



Bewertung der Verfügbarkeit von nicht extrahierbaren PAK-Rückständen im Boden

Annette Eschenbach (A.Eschenbach@ifb.uni-hamburg.de),

Bernd Mahro (Bernd.Mahro@hs-bremen.de), Reinhard Wienberg (lab@r-wienberg.de)

Zusammenfassung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) bilden im Boden nicht extrahierbare Rückstände (NER) aus. Ziel dieser Untersuchungen war es, die Verfügbarkeit von ^{14}C -markierten NER nach Anwendung unterschiedlicher Stressbedingungen zu charakterisieren und somit zu einer Bewertung der Stabilität von NER unter sich verändernden Umweltbedingungen beizutragen. Sowohl biologische als auch physikalische Behandlungen führten zu keiner relevanten Freisetzung von ^{14}C -Aktivität aus NER. Lediglich die chemische Destabilisierung von organischen Metallkomplexen mit EDTA zeigte einen Effekt auf die Stabilität der NER. Eine Freisetzung von ^{14}C -Aktivität in extrahierbarer Form fand statt. Entweder handelt es sich dabei um zuvor physikalisch eingeschlossene Moleküle oder um lösliche organische Substanz (DOM).

Einleitung und Ziel

In zahlreichen Untersuchungen wurde der mikrobielle Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Boden untersucht und es wurde festgestellt, dass in der Regel die am kontaminierten Standort vorhandene adaptierte autochthone Mikroflora zum PAK-Abbau befähigt ist. Allerdings schränkt eine verminderte Bioverfügbarkeit der Schadstoffe die Abbauprozesse im Boden deutlich ein (Hatzinger & Alexander 1995, Semple et al. 2007, Luthy et al. 1994). PAK werden in Abhängigkeit der physikochemischen Eigenschaften der Substanzen, der Zusammensetzung des Mehrphasensystems kontaminierter Boden und der Umwandlungsprozesse im Boden sorbiert und gebunden (Eschenbach et al. 1998 und 2000). Die Bildung nicht extrahierbarer PAK-Rückstände wurde mit ^{14}C -markierten PAK nachgewiesen. Exemplarisch ist dies in Abb. 1 für ^{14}C -Anthracen in einem Altlastboden dargestellt.

Wesentliche Reaktionsmatrix für PAK bzw. teilmetabolisierte PAK im Boden ist die organische Substanz, auch wenn Untersuchungen von Müller et al. 2007 eine Sorption an mineralischen Oberflächen zeigen konnten. In eigenen Untersuchungen lag der Hauptteil der NER-Fraktion in der durch eine Huminstofffraktionierung nicht löslichen Fraktion der Humine gebunden vor (Abb. 2).

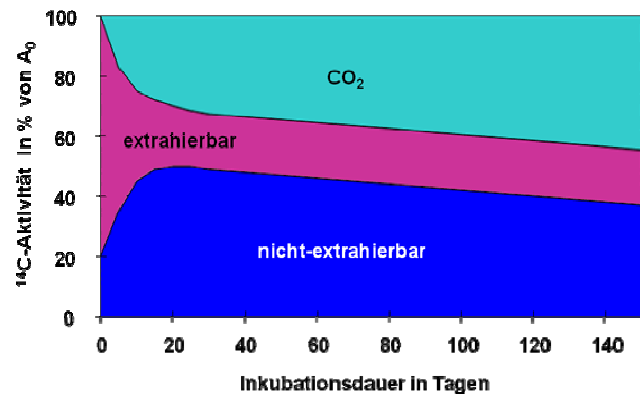


Abb. 1: Verbleib von ^{14}C -Anthracen im Altlastbodenmaterial

Ziel dieser Untersuchungen war es, die Remobilisierung und Verfügbarkeit von ^{14}C -markierten, nicht extrahierbaren PAK-Rückständen nach Anwendung unterschiedlicher Stressbedingungen zu untersuchen und somit zu einer Bewertung der Stabilität von NER unter sich verändernden Umweltbedingungen beizutragen.

