

Vollständige, stoffspezifische Bilanzen des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände

Statement von Reinhard Wienberg

Umwelttechnisches Büro und Labor Dr. R. Wienberg, Hamburg

zum Beitrag "Umwelt- und Raumverträglichkeit von Reinigungswänden" von Prof. Dr. Wycisk, Universität Halle

In seinem Beitrag "Umwelt- und Raumverträglichkeit von Reinigungswänden" hat Prof. Dr. Wycisk deutlich gemacht, daß für die Beurteilung der Umweltverträglichkeit die Bilanzierung der Ausgangssubstanzen, die an reaktiven Wänden behandelt werden und ihrer Abbauprodukte einschließlich aller Reaktions- und Nebenreaktionsprodukte erforderlich ist. Während Prof. Wycisk dieses auf der planerischen Ebene gezeigt hat, möchte ich die gleiche Forderung erheben und dies auf der stofflichen Ebene am Beispiel der Eisen-reaktiven Wände und der LCKW deutlich machen.

Zu diesem Statement wurde ich veranlaßt durch zwei Arbeiten aus der Arbeitsgruppe Gillham, die 1996 in der Zeitschrift Environmental Science and Technology veröffentlicht wurden. Orth und Gillham [1] führten Säulenversuche mit Trichlorethen und Fe⁰ durch. Zum einen fanden sie am Ablauf nur geringe Konzentrationen an chlorierten Reaktionsprodukten (etwa 3 bis 3,5 % des ursprünglich vorhandenen Trichlorethens); die weitgehende Dechlorierung konnte auch durch die Chlorid-Bilanz belegt werden. Zum anderen fanden sich am Auslauf als Reaktionsprodukte Ethen, Ethan und andere Kohlenwasserstoffe, darunter Propen und Propan sowie Butene (Abbildung 1).

In der Kohlenstoffbilanz wurden mit den Reaktionsprodukten insgesamt etwa 70% des Trichlorethen-C erfaßt. Für eine Bewertung des Reinigungserfolges wäre eine weitergehende Aufklärung des Bilanzfehlbetrages erforderlich; handelt es sich bei den restlichen 30 % um bei der Probenahme verlorene gasförmige Komponenten oder um bei der Analyse nicht erfaßte unbekannte Substanzen? Oder liegen Reaktionsprodukte sorbiert oder in nicht extrahierbarer Form an den Feststoffen gebunden vor? Wie ist das ökotoxikologische Potential dieses Bilanzfehlbetrages einzuschätzen?

