

Biochemische Beständigkeit von organisch modifizierten Baustoffen für die Altlastensanierung

Reinhard Wienberg, Joachim Gerth und Marco Silla

Zusammenfassung

Die biochemische Beständigkeit der in den geprüften Baustoffmischungen eingesetzten organischen Zusatzstoffe Distearyl dimethylammonium (DSDMA) und Propylsilan ist sowohl unter belüfteten, als auch unter unbelüfteten Bedingungen gewährleistet. DSDMA wird erst dann zu größeren Anteilen abgebaut, wenn das alkalische Bindemittel teilweise oder vollständig aufgelöst ist und der Baustoff disintegriert. Durch Einlagerung in Tonmineralzwischen-schichten ist DSDMA zusätzlich vor mikrobiellem Abbau geschützt, insbesondere bei dem auch praxisüblichen Belegungsgrad von 50 % der Austauschkapazität. Die Si-C-Bindung von Propylsilan ist weitgehend abbauresistent, so daß diese Komponente in einer Wasserglas/Polyphosphat-Matrix auch bei hoher mikrobieller Aktivität als langfristig stabil angesehen werden kann.

1 Einleitung

Für Sohldichtungen, Injektionsgele, Vergußmassen, Dichtwandsuspensionen, Austauschmassen für Dichtwände im Zweimassenverfahren, Bodenmörtel und Deponieabdeckungen werden als Modifizierungsmittel Organosilan-Hydrogele sowie mit quarternären Ammoniumalkylverbindungen belegte Bentonite eingesetzt. Durch Zusatz dieser organischen Komponenten soll die chemische und physikalische Beständigkeit der Baustoffe, sowie deren Sorptionsvermögen und Undurchlässigkeit für Schadstoffe verbessert werden. Der organische Charakter der Zusatzstoffe birgt jedoch die Möglichkeit des biochemischen Abbaus. Es wurden daher Labor-Reaktorversuche durchgeführt, um die Beständigkeit der organischen Modifizierungsmittel gegenüber biochemischem Abbau unter extremen und praxisrelevanten Bedingungen zu prüfen.

2 Materialien zur Versuchsdurchführung

Für Abbauprobversuche wurden folgende Dichtwandformulierungen und Vergußmassen eingesetzt.

- KT3 und KT3A sind konventionelle Dichtwand-Einphasenmassen aus den Komponenten Na-Bentonit, Zement und Wasser, bei denen jedoch 3 % (KT3) bzw. 30 % (KT3A) des Na-Bentonits durch einen organisch modifizierten Bentonit substituiert wurden. Als Substitutionsmittel wurde die quarternäre Ammonium-

verbindung Distearyl dimethylammoniumbromid eingesetzt. Derartig behandelte Bentonite werden vielfach in der Abfalltechnik eingesetzt [1] und z.B. unter der Bezeichnung Tixosorb angeboten.

- KT7 ist eine zementfreie Dichtwand-Zweimasse (Austauschmasse im Zweiphasenverfahren). Diese Baustoffe enthalten zum einen Kies, Tonmehl und Flugasche, zum anderen ein Organosilan-haltiges Hydrogel. Bei dem Organosilan handelt es sich um Trimethoxy-n-propylsilan (DynagROUT DWR-B). Dieses reagiert mit Polyphosphat und Wasserglas unter Abspaltung von Methanol zu einem porenfüllenden und bindenden Blockpolymerisat [2] (Abb. 1). KT7A ist wie KT7 zusammengesetzt, wobei jedoch Sand und Kies durch Feinsand ersetzt sind. KT7B besitzt einen geringeren Feststoffanteil als KT7A. KT7A und B finden laut [3] als Vergußmassen Verwendung.

