

Biologische Steuerung des Abbaus von Müllsickerwasser

von

Goetz, D. und R. Wienberg ¹

Aus Mülldeponien an der Basis austretendes Sickerwasser dringt in unterliegende Sedimente ein und unterliegt dort verschiedenen komplexen Umwandlungs-, Bindungs- und Mobilisierungsprozessen, wie sie ähnlich auch bei einzelnen Bodenbildungen stattfinden. Den Bodenhorizonten entsprechen im Untergrund einer Deponie Zonen ähnlicher Eigenschaften. Diese Zonierung bildet sich in Abhängigkeit von der Sickerwasserzusammensetzung, der biologischen Aktivität, Verdünnung, O₂-Zufuhr, Grundwasserstand und Sedimentzusammensetzung aus.

Eine hohe Salzfracht und die starke organische Belastung bedingen, daß die Bedeutung der anorganischen Austauschkapazität der Sedimente weitgehend zu vernachlässigen ist. Die Fällungs- und Mobilisierungsbedingungen im Sicker- und Grundwasserbereich hängen vornehmlich von Redoxpotentialen und pH-Werten ab, die durch biologische Vorgänge gesteuert werden.

Die ursprüngliche Vorstellung (Golwer & Mathes, 1969) daß sich unter Deponien eine großräumige, geschlossene biochemische Zonierung als anaerobe - Übergangs - und aerobe Zone ausbilden, entsprechend der Verdünnung mit seitlich zutretendem sauerstoffreichem Grundwasser, muß sicher modifiziert werden.

An Aufgrabungen unter älteren Hausmülldeponien konnten wir starke kleinräumige Unterschiede feststellen, wobei das biochemische Milieu in starkem Maße von den Sedimenteigenschaften abhängt: Bei tiefer liegendem Grundwasserspiegel werden grobsandige und kiesige Schichten selbst nahe der Deponiesohle zeitweise belüftet, so daß sich aerobe Bereiche ausbilden können. Dagegen erhalten auch tiefer gelagerte schluffige und tonige Sedimente mit ständig höheren Wassergehalten und minimalem Gasaustausch langfristig ein anaerobes Milieu.

¹ Ordinariat für Bodenkunde, 2000 Hamburg 13, Von-Melle-Park 10

Die Rückhaltung von Sickerwasserinhaltsstoffen bzw. der Abbau und Umsatz einzelner Substanzen erfolgt in einem Wechselspiel zwischen biologischer Aktivität mit Sauerstoffverbrauch und Ausbildung von Reduktionszonen, in denen insbesondere Schwermetallsulfide ausgefällt werden einerseits und dem Sauerstoffeintrag durch seitlich zufließendes Grundwasser sowie Belüftung des Bodens auf Aus- und Mitfällung von Oxiden und Hydroxiden andererseits. Der biologische Umsatz kann wechselnd aerob und anaerob verlaufen, wobei verschiedene Zwischen- und Endprodukte entstehen.

Die biologische Aktivität und der Abbauzustand des Müllsickerwassers läßt sich sehr gut durch die Verlaufskurven des biologischen Sauerstoffbedarfs (BSB) und durch die Zusammensetzung der Karbonsäuren charakterisieren.

Beide Parameter schwanken bei jüngeren Hausmülldeponien ohne Giftstoffe in definierbaren Grenzen und zeigen eine langzeitige Veränderung mit dem Alter der Deponie.

Die Untersuchungen wurden mit Müllsickerwasser einer Hamburger Deponie durchgeführt, an der Vorrichtungen zur Probennahme eingebaut sind. Mit Hilfe einer Warburg-Apparatur wurden in einem Langzeitversuch BSB-Verlaufskurven aufgenommen. D.h. es wurde über die CO_2 -Produktion der O_2 -Verbrauch beim Abbau des Sickerwassers gemessen.

Abb. 1 zeigt das Ergebnis: (6 Parallelmessungen)

Der lineare Anstieg dokumentiert einen gleichmäßigen Abbau über 35 Tage. Danach reduziert sich der weitere Abbau. Nach 75 Tagen ist die Zehrung so gering, daß der Sauerstoffverbrauch nur noch schwer meßbar ist.

