

# Zur Erfordernis vollständiger stoffspezifischer Bilanzen bei der biologischen Bodensanierung

Reinhard Wienberg, Annette Eschenbach, Luzia Nordlohne, Matthias Kästner und Bernd Mahro

## Zusammenfassung

Um den Sanierungserfolg bei biotechnischen Maßnahmen zu belegen, ist es erforderlich, den Abbau stoffspezifisch und möglichst vollständig bilanzierend zu verfolgen. Der schlüssige Beweis für einen Abbau ist möglich mit Hilfe der Beobachtung des Abbaus unter Zugabe einzelner,  $^{14}\text{C}$  radioaktiv markierter Substanzen bei sanierungsbegleitenden Laborversuchen.

Die Versuche konnten zeigen, daß eine vollständige Bilanzierung der eingesetzten radioaktiv markierten Schadstoffe über alle Stoffpfade möglich ist.

## 1. Einleitung

Die Möglichkeit der Sanierung von Bodenverunreinigungen mit Hilfe biotechnischer Maßnahmen bietet wegen des im Vergleich zu anderen Verfahren geringen technischen Aufwandes interessante Perspektiven. Neben zahlreichen Erfolgsberichten werden allerdings auch Einwände und Bedenken vorgebracht; dabei werden vor allem folgende Punkte diskutiert:

1. Es wird die Frage gestellt, ob der Sanierungserfolg - zumindest bei einigen Verfahren - durch nicht-biologische Verteilungsprozesse vorgetäuscht wird.
2. Die Vollständigkeit des Abbaus zu Biomasse,  $\text{CO}_2$  und Wasser wird bezweifelt und statt dessen befürchtet, daß langlebige Abbauzwischenprodukte (Metabolite) gebildet werden könnten, bei denen nicht auszuschließen ist, daß auch sie ein erhebliches toxisches Potential darstellen.
3. Untersuchungen haben gezeigt, daß viele Kontaminanten in die Bodenmatrix als nicht extrahierbare Rückstände (Bound Residues) festgelegt und dadurch der üblichen Analytik entzogen werden. Ist bei biotechnischen Maßnahmen das Verschwinden der Kontaminanten evtl. nur auf eine Festlegung im Boden zurückzuführen? Unter welchen Bedingungen und in welchen Zeiträumen könnten die Substanzen wieder freigesetzt werden?

Um den Sanierungserfolg zu belegen, ist es daher erforderlich, den Abbau stoffspezifisch und möglichst vollständig zu verfolgen und zu bilanzieren [3]. In dieser Arbeit wird auf die Problemgruppe der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) eingegangen. Es werden Methoden zur Bilanzierung durch sanierungsbegleitende Laborversuche vorgestellt.

An Hand eines Ergebnisbeispiels wird die Notwendigkeit stoffspezifischer Bilanzen diskutiert.

## 2. Bilanzierung bei der biologischen Bodenbehandlung: Biochemischer Abbau oder Verteilungsprozesse?

Bei zahlreichen Arbeiten wird der Erfolg einer biologischen Sanierung durch "vorher/nachher"-Untersuchungen belegt. Dabei werden häufig Prozesse miteinander gleichgesetzt, die mit einem biologischen Abbau nichts gemein haben. Dies ist insbesondere dann für den Sanierungserfolg relevant, wenn die Schadstoffe lediglich in ein anderes Umweltkompartiment verlagert werden, oder wenn sie vorübergehend in einer Schadstoffsenke unnachweisbar gebunden werden oder zwar eine Stoffumwandlung, nicht jedoch eine endgültige Entgiftung erfolgt ist.