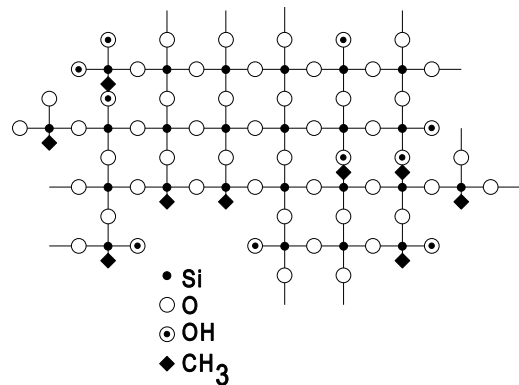


Abbildung 1

Zweidimensionales Modell eines organisch modifizierten Wasserglasgels ohne Phosphatzusatz

Im einzelnen finden sich die Rezepturen und Anmischvorschriften in [4]. Von diesen Baustoffen wurden für Abbauprobversuche z.T. auch deren Einzelkomponenten (Bentonit bzw. Wasserglas) verwendet. Als Trägermaterialien für Abbauprobversuche fanden Normsand, Quarzsand und Kompost aus Laubstreu Verwendung. Für den überwiegenden Teil der Untersuchungen wurden radioaktiv markierte Stoffe eingesetzt, was ein Arbeiten bei sehr niedrigen Konzentrationen und

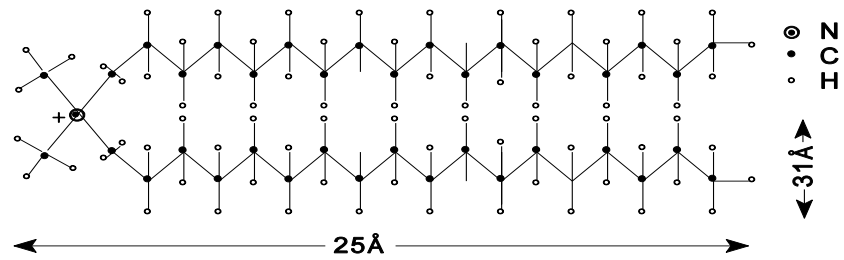


Abbildung 2
Struktur des Distearyldimethylammonium-Kations (DSDMA)

gleichzeitig hoher analytischer Genauigkeit erlaubt. Neben der hohen Nachweisempfindlichkeit ermöglicht der Einsatz ^{14}C -markierter Verbindungen eine vollständige Bilanzierung des biochemischen Stoffabbaus. Außerdem können mit dieser Methode auch geringe Anteile an Abbauprodukten in zeitlich begrenzten Versuchsreihen nachgewiesen werden [5]. Die in den Baustoffen KT3 und KT3A verwendete Alkylammoniumverbindung Distearyldimethylammonium-Kation (DSDMA), besteht aus einem zentralen Stickstoffatom mit 2 C_{18} -Ketten und 2 Methylgruppen. Als Tracer für den Alkylkettenabbau wurde endständig ^{14}C -markiertes Hexadecan eingesetzt, nachdem mit Hilfe von Röntgenstrukturanalysen gezeigt werden konnte, daß sich dieser Stoff an die Alkylketten des DSDMA anlagert und mit diesen zusammen in die Zwischenschichten aufweitbarer Tonminerale (organisch belegter Bentonit) eingelagert wird. Zum Nachweis des Methylgruppenabbaus wurde Methyl- ^{14}C -markiertes DSDMA verwendet. Für die Untersuchungen zum biochemischen Abbau des Organosilans wurde ein ^{14}C -Propylsilan verwendet, dessen Markierung an der Si-C-Bindung eingebaut war.

3 Methoden

3.1 Reaktorsysteme

Der Stoffabbau wird durch Auffangen der bei Mikroorganismen-tätigkeit entstehenden Gase in einem geschlossenen Reaktorsystem ermittelt. Dieses besteht entsprechend Abb. 3 aus dem Reaktorgefäß (2), einem Gasvorratsbehälter (1), mehreren Gaswaschflaschen (3 bis 6) und einer Schlauchpumpe (7), die das Gasvolu-

men ständig umwälzt. Beim aeroben Abbau des Testsubstrats im Reaktorgefäß entsteht CO_2 , das in mit Natronlauge gefüllten Gaswaschflaschen (5) als ^{14}C - CO_2 gebunden und anschließend durch β -Flüssigzintillationsmessung quantitativ erfaßt wird. Zwei zusätzliche Gaswaschflaschen (3) enthalten Paraffin, um eventuell entstehende flüchtige organische Stoffe zu binden und zu quantifizieren. Bei Abbauprobungen unter anaeroben und stark reduzierenden Bedingungen entsteht Methan, das sich in keine Flüssigkeit wirksam einbinden läßt und daher nur durch direkte Beprobung der Gasphase mit Hilfe eines zusätzlich in den Kreislauf eingebundenen und abkoppelbaren Gasgefäßes (Gasmaus) bestimmt werden kann.