Methoden

Bodenmaterialien mit hohen Anteilen von NER aus PAK (über 80% der im Boden vorhandenen Radioaktivität) wurden in biologischen, physikalischen und chemischen Remobilisierungsversuchen unterschiedlichen Stressbedingungen ausgesetzt. Bodenmaterial von PAK-Altlasten wurde mindestens 6 Monate mit ^{14}C -PAK inkubiert und der Verbleib der ^{14}C -Aktivität in den unterschiedlichen Pfaden analysiert (vgl. Abb. 1). Dieses Bodenmaterial mit ^{14}C -NER wurde nachfolgend in Remobilisierungsversuchen eingesetzt. Die Radioaktivität der eingesetzten ^{14}C -markierten PAK wurde in allen Inkubationsversuchen und Remobilisationsversuchen bilanziert.

Die Mineralisation wurde als in Natronlauge gebundenes $^{14}\text{CO}_2$ ermittelt. Die Extraktion der Bodenmaterialien erfolgte durch eine Lösemittelextraktion mit Ethylacetat und nachfolgende alkalische Hydrolyse nach dem Verfahren Eschenbach et al. 1994, bei speziellen Fragestellungen wurde eine besser verfügbare Fraktion durch eine wässrige Extraktion oder eine Extraktion mit Methanol-Wasser-Lösung (50Vol%: 50Vol%) ermittelt. Die im Boden vorhandene Gesamtaktivität bzw. die Fraktion der NER wurde durch Veraschung der Böden bzw. der Extraktionsrückstände und Messung des freigesetzten $^{14}\text{CO}_2$ analysiert. Die ^{14}C -Aktivität in allen Extrakten und Lösungen wurde durch Flüssigszintillationsmessung erfasst.

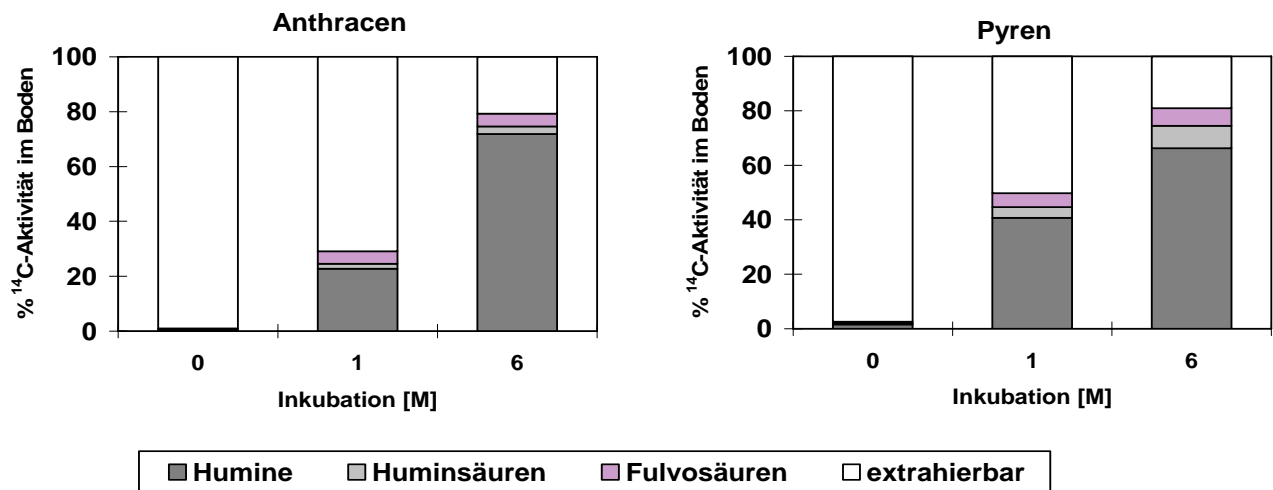


Abb. 2: Fraktionierung der ^{14}C -Aktivität im Boden durch Lösemittel-Extraktion und Huminstoff-Fraktionierung während einer sechsmonatigen Inkubation (verändert nach Eschenbach et al. 2000)