Dieser sehr langsame Abbau kommt dadurch zustande, daß Nährstoffmangel auftritt. Im Müllsickerwasser waren bis zu 1000 ppm Fe^{++} zu messen. Beim Übergang vom anaeroben zum aeroben Milieu fällt das Eisen u.a. als FePO_4 aus, so daß Phosphat als Minimumfaktor für die Abbaugeschwindigkeit limitierend wird. Unter natürlichen Bedingungen erhöht sich die Abbaugeschwindigkeit durch eine geringe, aber ständige P-Zufuhr mit dem zuströmenden Grundwasser. In einem weiteren Versuch wurde Phosphat dem Müllsickerwasser zugefügt. Bereits PO_4 -Zugaben ab 5 mg/l erbringen eine starke Beschleunigung des Abbaus (**Abb. 2**). Bei 12 mg P pro l erreicht man schon nach $3 \frac{1}{2}$ Tagen die Werte des Langzeitversuchs von 70 Tagen.

Ein weiterer O_2 -zehrender und damit Milieubestimmender Vorgang im Sickerwasserbereich von Deponien ist die Nitrifikation. In **Abb. 3** sind die Ergebnisse eines Versuches dargestellt. Dabei wurde dem Sickerwasser Ammoniumchlorid zugesetzt und einem Teil der Proben Allylthioharnstoff als Nitrifikationshemmer. Bei dem nicht gehemmten Atmungsversuch ist nach der Auszehrung ein 2. Anstieg mit einem 2. Plateau nach 14 Tagen Laufzeit zu erkennen, während die Ansätze mit Allylthioharnstoff keine weitere Sauerstoffzehrung zeigen.

Die Nitrifikation spielt bei NH_4 Gehalten von bis zu 1000 mg/l eine bedeutende Rolle für die O_2 Bilanz im Unterstrom der Deponien. Dabei reagieren die Nitrifikanten gegenüber verschiedenen Umwelteinflüssen sehr empfindlich.

Bei den verdichteten Deponien kommt es schon in den ersten Monaten nach der Ablagerung des Mülls zu anaeroben Bedingungen, unter denen als Zersetzungsprodukte der organischen Stoffe vor allem Karbonsäuren auftreten.

Abb. 5 zeigt ein Gaschromatogramm des an der Deponiebasis auftretenden Wassers.

Danach treten zuerst leichtflüchtige organische Substanzen (Alkohole) auf. Dann finden sich Karbonsäuren der C-Kettenlänge von 2 bis 6. Diese Substanzen machen 80 bis 95 % der organischen Substanz in dem von uns untersuchten Müllsickerwasser aus. Daneben finden sich einige Isomere von C_7 bis C_9 - Säuren. Eine Aufgliederung und eine Bilanzierung der gemessenen organischen Inhaltsstoffe als Summenparameter (TOC und CSB) ist in **Tab.1** dargestellt.

Der große Anteil der Karbonsäuren an der gesamten organischen Sickerwasserfracht und ihre Einbindung in die Abbaumetabolik macht ihre genaue Untersuchung interessant.

Zu einem natürlichen Müllsickerwasser wurden einzelne Karbonsäuren hinzugegeben.

In der BSB-Verlaufskurve (**Abb. 4**) steigt bei einer Zugabe von Butter säure bis zu 20 mg/l - BSB Äquivalenten die O_2 -Zehrung in der entsprechenden Größenordnung an. Darüber hinaus erfolgt nur eine unterstöchiometrische Zunahme des Gesamt BSB. Ähnliche Verhältnisse ergaben sich mit der Essigsäure.

Diese Erscheinungen könnten auf eine Metabolisierung ohne simultane Oxidation, wie z.B. bei einer erhöhten Festlegung des Kohlenstoffs in belebter organischer Substanz zurückgeführt werden.

In einem Zehrungsversuch wurde mit Hilfe der Radiogaschromatographie der Abbau der einzelnen Komponenten über die Zwischenstadien verfolgt. Erste Ergebnisse sind in **Abb. 6** dargestellt.

Es sind deutlich 2 Substanzgruppen zu unterscheiden:

1. Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure Kapronsäure: Die Abbaukurve dieser Säuren zeigt einen starken Abfall, so daß die Substanzen nach 30 Stunden die Nachweisgrenze unterschreiten.
2. Essigsäure, iso-Valeriansäure, iso-Buttersäure, sowie ein Kapronsäureisomer. Diese Säuren zeigen zunächst ebenfalls einen starken Konzentrationsabfall, bleiben dann aber in sehr hoher Konzentration noch über längere Zeit nachweisbar.