Unter bestimmten Voraussetzungen können Abbauprobungen auch mit einem stark vereinfachten Reaktorsystem durchgeführt werden, das lediglich aus einem Reaktorgefäß mit darin enthaltenem Substrat und einem Innengefäß zur Aufnahme der CO_2 -Absorptionsflüssigkeit besteht [6]. Zusätzlich wird unter dem Gefäßdeckel eine Falle für flüchtige organische Stoffe in Form eines mit Paraffin getränkten Wattebausches mit eingebaut. Dieses System ist vor allem dann gut einsetzbar, wenn geringe Abbauraten gemessen werden und eine Beprobung der Absorptionsflüssigkeit nur in mehrtägigen oder mehrwöchigen Intervallen erforderlich ist. Dies ist vor allem bei Abbauprobungen mit integren Probekörpern der Fall, die, sofern sie alkalische Bindemittel enthalten, den größten Teil des entstehenden CO_2 als Carbonat binden und insgesamt nur relativ geringe Abbauraten aufweisen.

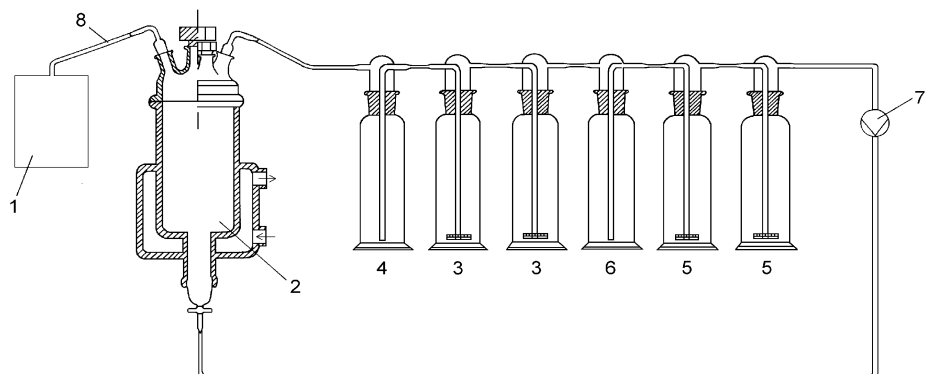


Abbildung 3
Reaktorlinie für biologische Abbauprobungen

3.2 Untersuchungsschritte

Zur Beurteilung der Dauerbeständigkeit gegenüber mikrobiellem Abbau ist zunächst zu prüfen, ob die zu testende Substanz in reiner Form abbaubar ist. Andernfalls kann entweder durch die Molekülstruktur eine Abbauresistenz vorliegen, oder die Substanzen sind bei Überschreiten bestimmter Konzentrationen selbst bakterientoxisch.

Liegt eine Abbaubarkeit vor, wird in weiteren Schritten geprüft, welche Bedeutung der Assoziation mit einzelnen Baustoffkomponenten für die Dauerbeständigkeit zukommt. So ist z.B. DSDMA in den Zwischenschichten von aufweitbaren Tonmineralen eingelagert und damit vor mikrobiellem Angriff abgeschirmt. In zementhaltigen Baustoffmischungen (z.B. Masse KT 3A) wird die mikrobielle Aktivität durch das alkalische Bindemittel beeinflusst. Das Organosilan ist dagegen in Form eines Blockpolymerisates mit Wasserglas als Gelbildner und mit einer Phosphatkomponente gebunden.

Schließlich ist die Abbaubarkeit der organischen Komponente als Bestandteil der gesamten Baustoffmischung zu prüfen. Bei integren Probekörpern ist während des Versuchs nur eine Stirnfläche exponiert, während die übrigen Flächen des Körpers durch die Gießform bedeckt sind. Nach Versuchsablauf wird der Inhalt in Intervallen (2 mm) in Scheiben zerlegt. Jedes Segment wird mit Salzsäure behandelt, um das karbonatisch gebundene CO₂ auszutreiben und zu erfassen. Zusätzlich zu den Versuchen mit unzerkleinerten Probekörpern wird zur Bestimmung des zeitlichen Abbauperlaufs vorzugsweise zerkleinertes Baustoffmaterial (Aggregatgröße < 2 mm) verwendet, dem zu beliebigen Zeitpunkten Teilproben entnommen werden können.