Der Anteil der *Verflüchtigung* am Sanierungserfolg wird oft unterschätzt, da die wirkenden Gesetzmäßigkeiten nicht erkannt werden. In dem Dreiphasensystem Boden/Wasser/Luft befinden sich die Schadstoffe zum einen in einem Sorptions/Desorptionsgleichgewicht zwischen Feststoffoberflächen und dem Porenwasser und zum anderen in einem Verteilungsgleichgewicht mit der Bodenluft. Soweit eine Substanz nicht in Lösung, sondern in Phase vorliegt, wird die Gleichgewichtskonzentration durch ihren Dampfdruck bestimmt. In wässriger Lösung ist die Gleichgewichtskonzentration jedoch zusätzlich umgekehrt proportional ihrer Löslichkeit. Dies führt dazu, daß einige im Phasenzustand schwer flüchtige Substanzen wie z.B. Hexachlorbenzol wegen ihrer geringen Wasserlöslichkeit eine relativ hohe Flüchtigkeit aus Wasser und aus dem feuchten Boden haben. Andererseits wirkt die Sorptivität der Verflüchtigung entgegen.

Durch metabolische Prozesse werden häufig Zwischenprodukte gebildet, die besser wasserlöslich sind als die Ursprungssubstanzen (*Solubilisierung*). Dies ist insbesondere bei in-Situ-Verfahren zu beachten, damit zum einen nicht Schadstoffe mit dem Sickerwasser oder Grundwasserstrom ausgetragen werden, zum anderen, um in der Abbaubilanz auch die Metaboliten mit zu erfassen. Hochsorptive Substanzen können aber auch solubilisiert werden, indem sie an kolloidedale Teilchen, wie z.B. Fulvinsäuren (eine gut wasserlösliche Huminstofffraktion) sorbiert und mit ihnen transpor-

tiert. Dies ist für hochsorbitve Stoffe (wie z.B. die mehr als 3-kernigen PAK) evtl. sogar der wichtigste Transportmechanismus im Untergrund [1]. Wenn nun durch biotechnische Maßnahmen die Huminstoffbildung angeregt wird, ist diese Möglichkeit des Schadstofftransports besonders zu beachten.

Bereits 1964 wurde festgestellt, daß einige Pestizide oder ihre Teilabbauprodukte derart an Tonminerale oder organisches Material des Bodens gebunden werden, daß sie mit organischen Lösemitteln kaum oder gar nicht zu extrahieren sind [2]. Bei der Entstehung derartiger *gebundener Rückstände (Bound Residues)* sind zwei Bildungswege von Bedeutung: Zum einen können organische - hier vorwiegend kationische - Substanzen in die Zwischenschichten von Tonmineralen eingelagert werden. Beispiele hierfür sind die Pyridylum-Herbizide Diquat und Paraquat oder quartäre Ammoniumalkyl-Verbindungen. Auf Grund der starken Bindungskräfte kollabieren die Tonschichten und schließen die Moleküle fest ein. Bedeutender ist die Bildung von Bound Residues als Huminstoff-Schadstoffkomplex. Die Mechanismen der Sorption oder Bindung sind nicht vollständig aufgeklärt. Mit beträchtlichen Schadstoffeinkbindungen (als Originalsubstanzen oder als Metabolite) in die Huminstoffe ist insbesondere in dem Fall zu rechnen, wenn durch Belüftung, Düngung oder Zugabe von organischen Substraten wie Stroh oder Rindenmulch eine intensive Huminstoff-Neubildung stattfindet. Die gebundenen Rückstände werden zunächst den Biozyklen entzogen, und man könnte dies als eine Sicherungsmaßnahme ansehen. Dem steht allerdings die Ungewißheit entgegen, ob, in welchen Zeiträumen und in welcher Form die Bound Residues wieder freigesetzt werden [3].

### 3. Stoffspezifische Bilanzen

Über den Abbau der PAK im Boden sind die quantifizierenden Aussagen und Versuchsergebnisse sehr widersprüchlich. Sie reichen von der Befürchtung, daß die PAK - zumindest diejenigen mit 4 und mehr Kernen - persistent sind bzw. nur in extrem langen Zeiträumen, abgebaut werden, bis zu der Ankündigung von Verfahrensanbietern, PAK in wenigen Wochen bis Monaten vollständig zu CO<sub>2</sub> und Wasser mineralisieren zu können. Gerade weil diese Stoffgruppe die ökotoxikologisch bedenklichsten Inhaltsstoffe der Mineralölprodukte enthält, ist zum Abbau unter Umweltbedingungen jedoch eine eindeutige Beweisführung als stoffspezifische Bilanzrechnung erforderlich.