Die primär vorhandene Essigsäure wurde mit C-14 markiert. Nach ca. 30 Stunden ist im Radiogaschromatographen keine Aktivität mehr nachweisbar. Die dennoch vorhandene Essigsäure muß demnach ein Zwischenprodukt des Abbaus anderer Substanzen sein. Die iso-Valerian- und die iso-Buttersäure sind dagegen offensichtlich biologisch schwerer abbaubar als die geradkettigen Karbonsäuren.

Diese Ergebnisse gestatten die Hypothese, daß die Reliktsäuren mit tertiären bzw. quartären C-Atomen über längere Strecken im Untergrund einer Deponie nachweisbar sein müssen.

Das Mengenverhältnis der verzweigten zu den geradkettigen Isomeren stellt ein Maß für den Abbauzustand des Sickerwassers dar. Erhärtet wird diese Hypothese durch Untersuchungen von Dunlap & al., 1977, die in den USA in Brunnen am Rande von Deponien iso-Buttersäure und Buttersäure mit Gehalten von 50 zu 1,5 ppb fanden, also das umgekehrte Mengenverhältnis zur Ausgangssituation.

Es ist anzunehmen, daß sich die Relationen der Karbonsäuren zueinander beim Abbau unter anaeroben Verhältnissen ähnlich verhalten, wie unter aeroben Bedingungen.

Die Wechselbeziehungen der einzelnen Phasen der Wasserinhaltsstoffe lassen sich in einem Schema zusammenfassen (**Abb. 7**). Es zeigt, daß der mineralische Untergrund der Deponie der für den Transport und Umsatz des Sickerwassers prägende Faktor ist. Der vorhandene Porenraum bestimmt die Wasserkapazität und -Bewegung sowie den Gasaustausch und stellt den Besiedlungsraum für Mikroorganismen dar. Die mineralische Zusammensetzung bedingt die anorganische Austauschkapazität und eine gewisse Pufferwirkung gegenüber pH-Änderungen.

Das Untergrundgestein bildet das Material für den Organismenrasen und organische wie anorganische Ablagerungen.

In diesem System stellen sich u.a. bezüglich Sorption - Desorption, Fällung - Lösung und Reduktion - Oxidation Gleichgewichte ein, die durch Nachlieferung von Sickerwasser, Verdünnung durch seitlich zufließendes Grundwasser und vor allem durch biologische Abbauvorgänge verschoben werden. Die Mikroorganismenaktivität bewirkt Änderungen der pH-Werte und Redoxpotentiale. Organische Inhaltstoffe werden Z.T. bis zur Mineralisierung abgebaut, und Zwischenprodukte bzw. abgestorbene Organismen stellen wieder neue Komplexbildner bzw. Austauschkörper dar.

Das Ziel unserer Arbeiten ist es, diese biologischen Prozesse, die für die Abbauleistung im Untergrund von Deponien eine zentrale Rolle mit Steuer- und Regelfunktionen spielen, summarisch durch einfache Messungen erfaßbar zu machen, um so bessere Aussagen über Transport, Abbau, Festlegung und Mobilisierung von Untergrundverunreinigungen machen zu können.

Literatur:

- Dunlap, W.J., D.C. Shew, J.M. Robertson u. C.R. Toussaint (1976):
Organic Pollutants Contributed to Groundwater by a Landfill.-
in: Genetelli, E.J. u. J. Cirello (eds): Gas and Leachate from
Landfills. Formation, Collection and Treatment. - US EPA - 600 /
9-76-004: 96-110.
- Golwer, A u. G. Matthes (1969): Qualitative Beeinträchtigung des
Grundwasserdargebotes durch Abfallstoffe. -Deutsche Gewässer-
kundl. Mitt., Sonderheft 1969: 51-55.