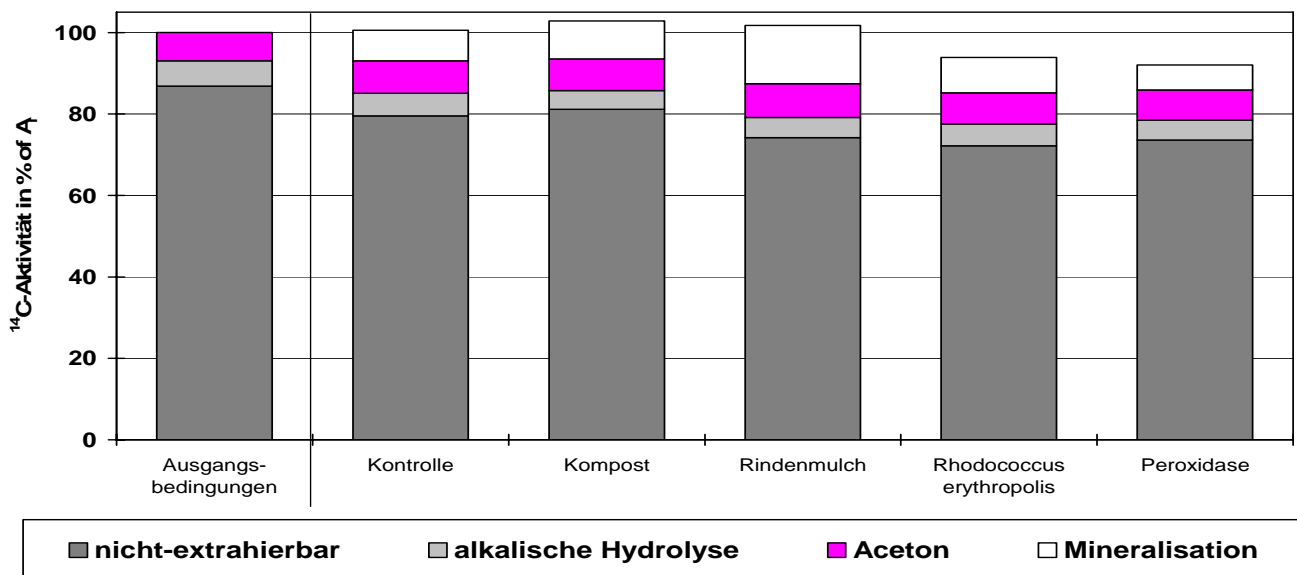


Abb. 3: Verbleib der ^{14}C -Aktivität im Bodenmaterial nach Zugabe von organischen Supplementen (Kompost und Rindenmulch), dem Bakterium *Rhodococcus erythropolis* und einem Peroxidase-Inokkulum nach 206-tägiger Inkubation im Vergleich zu einer unsupplementierten Kontrolle und den Ausgangsbedingungen.

Die Untersuchungen zur Stabilität der NER wurden u. a. unter Anwendung der folgenden Stressbedingungen durchgeführt:

- Zusatz von humusabbauenden Mikroorganismen (*Rhodococcus erythropolis*, DSM 1069)
- Zugabe von radikalbildenden Enzymen (Peroxidase, Glucoseoxidase)
- Zugabe unspezifisch wirksamer organischer Supplemente (Kompost, Rindenmulch, Waldbodenstreu)
- Frost/Tau-Zyklen
- Mechanische Zerstörung der Aggregatstruktur (Ultraschall-Sonde, Mörsern)
- Zusatz von konkurrierenden Komplexbildnern (Na_2 -Ethyldiamintetraessigsäure, EDTA)