Für eine stoffspezifische Bilanzrechnung ist es notwendig, die relevanten Stoffe vor und nach der Behandlung zu quantifizieren, Metaboliten, Endabbauprodukte und den Umsatz zu Biomasse zu ermitteln (Tabelle 1). Als Instrumentarium kommen dazu neben mikrobiologischen Untersuchungen Gaschromatographie, Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) und deren Kopplung an Massenspektrometer (GC/MS bzw. HPLC/MS) in Frage. Der schlüssige Beweis, daß das entstandene CO<sub>2</sub> oder ein anderes Folgeprodukt von der

Tabelle 1  
Stoffspezifische Bilanzrechnung für die Untersuchung des biochemischen Abbaus einer Substanz.

Bilanzierungs-bereich	Untersuchter Bilanz-Teilbereich
Bilanzierung der Substrate	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Gewinnung der unveränderten Ausgangssubstanz in:               <ul style="list-style-type: none"> <li>Luft</li> <li>Bodenwasser</li> <li>Bodenfeststoffe (extrahierbar)</li> </ul> </li> <li>- Gewinnung der Transformationsprodukte (Metaboliten) in:               <ul style="list-style-type: none"> <li>Luft</li> <li>Bodenwasser</li> <li>Bodenfeststoffe (extrahierbar)</li> </ul> </li> <li>- Ermittlung der nicht extrahierbaren feststoffgebundenen Fraktion ("Bound residues") z.B. mit Hilfe von Tracern</li> </ul>
Bilanzierung der Mineralisation	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Erfassung der CO<sub>2</sub> und/oder Methanproduktion aus der Ausgangssubstanz</li> <li>- Bestimmung freigesetzter Substituenten wie z.B. Chlorid- oder Bromidionen</li> </ul>

der Tracer-Technik möglich, d.h. durch Verfolgung des Abbaus unter Zugabe <sup>14</sup>C-markierter radioaktiver PAK. Diese vergleichsweise einfache Technik wird für die Metaboliten-Aufklärung im Labor seit langem verwandt, naturgemäß beschränkten sich diese Arbeiten jedoch auf Labor-Modellversuche.

Bilanzierende Labor-Untersuchungen wurden im Rahmen eines wissenschaftlichen Begleituntersuchungsprogramms (WUP) zur biologischen Sanierung einer PAK-Altlast durchgeführt. Auftraggeber des WUP ist die Umweltbehörde Hamburg, gefördert durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt. Saniert wird in diesem Fall durch Auskoffern des PAK-belasteten Bodens und durch ein Off-Site Mietenverfahren. Dem Boden wird ein Substrat aus vorfermertiertem Stroh und Weißfäulepilzen, *Pleurotus ostreatus*, beigegeben. Durch die unspezifisch wirkenden oxidierenden Exoenzyme dieser Pilze erhofft man sich einen effektiven biochemischen PAK-Abbau.

### 4. Methoden der Bilanzierung mit Hilfe von Radionucliden

#### 4.1 Künstliche Aufstockung des Schadstoffgehaltes mit Radionucliden

Für bilanzierende Labor-Abbauversuche mit <sup>14</sup>C-markierten Substanzen in Versuchsreaktoren muß ein geeignetes Verfahren zur Zudo- tierung der <sup>14</sup>C-markierten PAK entwickelt werden. Die Bindung der zudo- tierten <sup>14</sup>C-markierten Substanzen soll möglichst vergleichbar sein mit den unmarkierten PAK, die sich als Originalkontamination im Boden befinden.

Zu dem PAK-kontaminierten Boden vom Sanierungs-

standort werden nach vier verschiedenen Verfahren die  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen hinzudotiert.