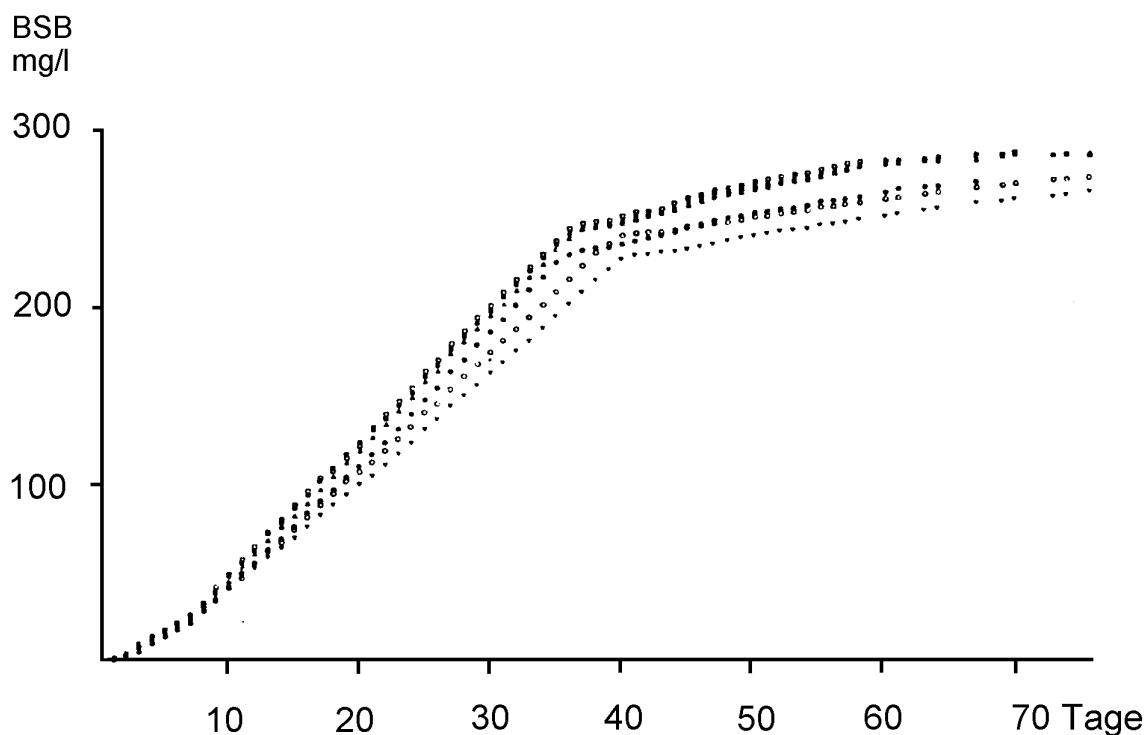


Abb. 1: Biochemischer Sauerstoffbedarf (in mg O_2/l) bei einem Langzeit-Abbauversuch mit Sickerwasser aus einer Hausmülldeponie (6 Versuchsp parallelen, Verdünnung 1 : 100 mit ausgezehrtem Leitungswasser, Messungen im Warburg-Apparat bei $20^{\circ}C$)

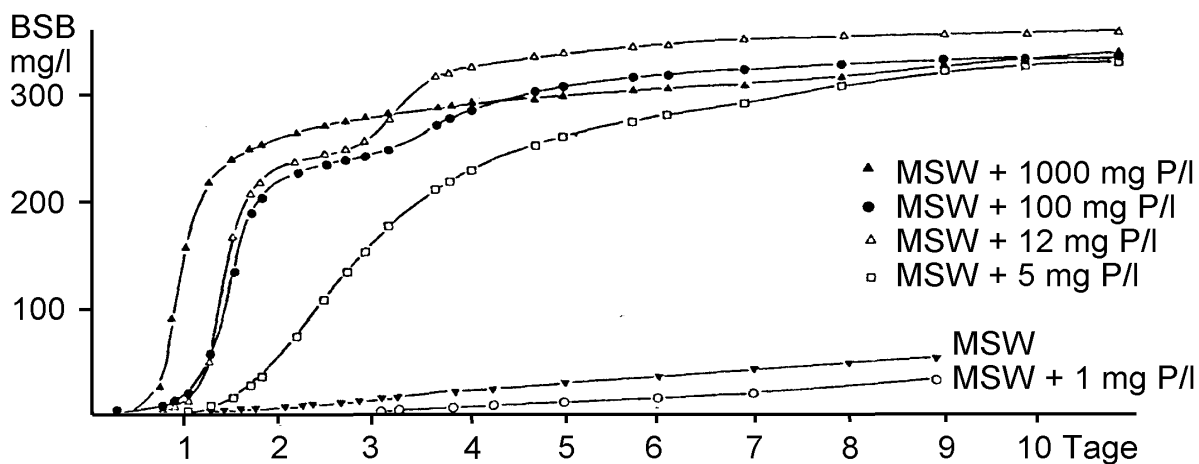


Abb. 2: Einfluß verschiedener Phosphatzugaben (in mg P/l) auf den biochemischen Sauerstoffbedarf (in mg O_2/l) beim Abbau von Sickerwasser aus einer Hausmülldeponie (Meßbedingungen wie Abb.1)