3.3 Versuchsansätze

Ohne Substratkonkurrenz: Das Testsubstrat (organische Komponente allein, mit Teilkomponenten oder als Teil der vollständigen Baustoffmischung) wird in zerkleinerter Form mit Sand vermischt und mit einer wässrigen Lösung bis zur Hälfte der maximalen Wasserhaltekapazität versetzt. Integre Probekörper werden analog dazu mit Sand überschichtet. Die Lösung enthält Nährsalze sowie aus Bodenextrakten unspezifisch gewonnene Animpfbakterien. Das Gemisch aus Testsubstrat und Trägermaterial ist luftdurchlässig, so daß ein ungehinderter Gasaustausch gewährleistet ist.

Mit Substratkonkurrenz: Das Testsubstrat (organische Komponente allein, mit Teilkomponenten oder als Teil der vollständigen Baustoffmischung) wird in zerkleinerter Form mit Kompost aus Laubstreu und Gartenabfällen versetzt und mit Wasser bis zur Hälfte der maximalen Wasserhaltekapazität befeuchtet. Integre Probekörper werden analog dazu mit Kompost überschichtet. Nährstoffe und Animpfbakterien sind im Kompost im Überschuß vorhanden und werden nicht

zugesetzt. Das Gemisch aus Testsubstrat und Trägermaterial ist ebenfalls gut luftdurchlässig, so daß auch bei dieser Variante ein ungehinderter Gasaustausch gewährleistet ist. Dieser Ansatz simuliert nährstoffreiche Verhältnisse und die Gegenwart anderer gut abbaubarer organischer Stoffe.

Oxidierende und reduzierende Verhältnisse: Unter Deponiebedingungen herrschen meist reduzierende Verhältnisse vor, unter denen mikrobielle Abbauprozesse in der Regel weitaus weniger intensiv ablaufen als im belüfteten Milieu. Die Untersuchungen zum Abbau von DSDMA und Organosilan sind daher zur Simulation besonders ungünstiger Bedingungen für die Baustoffbeständigkeit, d.h. bei oxidierenden Bedingungen durchgeführt worden. Zu Vergleichszwecken wurden jedoch auch Abbauteests unter reduzierenden Bedingungen (< -200 mV) vorgenommen.

4 Versuchsergebnisse

4.1 Abbau von DSDMA in Assoziation mit Bentonit

Der Abbau des DSDMA-Moleküls ist von den Milieubedingungen abhängig und findet in Übereinstimmung mit [7] bevorzugt an den Alkylketten statt (Abbildung 2a). Das für diese Testreihe verwendete ¹⁴C-Hexadecan lagert sich, wie in Röntgenstrukturanalysen nachgewiesen werden konnte, an die C₁₈-Ketten des DSDMA-Moleküls an und ist damit als Tracer für den Alkylkettenabbau einsetzbar. So sind nach einer Testdauer von 140 Tagen bei 50%iger Bentonitbelegung (d.h. 50 % der Kationenaustauschkapazität mit dem DSDMA-Kation belegt) im System "Normsand" 6 %, im System "Kompost" dagegen 20 % der eingesetzten Aktivität umgesetzt. Wird der Belegungsgrad durch Halbierung des Bentonitanteils verdoppelt, beträgt der Abbau nach dieser Versuchsdauer 15 % (Normsand) bzw. 27 % (Kompost).

Im Gegensatz dazu ist der Abbau der Methylgruppen (Abbildung 2b) deutlich geringer. Im System Normsand wurden selbst nach 140 Tagen kaum meßbare Abbauwerte von 0.05 % (50%ige) bzw. 0.1 % (100%ige Belegung) der eingesetzten Aktivität ermittelt. Demgegenüber wurde im System "Kompost" ein Abbau von 0.7 % und 1.1 % (50 bzw. 100%ige Belegung) gemessen, der eine relativ starke Zunahme darstellt, aber im Vergleich zum Abbau der Alkylketten unter vergleichbaren Bedingungen (20 und 27 %) als unbedeutend erscheint. Bedingt durch ihre Anordnung zwischen N-Atom und der Silikatschicht sind damit die Methylgruppen besonders gut gegen mikrobiellen Angriff geschützt. Die Schutzfunktion der Silikatpartikel entfällt jedoch zunehmend, wenn der Bentonit mit mehr DSDMA-Kationen belegt wird als seiner Kationenaustauschkapazität entspricht. Wenn sämtliche Ladungen abgesättigt sind, lagern sich zusätzliche DSDMA-Ionen mit ihren hydrophoben Alkylketten an die bereits sorbierten Alkylketten an, so daß die Methylgruppen mit dem Stickstoffatom eine neue,