1. Direktdotierung des Bodens: Direkte, tropfenweise Zugabe der in Ethylacetat gelösten  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanz bei ständiger Durchmischung auf den Boden.
2. Dotierung mit vorangegangener Extraktion: Zunächst wird der Boden mit einem Lösungsmittel (Ethylacetat) extrahiert, anschließend wird die radioaktiv markierte Substanz in dem Extrakt gelöst und tropfenweise dem Boden zugegeben, wobei das Lösungsmittel abdunstet.
3. Dotierung durch Sorption aus wässriger Lösung mit unsterilem Boden: Bei diesem Verfahren wird die  $^{14}\text{C}$ -markierte Substanz auf die Glaswandung eines Reaktionsgefäßes aufgebracht. Anschließend werden der zu dotierende Boden und Wasser (Boden/Wasser-Verhältnis 1:5) zugefügt. Die Boden-Wasser-Suspension wird zwei Tage geschüttelt. Nach Zentrifugation der Proben wird das überstehende Wasser abdekantiert und der Boden luftgetrocknet.
4. Dotierung durch Sorption aus wässriger Lösung mit sterilem Boden: Die Vorgehensweise ist identisch mit der Sorption aus wässriger Lösung mit unsterilem Boden, nur daß der Boden vor der Dotierung mit Chloroform fumigiert wird.

Die Bindung der zudotierten  $^{14}\text{C}$ -Aktivität im Vergleich zu den unmarkierten Schadstoffen wurde durch ein konsekutives Extraktionsverfahren untersucht (Lösungsmittelextraktion mit anschließender alkalischer Verseifung nach [4]). Weiterhin wurden Lagerungs- und Abbauprobe mit den auf unterschiedliche Arten dotierten Bodenproben durchgeführt.

Die Ergebnisse der konsekutiven Extraktionen zeigten, daß bei jedem der erprobten Verfahren der Zudotierung die  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen schwächer gebunden vorliegen, als die unmarkierten von der Originalkontamination stammenden Schadstoffe. Weiterhin wurde festgestellt, daß die Art und Stärke der Einbindung der  $^{14}\text{C}$ -Substanzen je nach Dotierungsverfahren unterschiedlich ist: Bei den durch Sorption aus wässriger Lösung dotierten Proben lagen nach Zudotierung über 50% der Aktivität als fest gebundener, nicht extrahierbarer Rückstand vor, während der Anteil bei den anderen beiden Dotierungsarten zwischen 2% und 20% lag. Weiterhin wurde durch Alterungsversuche festgestellt, daß der nicht extrahierbare Rückstand bei den direkt und den durch Sorption aus wässriger Lösung dotierten Proben mit zunehmender Lagerungsdauer anstieg, während bei den mit vorangehender Extraktion dotierten Proben eine zunehmende Remobilisierung der radioaktiv markierten Substanz erfolgte.

Die Abbauprobe zur vergleichenden Prüfung der unterschiedlich dotierten Böden wurden als Batch-Versuche entspr. Kapitel 4.3 ausgeführt. Es zeigte sich, daß die Methode der Direktdotierung der  $^{14}\text{C}$ -Substanzen am besten geeignet ist, um Abbauprobe mit radioaktiv markierten Substanzen durchzuführen. Der Boden bleibt unverändert und der Abbau der Schadstoffe setzt sofort nach Zugabe des Pilz-Stroh-Substrates ein, wie es beim unbehandelten Boden auch zu erwarten ist.

#### 4.2 Untersuchungen in Kleinreaktoren

Die sanierungsbegleitenden Abbauprobe mit den  $^{14}\text{C}$ -PAK wurden in 1l-Glasreaktoren durchgeführt. Der Aufbau und die Funktionsweise der Reaktoren ist in Abbildung 1 dargestellt.