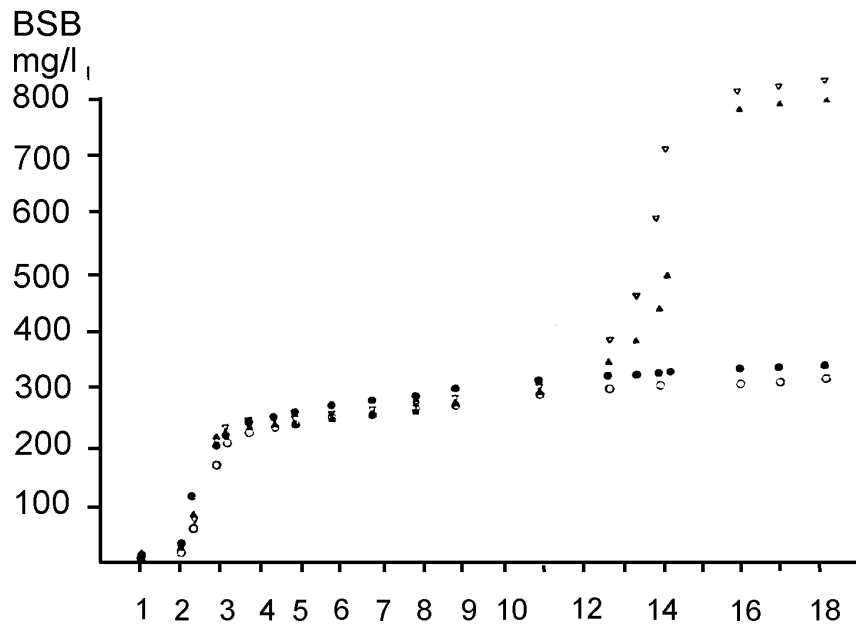


Abb. 3: Verlauf des Sauerstoffverbrauchs beim Abbau von Müllsickerwasser sowie bei der Nitrifikation unter Zugabe von NH_4Cl :
 ▲ ▽ mit Allylthioharnstoff als Nitrifikationshemmer
 • ° ohne Nitrifikationshemmer
 (Verdünnung 1/100 mit Verdünnungswasser nach den DEV und zusätzliche Phosphatgabe von 30 mg P/l)

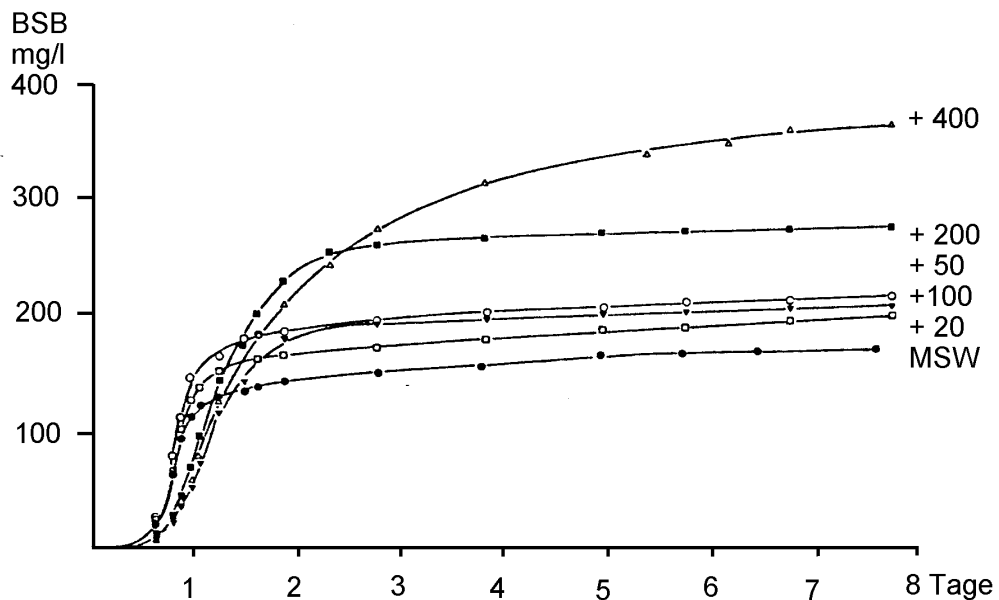


Abb. 4: Biochemischer Sauerstoffbedarf bei einem Abbauversuch mit Müllsickerwasser unter Zugabe steigender Mengen Buttersäure (angegeben als Oxidationsäquivalent in mg O_2 /l; Meßbedingungen wie in Abb. 3)