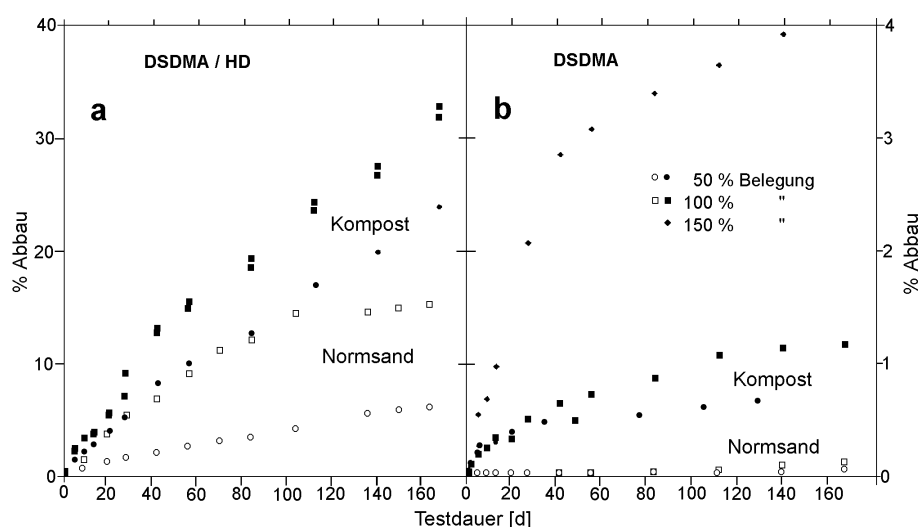


Abbildung 4

Versuch zum Abbau von DSDMA in Assoziation mit Bentonit bei unterschiedlichem Belegungsgrad in den Systemen "Normsand" und "Kompost": a) Abbau der Alkylketten; b) Abbau der Methylgruppen

sekundäre Oberfläche mit positiven Ladungen bilden. Die Methylgruppen sind unter diesen Bedingungen besonders exponiert und müssten relativ gut abbaubar sein. Entsprechend nimmt die Abbaubarkeit nach 140 Tagen mit dem Belegungsgrad von 100 auf 150 % unverhältnismäßig stark zu (von 1.1 auf 3.9 %, s. Abbildung 2b) gegenüber der Veränderung zwischen 50 und 100%iger Belegung (von 0.7 auf 1.1 %).

4.2 Abbau von DSDMA im Baustoff

Die Baustoffmischung KT 3A wurde zu zylindrischen Probekörpern (Durchmesser 46 mm, Höhe 20 mm) verarbeitet. Das ausgehärtete Material wurde a) als integrierter Probekörper und b) als zerkleinertes Material auf die Abbaubarkeit der Alkylketten hin untersucht, wobei die Versuchsvariante "mit Substratkonkurrenz" (Kompostzugabe) gewählt wurde (Abbildung 3). Der Abbau der Alkylketten stabilisiert sich bei etwas über 6 % nach ca. 100 Tagen, wobei dieser Wert auch im obersten Segment des ungestörten Probekörpers (0-2 mm) gefunden wird. Im Probekörper nehmen die abgebauten Anteile mit der Tiefe stark ab, sind aber bis 10 mm nachweisbar. Mit dem Abbau geht eine Erniedrigung des pH-Wertes einher, die wahrscheinlich auf eindringendes CO₂ aus den Umsetzungsvorgängen im Kompost zurückzuführen ist und auf eine Carbonatisierung des Bindemittels hindeutet. Die Umsetzung von DSDMA kann die pH-Erniedrigung wegen zu geringer Mengenanteile nicht bewirken und wird umgekehrt durch sie wahrscheinlich erst ermöglicht.