Der Reaktor (2) ist mit einem Gemisch (ca. 1 kg) aus Originalboden, der mit  $^{14}\text{C}$ -PAK aufgestockt (Direkt-dotierung) wurde, und Stroh-Pilz-Substrat befüllt. Das Mischungsverhältnis von Boden und Stroh-Pilz-Substrat entspricht demjenigen der Sanierungsmieten. Das im Reaktor befindliche Gas wird durch eine Pumpe (7) durch die geschlossene Versuchsanordnung gefördert. Der Volumenstrom ist derart eingestellt, daß ein Gasvolumen, das 2/3 des Reaktorvolumens entspricht, pro Stunde durch die Versuchsanordnung strömt. Das beim mikrobiellen Abbau entstehende  $\text{CO}_2$  wird in Natronlauge gebunden, die sich in den Gaswaschflaschen (5) befindet. Um die beim Abbau entstehenden flüchtigen organischen Metaboliten zu erfassen, werden zwei mit EGME (Ethylenglykolmonomethyläther) befüllte Waschflaschen (3), die von den NaOH-Flaschen durch eine leere Sicherheitsflasche getrennt sind, vorgeschaltet. Die Aktivität dieser Lösungen wird im vorgegebenen Beprobungsrhythmus durch Entnahme eines Aliquots  $\beta$ -szintillatorisch bestimmt. Die Luft wird nach Durchströmen einer Waschflasche (6), in der sich Aktivkohle befindet, wieder in den Reaktor geleitet. Die Aktivkohle wird zur Sicherheit eingesetzt, um möglicherweise entstehende Abbauprodukte, die weder in der Natronlauge noch in der EGME sorbiert werden, zu quantifizieren. Die Aktivität

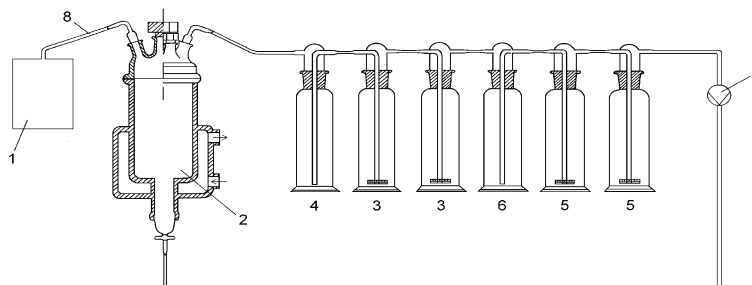


Abbildung 1

Versuchsaufbau einer Reaktorlinie zur Untersuchung des Verbleibs  $^{14}\text{C}$ -markierter Schadstoffe (1: Gassack, 2: Reaktor mit Bodenmaterial, 3: Waschflaschen mit EGME, 4: Sicherheitswaschflasche, 5: Waschflaschen mit NaOH, 6: Sicherheitswaschflasche mit Aktivkohle, 7: Pumpe)

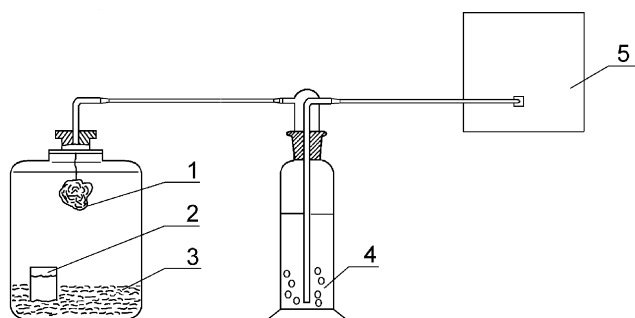


Abbildung 2  
Versuchsabbau eines Batschansatzes  
(1: Paraffin beschichtete Glaswolle, 2: 1 Mol NaOH, 3: Boden und Supplemente, 4: Waschflasche mit H<sub>2</sub>O, 5: O<sub>2</sub>-Vorrat)

der Aktivkohle wird am Versuchsende durch Verbrennung und Auffangen des entstehenden <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> in Natronlauge scintillometrisch bestimmt. Der Reaktor ist über eine Glasverbindung (8) mit einem sauerstoffgefüllten Gassack (1) verbunden. Da es sich um ein geschlossenes System mit starrem Volumen handelt, entsteht beim Verbrauch von Sauerstoff durch mikrobiellen Abbau ein Unterdruck. Dieser wird durch Nachströmen von Sauerstoff aus dem flexiblen Gassack (1) ausgeglichen.