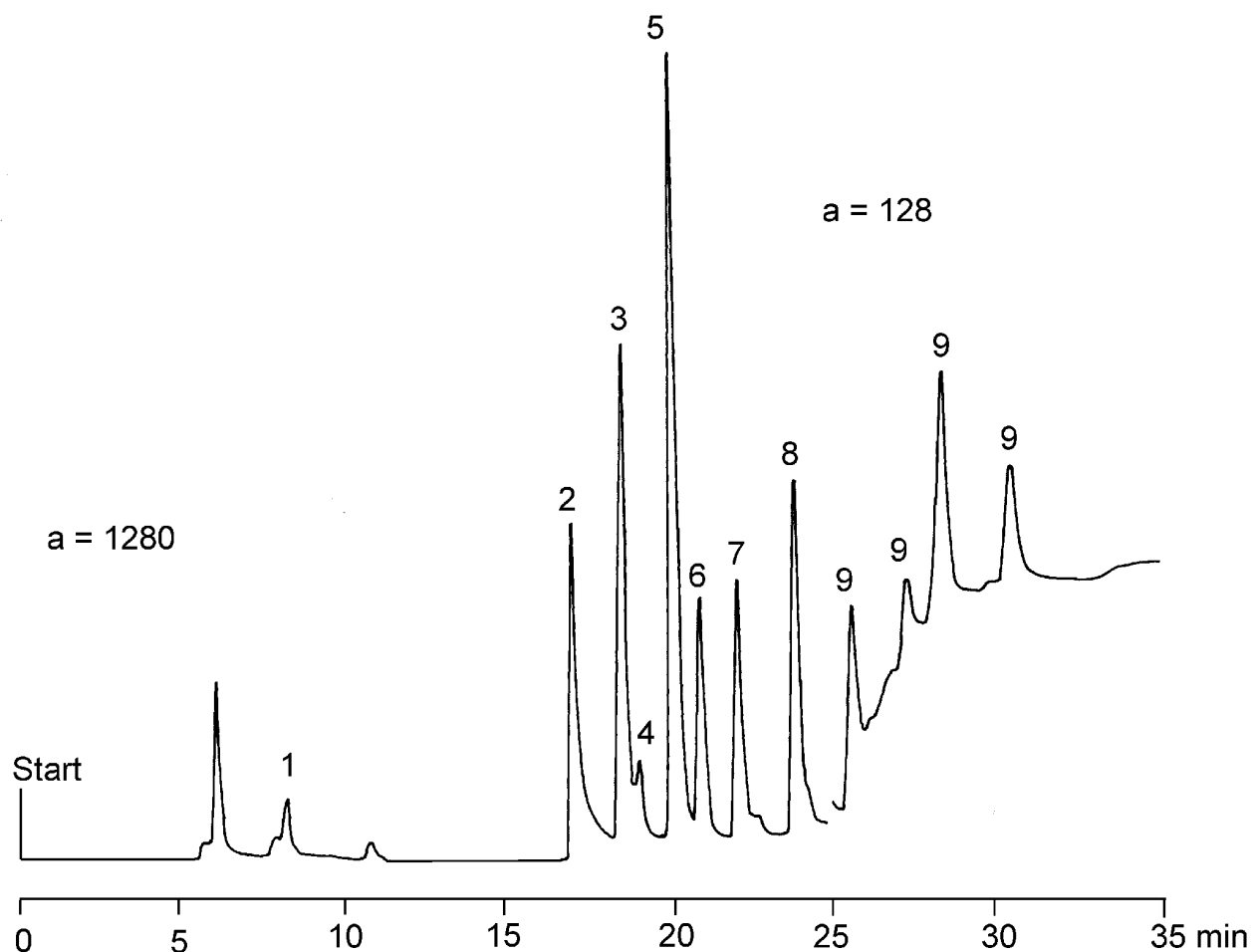


Abb. 5: Gaschromatogramm eines Müllsickerwassers aus einer Hausmülldeponie

- | | |
|---|--|
| 1 | ?kurzkettige Alkohole |
| 2 | Essigsäure |
| 3 | Propionsäure |
| 4 | Iso-Buttersäure |
| 5 | Buttersäure |
| 6 | Iso Valeriansäure |
| 7 | Valeriansäure mit einem Kapronsäureisomer als Schulter |
| 8 | Kapronsäure |
| 9 | weitere C ₇ bis C ₉ Karbonsäureisomere |