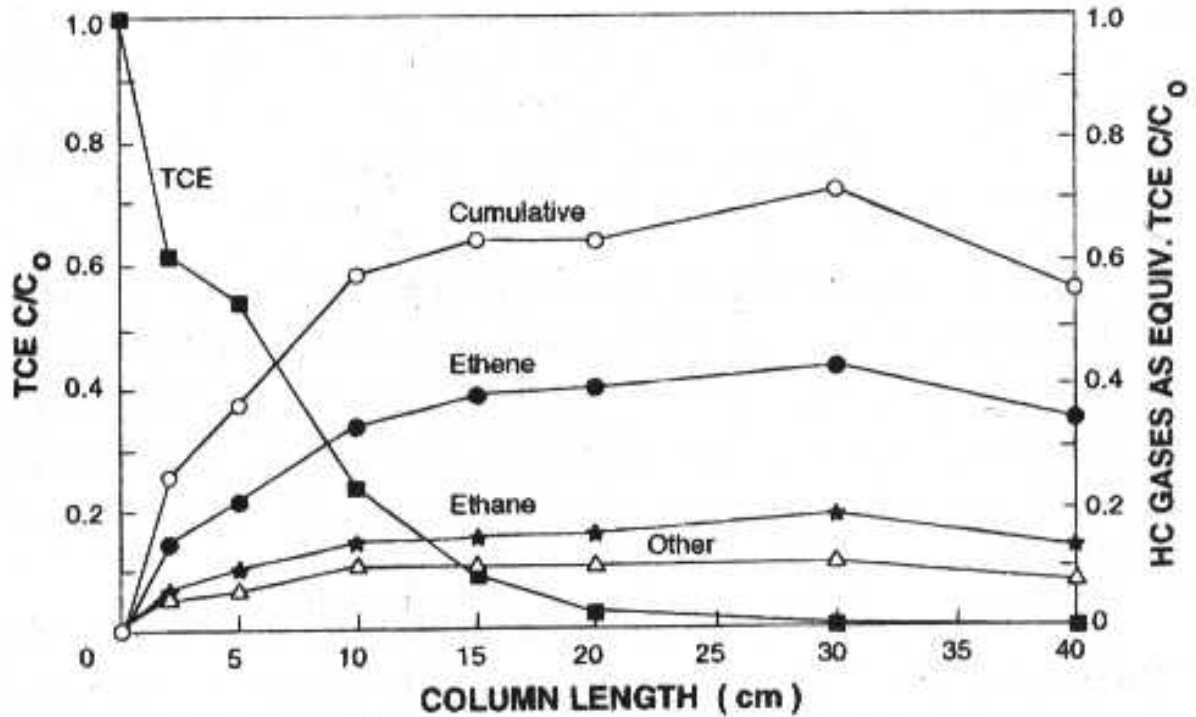


Abbildung 1: Säulenversuch zum Abbau von TCE; Konzentrationen der nicht halogenierten Abbauprodukte entlang der Versuchssäule, ausgedrückt als TCE-Äquivalente mit einer Ausgangskonzentration von 4,69 mg/l (aus Orth & Gillham [1])

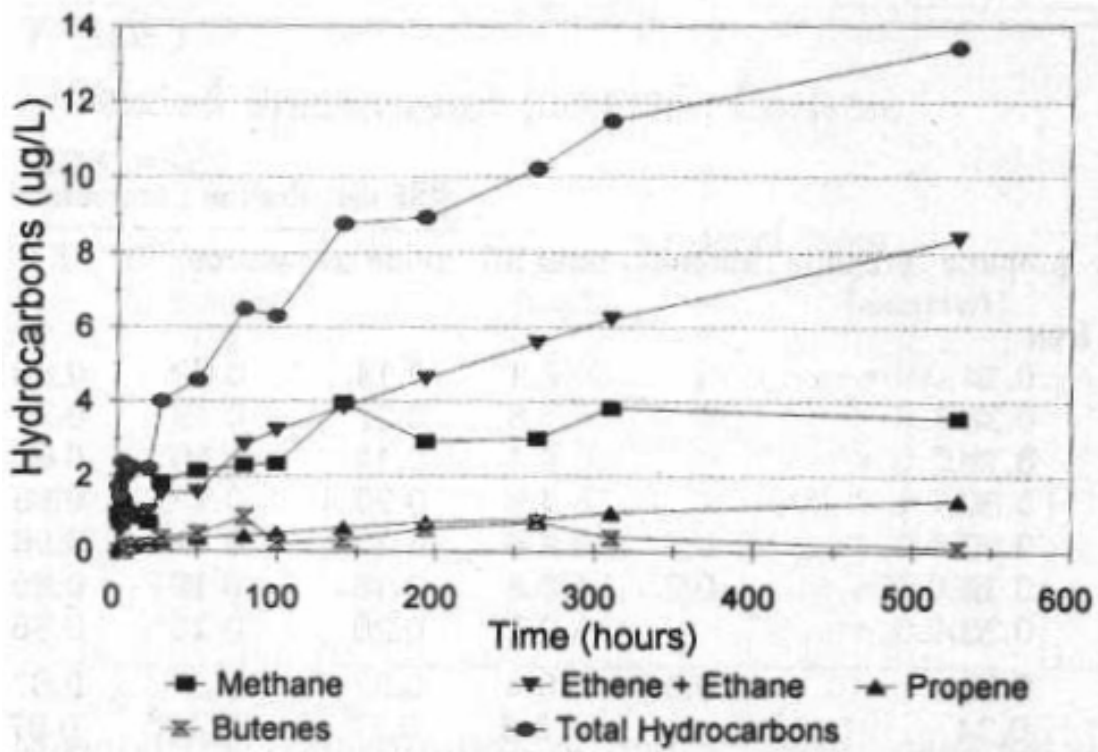


Abbildung 2: Batchversuch zur Entstehung nicht halogenerter Syntheseprodukte ohne Anwesenheit einer organischen Ausgangskontamination (aus Hardy & Gillham [2])

