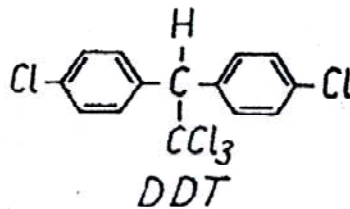


2,4-D



Chlortoluron

Insektizide



DDT



Methoxychlor

Abb. 63. Vergleich von chemischen Pflanzenschutzmitteln, bei denen Veränderungen in der Substitution mit großen Veränderungen in der Abbaubarkeit verbunden sind.

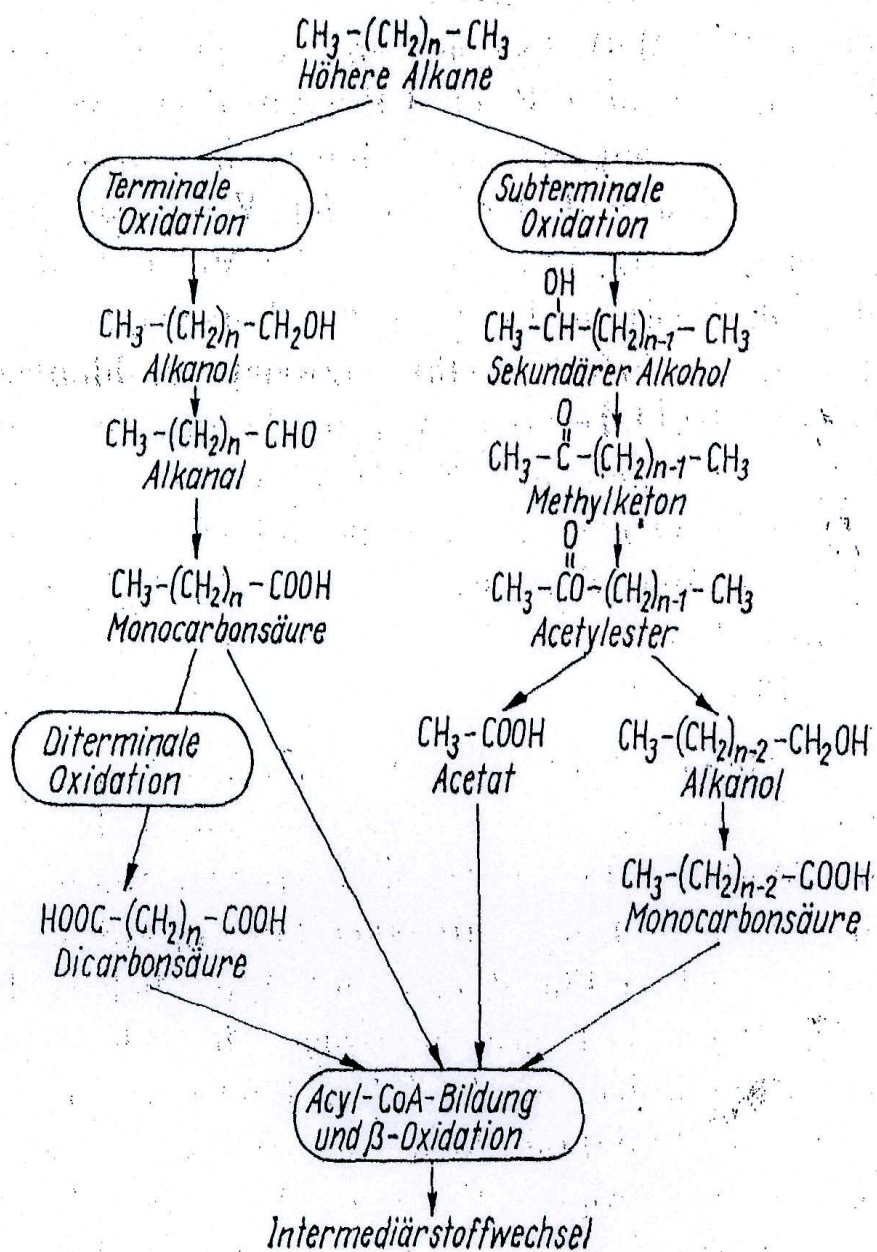


Abb. 34. Abbauwege von n-Alkanen der Kettenlänge C_8-C_{20} .