### 4.3 Batch-Ansätze

Der Versuchsaufbau eines Batchansatzes ist in Abbildung 2 dargestellt. In dem Reaktionsgefäß befindet sich das Gemisch (3) aus <sup>14</sup>C-PAK kontaminiertem Boden und Stroh-Pilz-Substrat. Das Mischungsverhältnis von Boden und Stroh-Pilz-Substrat entspricht den Bedingungen der Sanierungsmieten. Das beim mikrobiellen Abbau entstehende CO<sub>2</sub> wird durch NaOH (2) und flüchtige Substanzen werden durch Paraffin beschichtete Glaswolle (1) absorbiert. Das Reaktionsgefäß ist über eine Wassersperre (4) mit einem sauerstoffgefüllten Gassack (5) verbunden. Der beim Abbau verbrauchte Sauerstoff wird durch den entstehenden Unterdruck im Reaktionsgefäß aus dem sauerstoffgefüllten flexiblen Gassack nachgeliefert.

### 5. Ergebnisbeispiele

In den sanierungsbegleitenden Untersuchungen wurde der Abbau <sup>14</sup>C-markierter PAK in 1l-Glasbioreaktoren in dem Altlastboden unter Zugabe des Weißfäulepilzes, *Pleurotus ostreatus*, verfolgt. Bei dem Altlastboden handelt es sich um einen hochkontaminierten sandigen Boden. Die Bioreaktoren wurden während der sechsmonatigen Versuchszeit an acht Terminen beprobt. Im Abbildung 3 ist der Verbleib der <sup>14</sup>C-markierten PAK (<sup>14</sup>C-Naphthalin, <sup>14</sup>C-Anthracen, <sup>14</sup>C-Benzo (a)py-

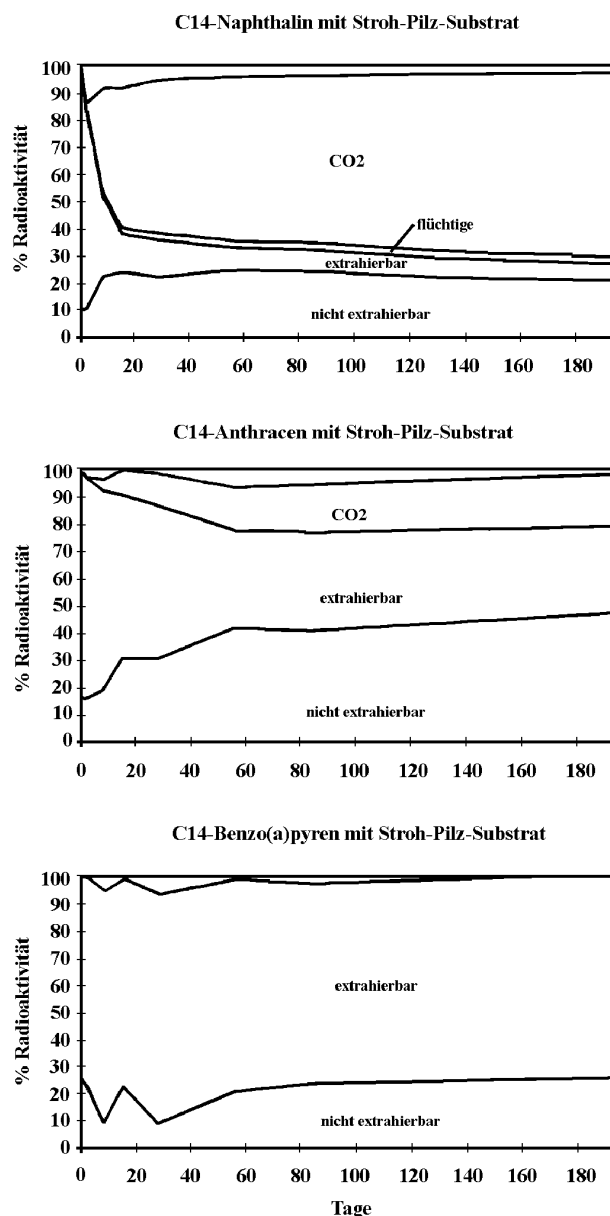


Abbildung 3  
Bilanzierung der Aktivitäten in den unterschiedlichen Stoffpfaden der Reaktorlinien mit <sup>14</sup>C-Naphthalin, <sup>14</sup>C-Anthracen und <sup>14</sup>C-Benzo(a)pyren mit Angabe der prozentuellen Anteile der durch Extraktion (Lösemittel und Verseifung) ermittelbaren Aktivitäten sowie der durch Verbrennung bestimmten nicht extrahierbaren Anteile der Bodenaktivität