Bemerkenswert ist bei der Liste der Reaktionsprodukte das Entstehen von Buten und insbesondere von Propen, bei letzterem also die Synthese einer C-3 Verbindung aus einer C-2 Ursprungssubstanz. Eine Aufklärung könnte die zweite Veröffentlichung bringen: Hardy und Gillham [2] konnten zeigen, daß Kohlenwasserstoffe am Eisen auch ohne Anwesenheit von organischen Ausgangsprodukten synthetisiert werden. Vorrangig entsteht Methan, daneben Ethen, Ethan, Propen und Propan sowie Butene und Spuren weiterer Kohlenwasserstoffe. Die Autoren führen dies auf eine Reduktion des im Wasser vorhandenen CO_2 zurück, nach [3] ist allerdings die Bildung aus dem im Hütteneisen enthaltenen Kohlenstoff wahrscheinlicher. Für die Bewertung dieser Befunde erhebt sich die Frage nach dem mengenmäßigen und qualitativen Risiko durch diese Syntheseprodukte. Stellt eine eisenreaktive Wand bereits ohne Anwesenheit von Schadstoffen ein Risiko dar oder sind die neu synthetisierten Stoffe auf Grund ihrer Bildungsrate und ihrer Toxikologie zu vernachlässigen? Führt eine Optimierung des Wandmaterials zu einer Steigerung oder zu einer Verringerung der Bildung von relevanten Syntheseprodukten?

Zur Verdeutlichung des Problems habe ich das mengenmäßig bedeutendste Reaktionsprodukt, nämlich Ethen, gewählt. In Tabelle 1 finden sich die wichtigsten chemisch-physikalischen Daten zur Beurteilung des Umweltverhaltens für die Stoffe der Dechlorierungsreihe vom Tetrachlorethen bis zum Ethen. Weiterhin habe ich biologische Abbau-Halbwertezeiten für den Abbau unter reduzierenden und oxidierenden Bedingungen aus dem Tabellenwerk von Howard et al. [4] aufgelistet, wobei die Daten so grob vereinfacht sind, daß sie lediglich als qualitativer Hinweis gewertet werden sollten. Schließlich finden sich in der Tabelle die maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) bzw. die technischen Richtkonzentrationen (TRK) sowie ggf. die Einordnung ihres krebserzeugenden Potentials [5]. Aus dieser Tabelle ergibt sich:

- **Krebserzeugendes Potential.**- Das Ausgangsprodukt, Tetrachlorethen wird von der MAK-Werte-Kommission in die Kategorie IIIB gestellt, d.h. es handelt sich um einen "Stoff mit begründeten Verdacht auf krebserzeugendes Potential". Der erste Dechlorierungsschritt zum Trichlorethen ergibt eine erhebliche Giftung, dieser Stoff wird (seit 1996) in der Kategorie IIIA1, "eindeutig als krebserzeugend ausgewiesene Arbeitsstoffe", und zwar mit eindeutigen Nachweis am Menschen, geführt. Erst der zweite Schritt zu den 1,2-Dichlorethen-Isomeren führt zu einer Entgiftung, dieser Stoff ist nicht im Anhang III aufgeführt. Dagegen ist dann Chlorethen (Vinylchlorid) wiederum in Kategorie IIIA1 aufgeführt und in dieser Reihe wahrscheinlich das stärkste Karzinogen. Der letzte Dechlorierungsschritt zum Ethen bringt schließlich eine Teilentgiftung und Ethen wird - wie das Ausgangsprodukt Tetrachlorethen - in der Kategorie IIIB geführt.