Ergebnisse und Diskussion

Bodenmaterial mit 87% NER aus ^{14}C -Anthracen wurde nach Zugabe der Zuschlagstoffe Kompost, Rindenmulch, dem Ligninabbauenden Bakterium *Rhodococcus erythropolis* und nach Zugabe von einem *Peroxidase-Inokkulum* im Vergleich zu einem nicht beaufschlagten Boden als Kontrolle 206 Tage inkubiert und der Verbleib der ^{14}C -Aktivität während und nach der Inkubationsphase in den unterschiedlichen Kompartimenten bilanzierend untersucht (Abb. 3). In allen Versuchsvarianten einschließlich der unsupplementierten Kontrolle hat der Anteil der NER leicht abgenommen. Gleichzeitig wurde ein Anteil der ^{14}C -Aktivität zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert. Die ^{14}C -Aktivität in der durch Aceton oder alkalische Hydrolyse extrahierbaren Fraktion hat in keiner der Versuchsvarianten zugenommen. Der Anteil der extrahierbaren ^{14}C -Aktivität verblieb vor und nach der Inkubation in allen Versuchs-

ansätzen annähernd gleich hoch (Aceton extrahierbar: 12,3-13,5 %, alkalische Hydrolyse: 4,8-6,2 % der anfänglichen Gesamtaktivität A_i). Eine forcierte Freisetzung durch Zusatz von biologisch aktiven Supplementen oder Enzymen, wie von Wicke & Reemtsma 2010 beschrieben, fand nicht statt.

Eine mechanische Behandlung des Bodenmaterials erbrachte ebenfalls keine Freisetzung von zuvor nicht extrahierbaren Rückständen (Abbildung 4). Der Anteil der Acetonextrahierbaren Fraktion betrug im Vergleich zur Kontrolle bei Anwendung von Mörsern oder Behandlung mit der Ultraschallsonde ebenfalls zwischen 22 und 23,5% der im Boden vorhandenen Ausgangsaktivität. Die Verfügbarkeit in der wässrig eluierbaren Fraktion führte in der Tendenz zu einer Steigerung der ^{14}C -Aktivität in dieser Fraktion mit steigendem Energie-Input. Bei einer 6-fach wiederholten Elution mit Wasser waren in der Kontrolle 8,4 %, in dem Versuchsansatz mit Mahlen 10,5% und in der Ultraschall-behandelten Variante 14,2% der ^{14}C -Aktivität eluierbar.

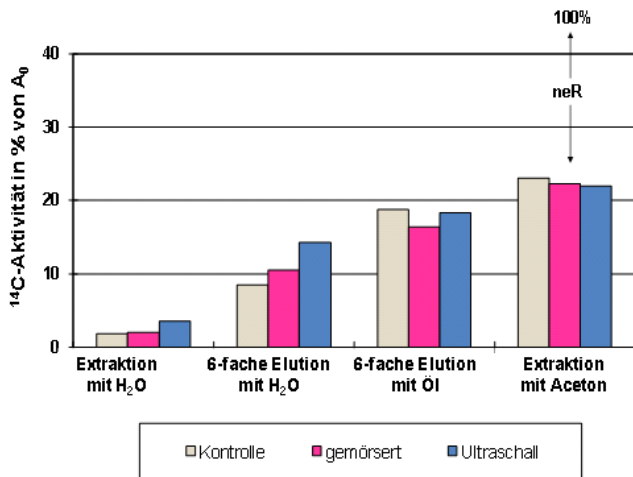


Abb. 4: Eluierbarkeit und Extrahierbarkeit der ^{14}C -Aktivität aus Bodenmaterial mit NER nach mechanischer Zerstörung der Aggregatstruktur des Bodens