ren) dargestellt. Es sind die Aktivitäten flüchtiger organischer Substanzen, das entstandene <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> und die durch Verbrennung bestimmte Gesamtaktivität des Bodens in Bezug zu der anfänglichen Gesamtaktivität des Bodens dargestellt, ebenso wie der extrahierbare wie auch der nicht extrahierbare gebundene Anteil der Radioaktivität im Boden. Aus Abbildung 3 geht hervor, daß eine vollständige Bilanzierung der anfänglichen Radioaktivität möglich

ist. Die Bilanzsummen ergeben bei allen Reaktorlinien zu allen Zeitpunkten 100% mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 7\%$ .

Flüchtige organische Substanzen spielen bei den eingesetzten  $^{14}\text{C}$ -PAK kaum eine Rolle. Bei Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -Naphthalin wurden nach sechs Monaten 2,5% der eingesetzten Aktivität als flüchtige organische Substanzen ermittelt. Bei allen anderen Reaktoren betrug dieser Anteil unter 0,5% der anfänglichen Gesamtaktivität.

Die  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ -Mineralisierungsrate ist bei  $^{14}\text{C}$ -Naphthalin am größten. Nach 15 Tagen Versuchsdauer wurden bereits über 50% der anfänglichen Aktivität zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  umgewandelt, nach sechs Monaten wurden 67% der Ausgangsaktivität mineralisiert. Das  $^{14}\text{C}$ -Anthracen wird zu einem wesentlich geringerem Ausmaß mineralisiert. Nach 15 Tagen wurden 9% der anfänglichen Aktivität zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  umgewandelt, nach sechs Monaten sind 20% mineralisiert worden.  $^{14}\text{C}$ -Benzo(a)pyren, das am höchsten kondensierte  $^{14}\text{C}$ -markierten PAK in diesen Untersuchungen, wurde während der gesamten Versuchsdauer nur zu 0,13% zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  umgewandelt. Berücksichtigt man die radiochemische Reinheit des  $^{14}\text{C}$ -Benzo(a)pyrens ist eine Mineralisierung des  $^{14}\text{C}$ -Benzo(a)pyrens nicht nachzuweisen.

Die Bodenproben wurden in einem zweistufigen Verfahren extrahiert. Diese Extraktion besteht aus einer Ethylacetat- und einer Verseifungsextraktion (alkalische Hydrolyse) [4]. Die Extrakte enthalten die nicht abgebauten Ausgangssubstanzen, können aber auch in organischen Lösemitteln lösliche Metabolite erfassen. Bei Bedarf wird an ihnen eine weitergehende radiochemische Analyse (z.B. Radio-HPLC) durchgeführt. Die Aktivitäten, die mit diesen Extraktionsverfahren ermittelt wurden, sind als Prozent der anfänglichen Bodengesamtaktivität für die jeweiligen Reaktorlinien dargestellt. Aus der Abbildung 3 geht hervor, daß neben dem extrahierbaren Anteil auch nicht extrahierbare Rückstände im Boden entstehen, der extrahierbare Anteil der Aktivität ist wesentlich niedriger ist als die durch Verbrennung der Bodenproben ermittelte Gesamtaktivität des Bodens. Die Aktivität des extrahierbaren Anteils nimmt über die Zeit schneller ab, als die Gesamtaktivität des Bodens. Die Entstehung der nicht extrahierbaren Rückstände ist also - zumindest in den ersten 2-3 Versuchsmonaten - ein deutlich zeitabhängiger Prozeß. Nach sechsmonatigem Reaktorbetrieb sind bei Einsatz von  $^{14}\text{C}$ -Naphthalin 77,4% der zu diesem Untersuchungszeitpunkt durch Verbrennung ermittelbaren Radioaktivität nicht extrahierbar. Bei  $^{14}\text{C}$ -Anthracen beträgt dieser Anteil 59,6%. Allein bei Einsatz des  $^{14}\text{C}$ -Benzo(a)pyrens hat die Aktivität des nicht extrahierbaren Anteils nicht zugenommen. Zu Beginn der Untersuchungen beträgt er 26,0% und nach dem sechsmonatigem Reaktorbetrieb 25,8%.