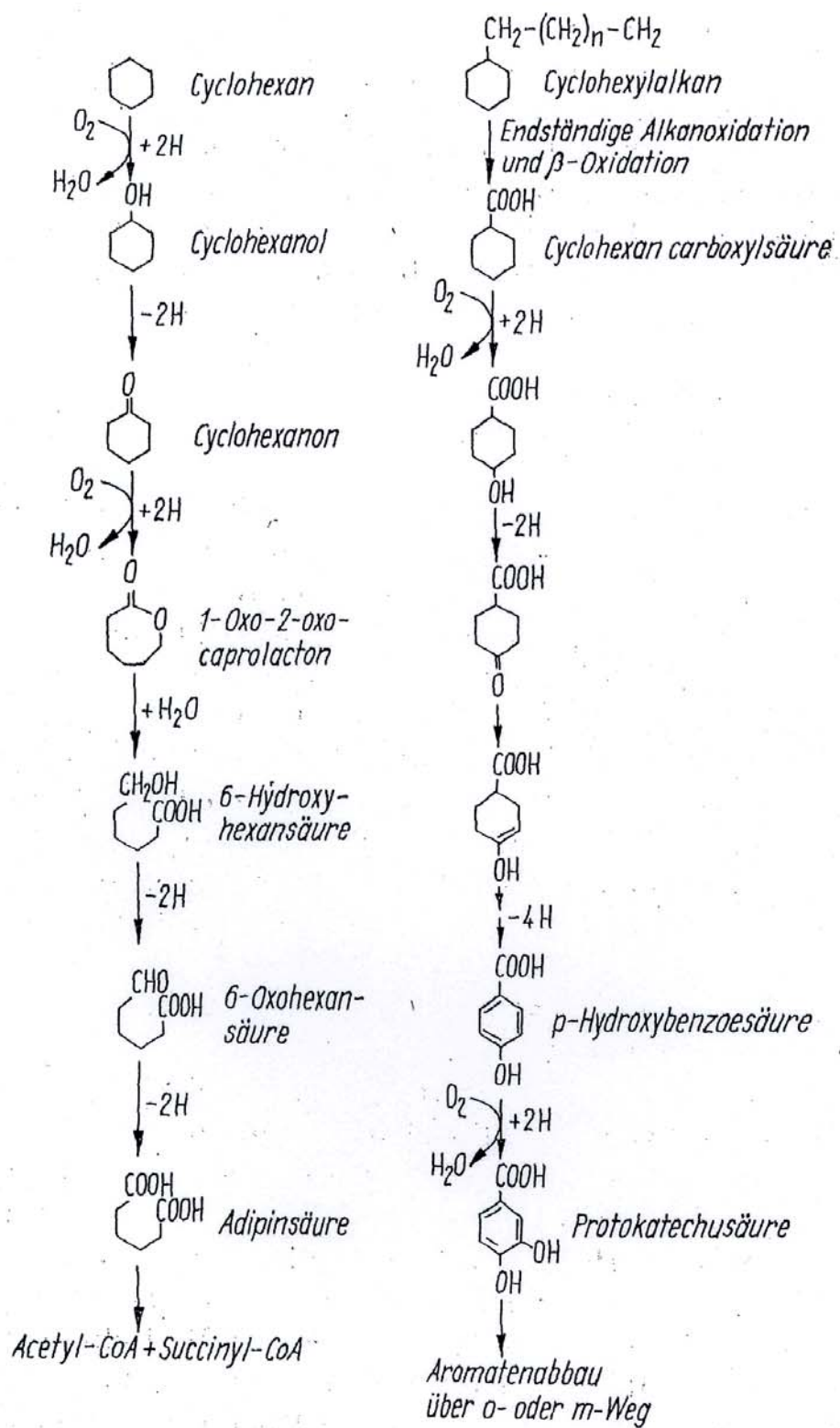


Abb. 35. Abbauwege von Cyclohexan und n-alkylsubstituiertem Cyclohexan.