Die Anwendung des konkurrierenden Komplexbildners EDTA führte zu einer deutlichen Reduktion der NER-Fraktion. Steigende Konzentrationen der EDTA-Lösung bedingten eine zunehmende ^{14}C -Aktivität in den EDTA Extrakten und in den methanolisch-wässrigen Extrakten bei gleichzeitiger Abnahme der NER um bis zu 15 bis maximal 20%-Punkte (Abb. 5). Allerdings kann die Desintegration der räumlichen Struktur der organischen Substanz durch die Auflösung organischer Metall-Komplexe dabei sowohl zu einer Freisetzung zuvor physikalisch eingeschlossener ^{14}C -Aktivität (PAK oder deren Metabolite) als auch zu einer Freisetzung in Form von gelöster organischer Substanz mit gebundener ^{14}C -Aktivität geführt haben. Eine genauere Charakterisierung der ^{14}C -Aktivität in diesen Extrakten wird Rückschlüsse über Bindungsformen und Gefährdungspotential sowie über Aufbau und Reaktivität der biochemischen Grenzflächen in Altlastenböden ermöglichen.

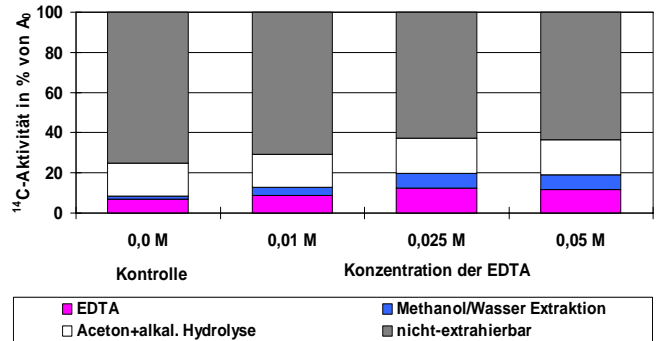


Abb. 5: Verbleib der ^{14}C -Aktivität im Bodenmaterial nach Behandlung mit EDTA-Lösung in unterschiedlicher Konzentration im Vergleich zur unbehandelten Kontrolle (Behandlung mit H_2O), (verändert nach Eschenbach et al. 2000)

Danksagung

Wir danken Karen Johannsen, Volker Kleinschmidt, Luzia Nordlohne und Marco Silla für die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen. Diese wurden durch das BMBF Projekträger UBA im Rahmen mehrerer Projekte finanziert.

Literatur

- Eschenbach, A.; Kästner, M.; Bierl, R.; Schaefer, G.; Mahro, B. (1994) Evaluation of a new and more effective method to extract polycyclic aromatic hydrocarbons from soil samples. *Chemosphere* 28, 683-692
- Eschenbach, A.; Wienberg, R.; Mahro, B. (1998) Fate and stability of non-extractable residues of ^{14}C -PAH in contaminated soils under environmental stress conditions. *Environ. Sci. Technol.* 32, 2585-2590
- Eschenbach, A.; Wienberg, R.; Mahro, B. (2000) Formation, long-term stability and fate of non-extractable ^{14}C -PAH-residues in contaminated soils. In: Wise, D.L.; Trantolo, D.J.; Cichon, E.J.; Inyang, H.J.; Stottmeister, U. (eds): *Remediation Engineering of Contaminated Soils*, 2nd Edition; Marcel-Dekker, New York, S. 427-446
- Hatzinger P.B.; Alexander M. (1995) Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.* 29, 537-545
- Luthy, R.G.; Dzombak, D.A.; Peters, C.A.; Roy, S.B.; Ramaswami, A.; Nakles, D.V.; Nott, B.R. (1994) Remediating tar-contaminated soils at manufactured gas plant sites. *Environ. Sci. Technol.* 28, 266A-276A.
- Müller, S.; Totsche, K.U.; Kögel-Knaber, I. (2007) Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Europ. J. Soil Sci.* 58, 918-931
- Semple K.T.; Doick, K.J.; Wick, L.Y.; Harms; H. (2007) Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement. *Environ. Pollut.* 150, 166-176
- Wicke, D.; Reemtsma, T. (2010) Mobilization of hydrophobic contaminants from soils by enzymatic depolymerization of soil organic matter. *Chemosphere* 78, 996-1003

Korrespondenzadresse:

Prof. Dr. Annette Eschenbach
 Universität Hamburg, Institut für Bodenkunde
 Allende-Platz 2
 20146 Hamburg