Tabelle 1: Chemisch-physikalischen Daten zur Beurteilung des Umweltverhaltens, biologische Abbau-Halbwertzeiten nach [4], maximalen Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK) bzw. technische Richtkonzentrationen (TRK) sowie krebserzeugendes Potential für die Stoffe der Dechlorierungsreihe von Tetrachlorethen bis zum Ethen

Eigenschaft	Einheit	Tetrachlorethen	Trichlorethen	1,2-Dichlorethen	Vinylchlorid	Ethen
Siedepunkt	°C	121,1	86,7	60,3	-13,4	-103,7
Wasserlöslichkeit	mg/l	160	1090	3500	1100	132
Pow	-	398	195	72	4	1
Dampfdruck bei 20°C	hPa	18,6	78	234	3092	60700
H (c Luft/-c Wasser)	-	0,8	0,36	0,14	2,6	9
T _{1/2} aerob	Monate	12	54	6	6	1
T _{1/2} anaerob	Monate	3	3	24	24	3
MAK/TRK	mg/m ³	345	bis 1995: 274	790	5	50
Krebserzeugendes Potential		IIIB	IIIA1	-	IIIA1	IIIB

- **MAK- bzw. TRK-Werte.**- Bei der Begründung der Einordnung von Ethen [6] geht die MAK-Werte-Kommission davon aus, daß Ethen selbst nicht krebserregend ist, aber im Körper des Menschen zu Ethylenoxid metabolisiert wird. Ethylenoxid aber wird in der Kategorie IIIA2 geführt, gilt also ebenfalls als eindeutig krebserzeugend, allerdings nur im Tierversuch, und zwar unter Bedingungen, die einer möglichen Exposition des Menschen vergleichbar sind. Aufgrund der Pharmakokinetik dieses Stoffes, also einer Bilanz des vom Menschen aufgenommenen, metabolisierten oder unverändert ausgeschiedenen Anteils kommt die MAK-Werte-Kommission zu einem Expositionsequivalent von 50 mg/m³, welches dem 25-fachen des TRK-Wertes des Ethylenoxids entspricht. Somit ist der Grenzwert für Ethen in der Tabelle 1 nach demjenigen für Vinylchlorid der zweitniedrigste (wobei allerdings der Wert für Trichlorethen 1996 mit der Neueinstufung suspendiert wurde, ohne daß ein neuer angegeben wurde).

- **Verteilung in der Umwelt.**- Ethen ist ein Gas mit einem Siedepunkt bei etwa -100°C . Dementsprechend ist der Dampfdruck sehr hoch. Zusammen mit seiner Wasserlöslichkeit von 132 mg/l - dem Tetrachlorethen vergleichbar - ergibt sich eine hohe Flüchtigkeit aus dem Wasser: der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient beträgt 9. Das bedeutet, daß im Kontakt (Boden)-Luft/Wasser der Schadstoff rasch und weitgehend in die Luftphase übergehen wird. Im Grundwasser ohne Luftkontakt reicht allerdings die relativ hohe Wasserlöslichkeit durchaus für eine relevante Kontaminierung aus.

Im System Wasser/Oktanol verteilt sich Ethen nur vergleichsweise wenig ins Oktanol. Daraus ergibt sich zum einen, daß eine biologische Anreicherung kaum zu besorgen ist, zum anderen daß Ethen im Grundwasserstrom praktisch nicht sorbiert wird und sich mit der Wasser unretardiert ausbreitet. Bei der Sanierungstechnik ist zu beachten, daß sorptive Verfahren keinen Erfolg bringen werden.

- **Biologischer Abbau im Grundwasser.**- Die Daten aus [4] in Tabelle 1 spiegeln die bekannte Tatsache wider, daß die Dechlorierung bis hin zum Dichlorethen reduzierende Bedingungen erfordert und ein Abbau unter oxidierenden Verhältnissen - wenn überhaupt - dann nur stark verzögert erfolgt. Beim Dichlorethen und insbesondere Vinylchlorid zeigen neuere Arbeiten unter methanogenen Bedingungen durchaus ein Abbaupotential, aber insgesamt ist der aerobe Abbau wesentlich effektiver. Qualitativ scheint dies ebenso für Ethen zu gelten, wobei Howard [4] hier allerdings mit wesentlich geringeren Halbwertszeiten eine vergleichsweise bessere Abbaubarkeit signalisiert.