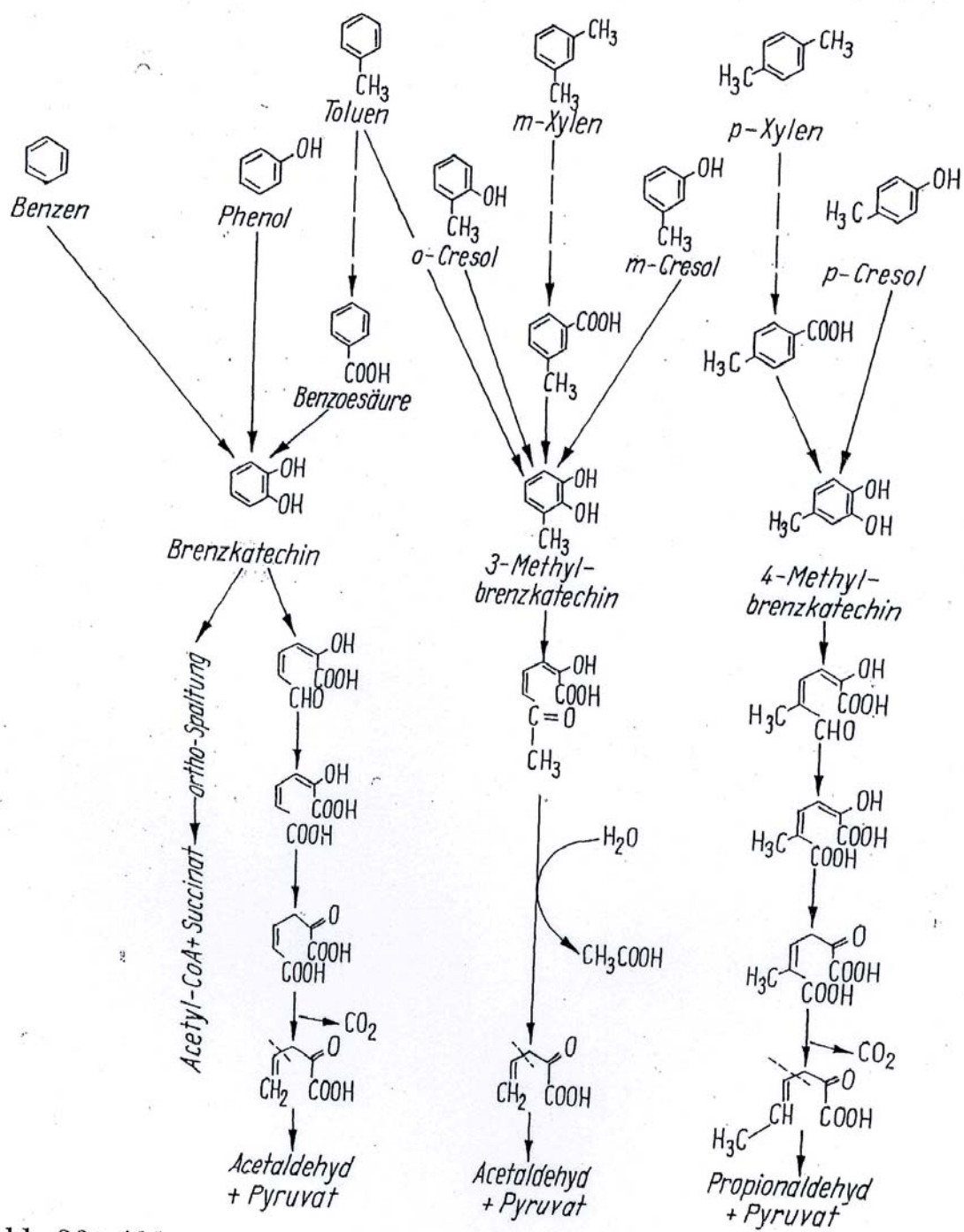


Abb. 36. Abbauewege von Benzen und einfachen Benzenderivaten.