(Chromatographiebedingungen: FID; Trägergas Argon + 5% CO₂, 40 ml/min; Temperaturprogramm 70 bis 270°C; 8° C/min; Glassäule 2 m, 2,2 mm Ø; 20% FFAP auf Volaspher A2; das Müllsickerwasser wurde lediglich mit Metaphosphorsäure angesäuert, filtriert und 1 µl direkt eingespritzt)

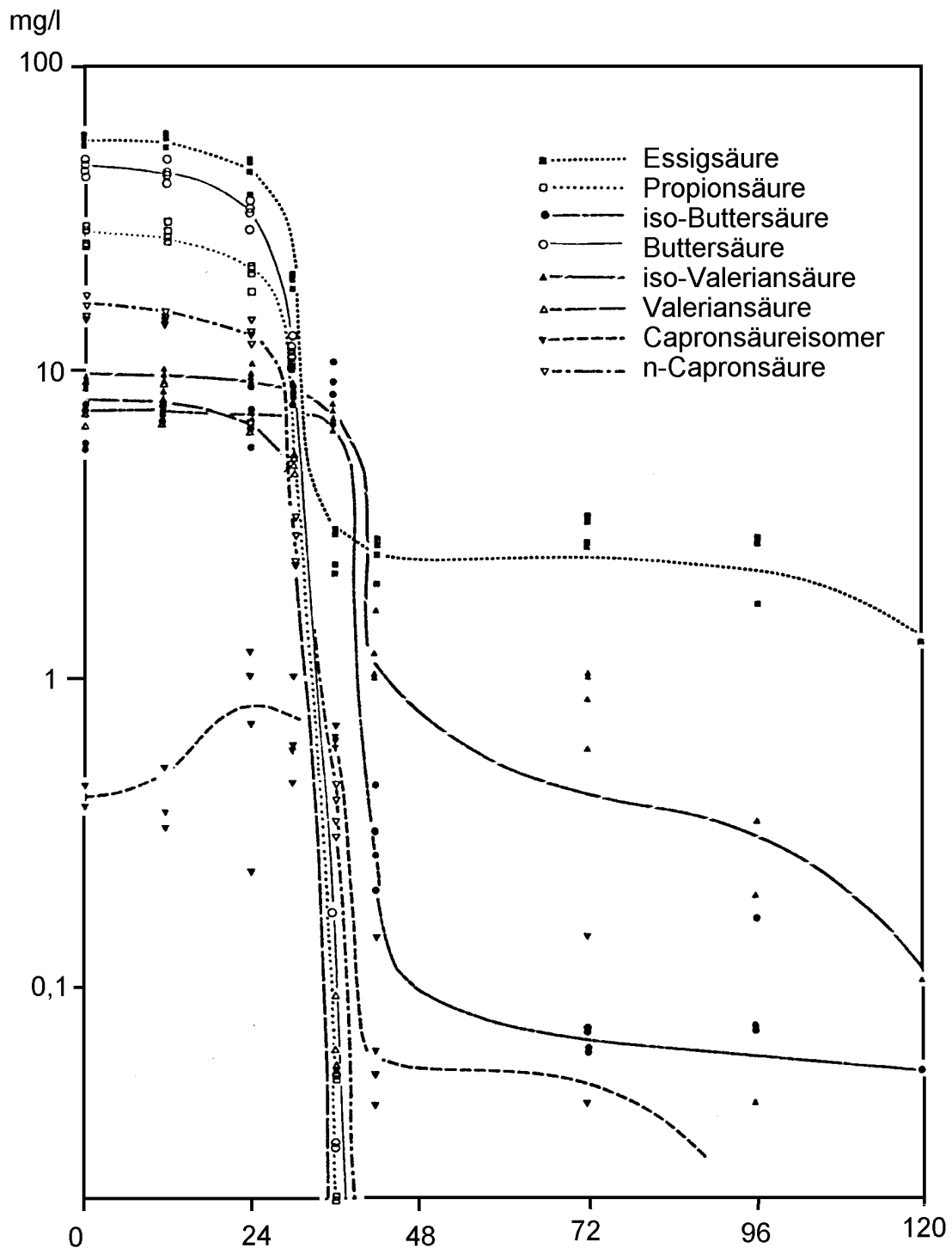


Abb. 6: Biochemischer Abbau der einzelnen Karbonsäuren aus Sickerwasser von einer Hausmülldeponie (Bestimmung der Karbonsäuren durch regelmäßige gaschromatographische Analysen entspr. Abb.4; Verdünnung 1/100 mit Wasser nach DEV, zusätzliche p-Gabe von 30 mg/l, bei 20° C und Verdunkelung jeweils 1,5 l in Glaskolben geschüttelt; 4 Versuchsparallelen)