## 6. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Beim Nachweis des Sanierungserfolges biotechnischer Maßnahmen besteht häufig das Problem, daß nicht-

biologische Verteilungsprozesse, Festlegung der Schadstoffe als nicht extrahierbare Rückstände im Boden oder Bildung langlebiger Abbauzwischenprodukte (Metabolite) nicht oder nur unzureichend von den tatsächlichen Abbauleistungen unterschieden werden. Um den Sanierungserfolg zu belegen, ist es jedoch erforderlich, den Abbau stoffspezifisch und möglichst vollständig bilanzierend zu verfolgen. Der schlüssige Beweis, daß ein Abbauprodukt von der Ausgangssubstanz abstammt, ist allerdings nur mit Hilfe der Beobachtung des Abbaus unter Zugabe einzelner,  $^{14}\text{C}$  radioaktiv markierter Substanzen zu erbringen. Durch Einsatz radioaktiv markierter Schadstoffe ist zum einen die tatsächliche Mineralisierung der Schadstoffe zu  $\text{CO}_2$  nachweisbar und zum anderen können nicht extrahierbare festgelegte Anteile der Schadstoffe bzw. deren Umwandlungsprodukte im Boden ermittelt werden.

In dieser Arbeit konnte an Hand von sanierungsbegleitenden Laborversuchen bei einer Sanierung mit Hilfe eines Mietenverfahren unter Zugabe von Weißfäulepilzen und Stroh, der PAK-Abbau in Kleinreaktoren unter Zugabe  $^{14}\text{C}$ -markierter PAK bilanzierend verfolgt werden. Während Naphthalin z.B. zu etwa 67 % mineralisiert wurde, fand bei Benz(a)pyren kein nachweisbarer Abbau zu  $\text{CO}_2$  statt.

Die vorgestellten Methoden zur Bilanzierung durch sanierungsbegleitende Laborversuche sind relativ einfach und der  $^{14}\text{C}$ -Analyseaufwand ist im Vergleich zur konventionellen PAK-Analytik gering. Die Reaktorversuche konnten zeigen, daß eine vollständige Bilanzierung der eingesetzten radioaktiv markierten Schadstoffe über alle Stoffpfade möglich ist.

## 7. Literatur

- [1] McCarthy, J.F., Zachara, J.M.: Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol. 23, 496-502 (1989)
- [2] Bailey, G.W., White, J.L.: Review of adsorption and desorption of organic pesticides by soil colloids, with implications concerning pesticide bioactivity. J. Agric. Food Chem. 12, 324-332 (1964)
- [3] Kästner, M., Mahro, B., Wienberg, R.: Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe.- Economica Verlag, Bonn, 180 S. (1993)
- [4] Eschenbach, A., Kästner, M., Bierl, R., Schaefer, G., Mahro, B.: Evaluation of a new method to extract Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from soil samples. Chemosph. 28, 683-692 (1994)

### Anschriften der Autoren:

Dr. R. Wienberg, Dipl. Ing. L. Nordlohne  
Chemie und Biologie der Altlasten, Büro und Labor Dr. R. Wienberg, Gothenstraße 4, 20097 Hamburg

Dipl. Geogr. A. Eschenbach  
Dr. M. Kästner, Dr. B. Mahro  
Technische Universität Hamburg Harburg  
Arbeitsbereich Biotechnologie II  
Denickestraße 15, 21073 Hamburg