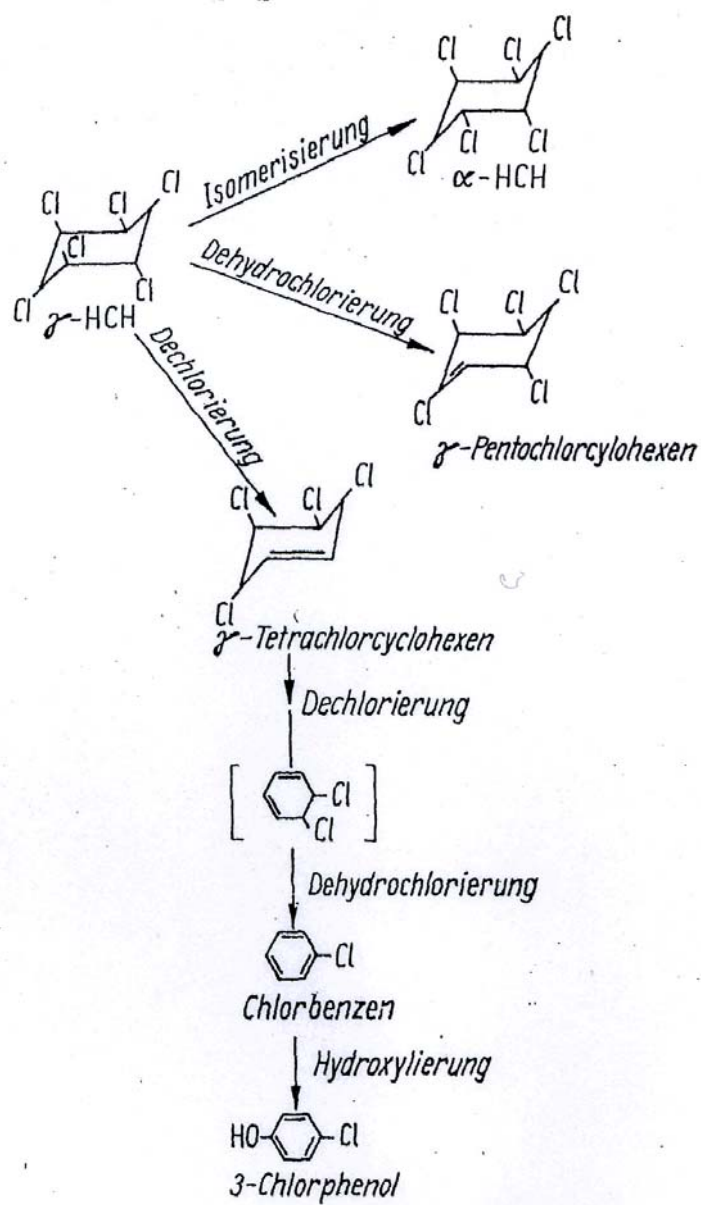


Abb. 42. Abbauege des Insektizides γ -HCH (γ -Hexachlor-cyclohexan, Lindan)