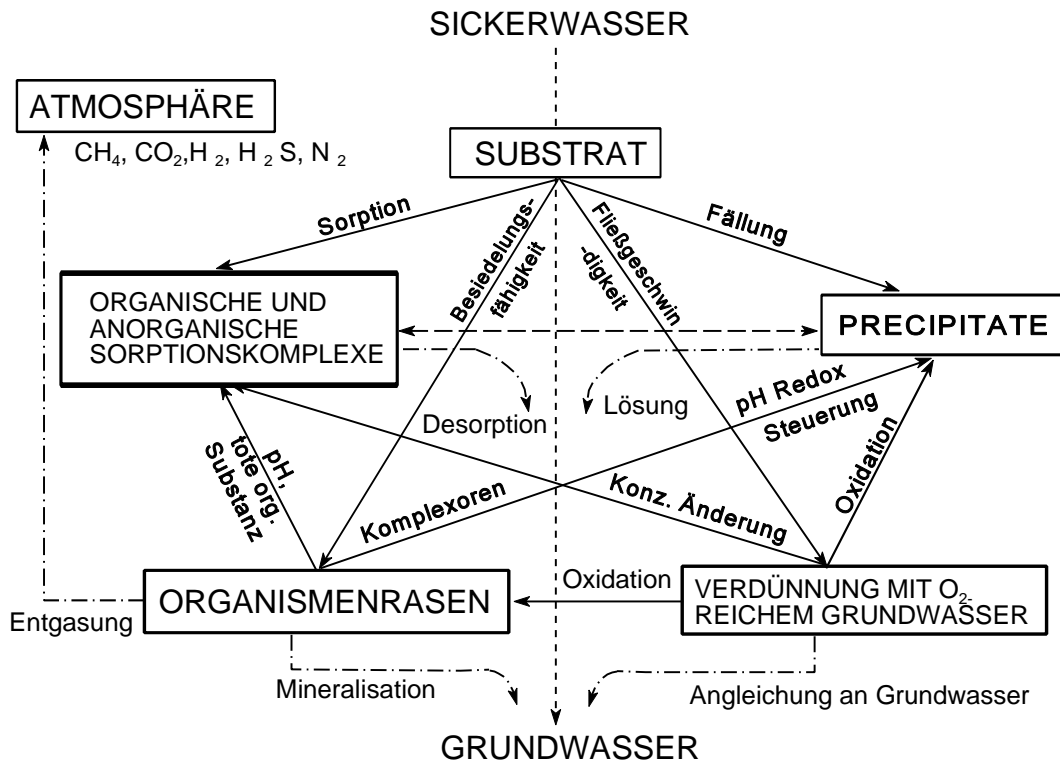


Abb. 7: Wechselwirkungsschema einzelner Phasen der Sickerwasser-Inhaltsstoffe im Boden

Tabelle 1: Bilanzierung der organischen Inhaltstoffe einer Müllsickerwasserprobe aus den Konzentrationen der identifizierten Hauptinhaltsstoffe, den daraus berechneten CSB und TOC - Äquivalenten sowie den tatsächlich gemessenen Gesamt-CSB und -TOC - Werten.

	gemessene Konzentrationen im MSW [g/l]	berechneter theoretischer	
		CSB [g/l]	TOC [g/l]
1) Essigsäure	5,6	5,9	2,2
Propionsäure	3,1	4,7	1,5
iso-Buttersäure	0,3	0,5	0,2
Buttersäure	6,7	12,2	3,6
iso-Valeriansäure	1,3	2,7	0,8
Valeriansäure	1,9	3,9	1,1
Kaprionsäure	3,4	7,5	2,1
2) alle Säuren	22,3	37,4	11,5
3) Belebte Masse ⁺	~2	2,8	1,1
\sum 2) und 3)	24,3	40,2	12,6
gemessen		42,8	14,3
Rest ⁺⁺		2,6	1,7

⁺⁺) darunter Säuren: C₅ und C₆ Isomere, C₇ bis C₉-Säuren, Alkohole und unbekannte Substanzen

⁺) berechnet aus dem Gehalt an organischem Stickstoff