Als Fazit zeigt sich, daß das toxikologische Potential zu beachten ist: ausgehend vom Tetrachlorethen ergibt der Abbau zum Ethen keine wesentliche Entgiftung, ausgehend vom Trichlorethen nur eine Teilentgiftung. Weiterhin zeigt sich, daß die Wasserlöslichkeit eine beachtenswerte Kontaminierung des Grundwassers ermöglicht. Positiv ist für den Grundwasserschutz dagegen die rasche und weitgehende Partitionierung im Kontakt mit der Luft in den Gasraum zu bewerten. Bei hohen Bildungsraten kommt es zu einem Ausgasen an der Eisen-reaktiven Wand, was ggf. durch eine entsprechende Gaserfassung und -behandlung zu beachten ist. Positiv ist weiterhin zu bewerten, daß im Grundwasser ein relativ rascher Abbau - zumindest unter oxidierenden Bedingungen - erfolgen soll.

Tabelle 2: Stoffspezifische Bilanzrechnung für die Untersuchung des biochemischen Abbaus einer Substanz.

Bilanzierungsbereich	Untersuchter Bilanz-Teilbereich
Bilanzierung der Substrate	<ul style="list-style-type: none"> - Gewinnung der unveränderten Ausgangssubstanz in: <ul style="list-style-type: none"> Luft Bodenwasser Bodenfeststoffe (extrahierbar) - Gewinnung der Transformationsprodukte (Metaboliten, Reaktionsprodukte) in: <ul style="list-style-type: none"> Luft Bodenwasser Bodenfeststoffe (extrahierbar) - Ermittlung der nicht extrahierbaren feststoffgebundenen Fraktion ("Bound residues") z.B. mit Hilfe von Tracern
Bilanzierung der Mineralisation	<ul style="list-style-type: none"> - Erfassung der CO₂ und/oder Methanproduktion aus der Ausgangssubstanz - Bestimmung freigesetzter Substituenten wie z.B. Chlorid- oder Bromidionen

Als Konsequenz ergibt sich erheblicher Untersuchungs- und Forschungsbedarf. Als wichtigstes Bewertungsinstrument auf der stofflichen Ebene zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit sind **vollständige, stoffspezifische Bilanzen** des Schadstoffumsatzes beim Einsatz reaktiver Wände zu fordern. Derartige Bilanzierungen sollten sowohl bei Anwendungsfällen in Situ erfolgen als auch projektbegleitend durch Laboruntersuchungen. Als Beispiel für derartige Bilanzierungen können die Anforderungen nach [7] an die Bilanzierung bei biologischen Sanierungsverfahren betrachtet werden (Tabelle 2). Dort, wie auch hier bei den reaktiven Wänden, ist es erforderlich, die relevanten Stoffe vor und nach der Behandlung zu quantifizieren, Metaboliten bzw. Reaktionsprodukte, Endabbauprodukte und den Umsatz zu Biomasse zu ermitteln.

Als Instrumentarium für bilanzierende Untersuchungen kommt in Frage:

- **Organische Analytik** mit Gaschromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und deren Kopplung an Massenspektrometer (GC/MS bzw. HPLC/MS). Der Vorteil einer umfassenden organischen Analytik besteht in der einzelstofflichen Auflösung, die auch die Bewertung der von geringen Spuren ausgehenden Einzelrisiken ermöglicht. Neben der gezielten Suche nach bekannten Reaktionsprodukten sind auch Suchanalysen nach bisher nicht beachteten Stoffen nötig. Begrenzend ist der erforderliche hohe Aufwand. Schwierig zu erfassen sind nicht extrahierbare Rückstände. Vollständig aufgehende Bilanzen sind kaum zu erwarten.
- Bestimmung freigesetzter anorganischer Substituenten (z.B. **Chlorid-Bilanz**). Bei hohen CKW-Konzentrationen ist die Dehalogenierung mit der Chlorid-Bilanz einfach und beweisschlüssig belegbar. Der Vorteil ist, daß bei sorgfältiger Analyse zumindest im Labor vollständig aufgehende Bilanzen möglich sind. Ziel sollte es sein, auch bei der Feldanwendung aufgehende Bilanzen zu erreichen. Schwierig dürfte dies sein, wenn das Grundwasser selbst stark chloridhaltig ist und die Aufstockung durch den Abbau nur gering ist. Wie zu erwarten erfolgen keine Aussagen über nicht chlorierte Reaktionsprodukte.
- **Kohlenstoffbilanz.** - Der schlüssige Beweis, daß das entstandene CO₂ oder ein anderes Folgeprodukt von der Ausgangssubstanz abstammt, ist mit Hilfe der Tracer-Technik möglich, d.h. durch Verfolgung des Abbaus unter Zugabe ¹⁴C-markierter radioaktiver Schadstoffe. Diese vergleichsweise einfache Technik wird bei biologischen Verfahren für die Metaboliten-Aufklärung im Labor seit langem verwandt. Naturgemäß beschränkten sich diese Arbeiten jedoch auf sanierungsbegleitende Labor-Modellversuche.

Zum Schluß möchte ich die Botschaft meines Statements folgendermaßen zusammenfassen: In einer kurzen Zeit wurden die Grundlagen für eine erfolgsversprechende, neue Sanierungstechnik für kontaminierte Grundwässer gelegt. Es gilt, diese Technik in ihrer Effektivität, technischen Realisierbarkeit und Kosten/Nutzen-Relation zu optimieren und zur technischen Reife zu bringen. Gleichrangig muß es allerdings sein, diese Technik durch eine *umfassende Klärung ihrer Auswirkungen auf die Umwelt* zu bewerten. Dies ist Voraussetzung für eine Akzeptanz bei Betreibern, Auftraggebern, genehmigender Behörden und der Öffentlichkeit. Eine Grundlage auf stofflicher Ebene sind dabei *Bilanzen für die Schadstoffe, die mit reaktiven Wänden behandelt werden mitsamt ihren Abbauprodukten einschließlich aller Reaktions- und Nebenreaktionsprodukte* und die sich daraus ergebenden *ökotoxikologischen Risikobewertungen*. Hier sehe ich erheblichen Forschungsbedarf.

Literatur

- [1] Orth, W.S., Gillham, R.W.: Dechlorination of Trichlorethene in aqueous solution using Fe^0 . *Environ. Sci. Technol.* **30** (1), 66-71, 1996
- [2] Hardy, L.I., Gillham, R.W.: Formation of hydrocarbons from the reduction of aqueous CO_2 by zero-valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **30** (1), 57-65, 1996
- [3] Dahmke, A.: mündliche Mitteilung, 1997
- [4] Howard, P.H., Boethling, R.S., Jarvis, W.F., Meylan, W.M., Michalenko, E.M.: *Handbook of environmental degradation rates*. Lewis Publ., Chelsea, 725 S., 1991
- [5] Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. MAK- und BAT-Werte-Liste 1996. Mitteilung 32, VCH, Weinheim, 188 S. zzgl. Anlagen, 1996
- [6] Deutsche Forschungsgemeinschaft, Senatskommission zur Prüfung gesundheitsschädlicher Arbeitsstoffe. *Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Toxikologisch-arbeitsmedizinische Begründung von MAK-Werten*. Lose-Blatt-Sammlung, VCH, Weinheim, Stand bis 1997
- [7] Wienberg, R., Eschenbach, A., Nordlohne, L., M. Kästner, B. Mahro: Zur Erfordernis vollständiger stoffspezifischer Bilanzen bei der biologischen Bodensanierung. *Altlasten-Spektrum* 4 (5), 238-243, 1995