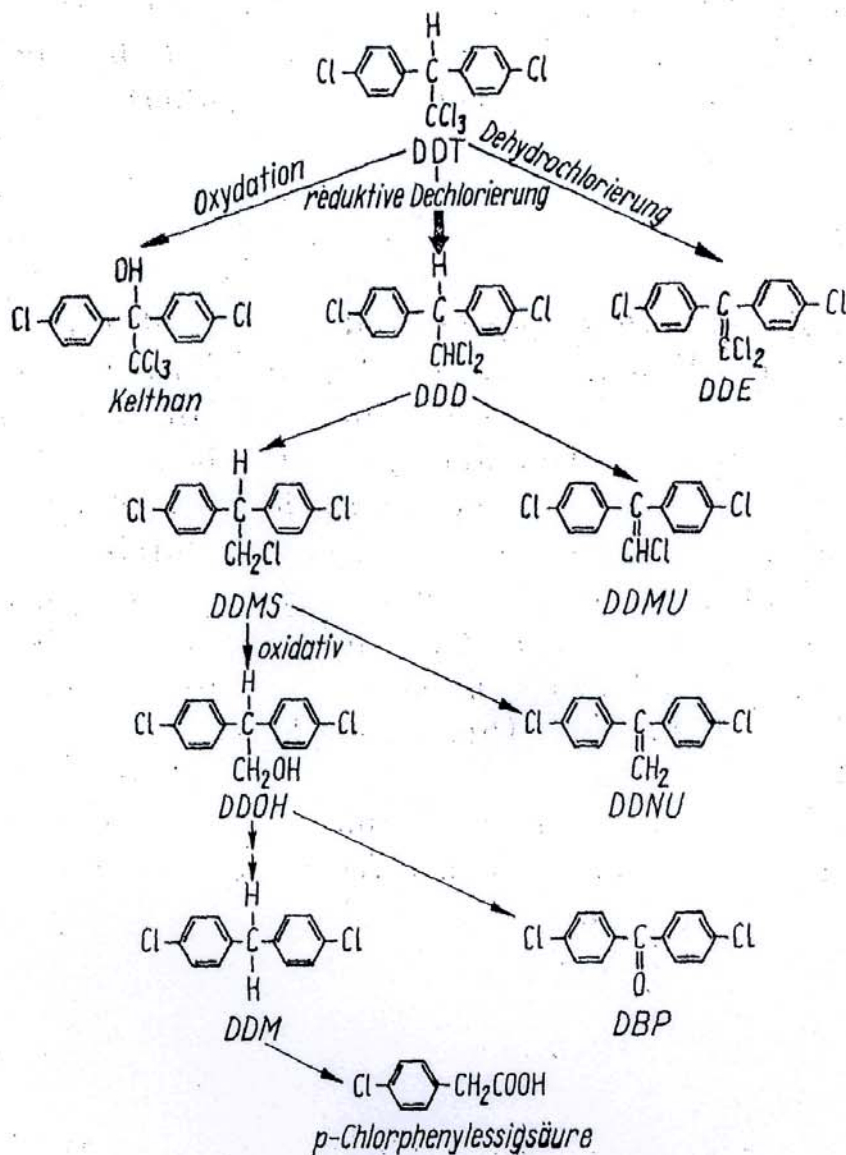


Abb. 41. Abbauwege des Insektizides DDT

DDT: 1,1,1-Trichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-ethan

DDD: 1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-ethan

DDE: 1,1-Dichlor-2,2-bis-(p-chlorphenyl)-ethylen

DDMS: 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-1-chlorethan

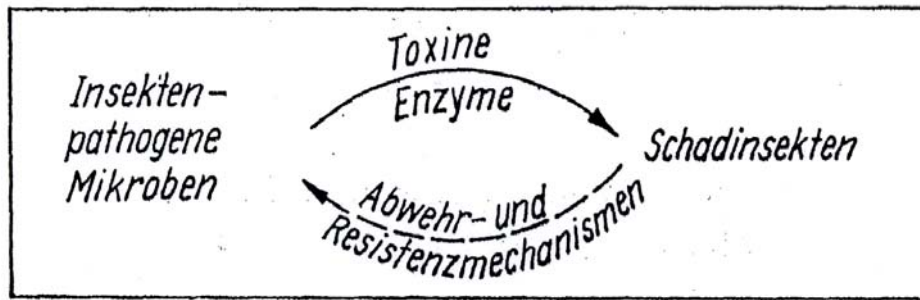
DDMU: 1,1-Bis-(p-chlorphenyl)-2-chlorethylen

DDOH: 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-ethanol

DDNU: 2,2-Bis-(p-chlorphenyl)-ethylen

DDM: Bis-(p-chlorphenyl)-methan

DBP: 4,4'-Dichlorbenzophenon



Insektenpathogener Pilz
Enteromophthora virulenta

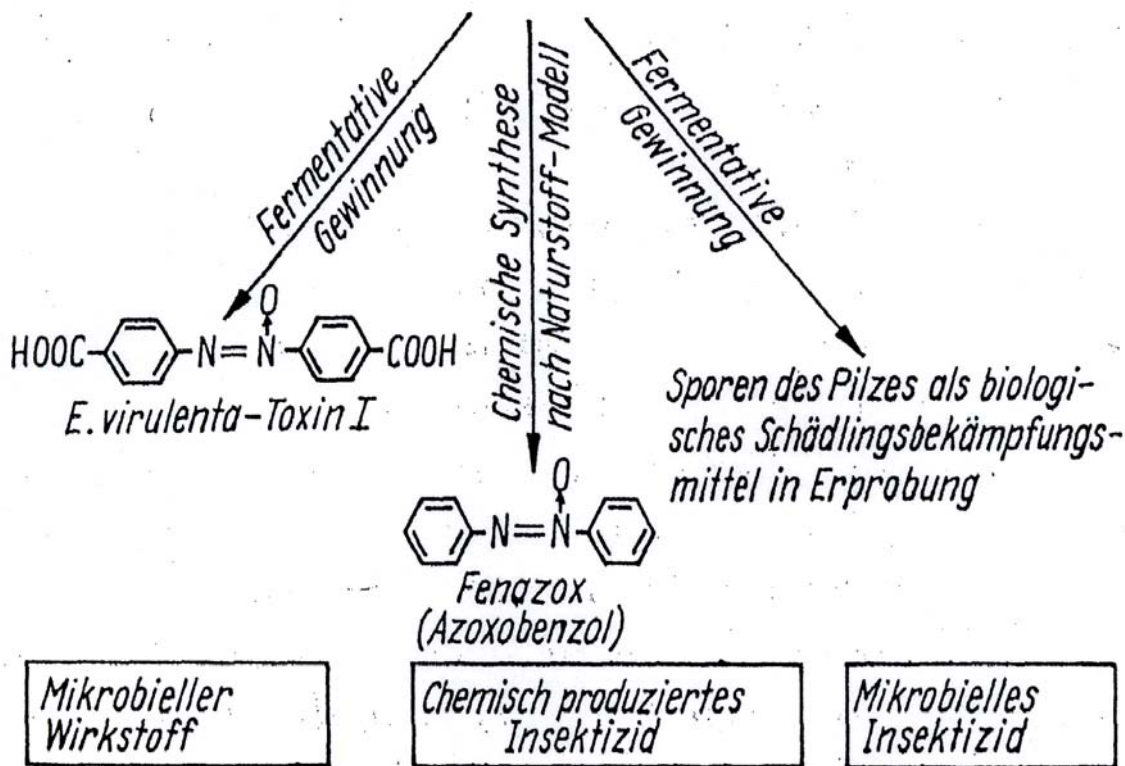


Abb. 64. Prinzipien der Erschließung und Gewinnung von Pflanzenschutzmitteln aus antagonistischen Mikroben-Insekten-Interaktionen