4.3 Abbau von Propylsilan

Als Prüfkriterium für die biochemische Dauerbeständigkeit des Propylsilans wurde durch entsprechende

¹⁴C-Markierung die Stabilität der Si-C-Bindung gewählt. Die relativ hohe Festigkeit dieser Bindung führt dazu, daß die Abbauraten deutlich geringer sind als bei den endständig ¹⁴C-markierten Alkylketten des DSDMA. Bei letzterem ist ein Abbau lediglich ein Beleg für eine Verkürzung der Kette, wobei ein weitgehender Funktionserhalt des Moleküls durchaus gegeben sein kann. Demgegenüber zeigt der Abbau von Propylsilan unter den gewählten Voraussetzungen einen vollständigen Funktionsverlust bei dem jeweiligen Molekül an. Der möglicherweise ebenfalls stattfindende Abbau des randständigen nicht Si-gebundenen sowie des mittleren C-Atoms der Propylgruppe wird bei diesem Verfahren nicht detektiert.

Der mikrobielle Abbau des Propylsilans ist, wie nach [8] auch zu erwarten, nur gering. Mit verschiedenen Teilkomponenten sowie in der vollständigen Baustoffmischung (KT 7A) liegt der Abbau nach ca. 50tägiger Inkubation bei deutlich unter 1 %. Nur beim Propylsilan in Formulierung mit polyphosphathaltigem Wasser werden im System "Kompost" 1,7 % Abbau erzielt. Dagegen werden bei Einbindung in die Dichtwandmasse im System "Kompost" 0,3 % und im "Sand" ohne Substratkonkurrenz nur < 0,1 % der Si-C-Bindungen abgebaut. Auch bei einer Fortführung der Versuche mit aufgemörsertem Material über insgesamt 18 Monate waren lediglich Abbauraten von 0,9 % (Kompost) bzw. 0,35 % (Normsand) nachzuweisen. Insgesamt kann die Si-C-Bindung also als sehr abbauresistent bewertet werden.

4.4 Abbau unter reduzierenden Bedingungen

Abbauversuche ohne Substratkonkurrenz ergaben einen gegenüber aeroben Bedingungen stark reduzierten

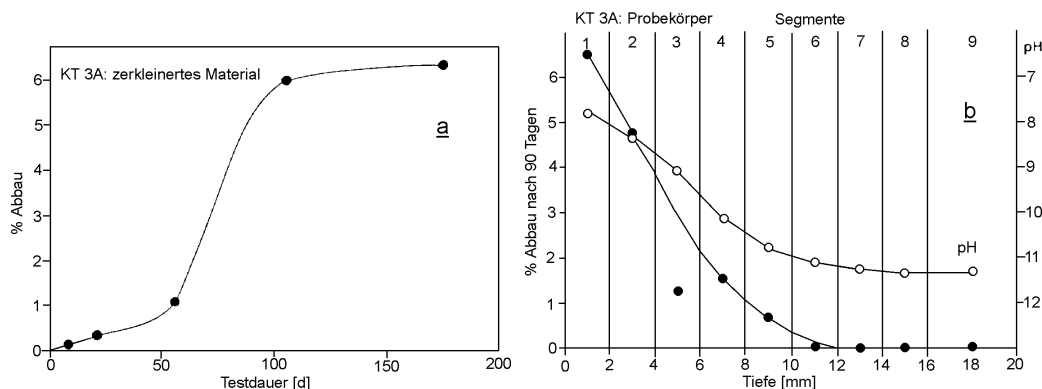


Abbildung 5

Versuch zum Abbau von DSDMA (Alkylketten) bei Einbindung in bindemittelhaltige Baustoffmischung in System "Kompost": a) Zeitabhängigkeit des Abbaus in zerkleinertem Material, b) Tiefenabhängigkeit des Abbaus und des pH-Wertes im Probekörper nach 90tägiger Inkubation

Stoffumsatz. So war beim DSDMA als Bestandteil der Mischung KT 3A nach 30 Tagen kein Abbau der Alkylketten feststellbar gegenüber 0,3 % unter belüfteten Verhältnissen. Für den anaeroben Abbau des Propylsilans ergaben sich ähnlich niedrige Werte. Der anaerobe Abbau des Propylsilans umfaßte 0,3 % nach 30 Tagen und entsprach damit den unter belüfteten Verhältnissen gemessenen Werten.

Möglicherweise handelt es sich bei den geringen Abbauraten des Propylsilans lediglich um den Abbau von Verunreinigungen des Radiotracers (radiochemische Reinheit 97,8 %). Der gemessene Abbau (maximal 1,7 %) war in keinem Fall höher als der Anteil an Fremdbestandteilen (2,2 %). Die Abbaubarkeit des Propylsilans ist damit wahrscheinlich als noch geringer einzustufen, als durch die Ergebnisse bereits belegt.

5 Abschließende Bewertung

Die biochemische Dauerbeständigkeit der in den geprüften Deponie-Dichtwandbaustoffen und Vergußmassen eingesetzten organischen Zusatzstoffe Distearyl-dimethylammonium (DSDMA) und Propylsilan ist sowohl unter belüfteten als auch unter unbelüfteten Bedingungen gewährleistet. Die mikrobielle Abbaubarkeit stellt keinen begrenzenden Faktor für den Einsatz dieser Verbindungen in den untersuchten Baustoffmischungen dar. Ein Abbau ist erst dann zu erwarten, wenn der Baustoff durch chemischen Angriff bereits destabilisiert und in seiner Substanz verändert wurde. So wird DSDMA erst dann zu größeren Anteilen abgebaut, wenn das alkalische Bindemittel karbonatisiert ist und der Baustoff zerfällt. Durch Einbau in Tonmineralzwischen-schichten ist DSDMA zusätzlich vor mikrobiellem Abbau geschützt, insbesondere bei dem auch praxisüblichen Belegungsgrad von 50 % der Austauschkapazität. Die Si-C-Bindung

von Propylsilan ist weitgehend abbauresistent, so daß diese Komponente in einer chemisch stabilen Wasser-glas/Polyphosphat-Matrix auch bei hoher mikrobieller Aktivität als langzeitbeständig angesehen werden kann.

6 Literatur

- [1] Wiedemann, H.U.: Organo-Tone in der Abfalltechnik. Umweltbundesamt, Berichte 4/95, Erich Schmidt, Berlin, 197 S. (1995)
- [2] Hass, H.-J., Orliá, W.: Das DynagROUT-System. in K. J. Thome-Kozmiensky (Hrsg.): Abdichtung von Deponien und Altlasten, 203-226, EF-Verlag, Berlin (1992)
- [3] Orliá, W.: DynagROUT-Dichtmassen für die Vertikalabdichtung. In: Jessberger, H.L. (Hrsg.): Sicherung von Altlasten 1993, 181-187, Balkema, Rotterdam (1993)
- [4] Förstner, U., Wienberg, R., Gerth, J.: Biochemische Dauerbeständigkeit und Schadstofftransport bei innovativen Baustoffen für die Altlastensanierung. Forschungsbericht, BMFT-Verbundvorhaben Weiterentwicklung von Deponieabdichtungssystemen, Teilvorhaben 60. 234 S., Hamburg (1995)
- [5] Kästner, M., Mahro, B., Wienberg, R.: Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe.- Economica Verlag, Bonn, 180 S. (1993)
- [6] Wienberg, R., Eschenbach, A., Nordlohne, L., M. Kästner, B. Mahro: Zur Erfordernis vollständiger stoffspezifischer Bilanzen bei der biologischen Bodensanierung. Altlasten-Spektrum 5/95, 238-242
- [7] Swisher, R.D.: Surfactant Biodegradation. 2nd Ed., revised and expanded. Marcel Dekker, New York, Basel. 1085 S. (1987)
- [8] Heinen, W.: Biodegradation of silicon-oxygen-carbon and silicon-carbon bonds by bacteria. A reflection on the basic mechanisms for the biointegration of silicon.- In: Bendz, G., Lindquist, I. (Hrsg.): Biochemistry of silicon and related problems. Plenum Publ., 129-147, 1978

Anschriften der Verfasser

Dr. Reinhard Wienberg
Dipl.-Ing. Marco Silla
Büro und Labor Dr. R. Wienberg
Gotenstraße 4
20097 Hamburg

Dr. Joachim Gerth
Technische Universität Hamburg Harburg
Arbeitsbereich Umweltschutztechnik
Eißendorfer Straße 40
21071 Hamburg