

8 Zusammenfassung - Summary

8.1 Zusammenfassung

Biologische Bodenreinigungsverfahren stellen eine aus ökologischen und ökonomischen Gesichtspunkten bedeutende Alternative zu herkömmlichen physikalisch-chemischen Verfahren dar. Trotz eines in der Vergangenheit großen Forschungsaufwands werden in der Praxis insbesondere beim Abbau komplexer Gemische wie Teeröl häufig die Sanierungsziele nicht erreicht. Ursache können unter anderem Wechselwirkungen der verschiedenen Teerölinhaltsstoffe auf den biologischen Abbau sein, die in der vorliegenden Arbeit am Beispiel der PAK und Hetero-PAK in einem Modellboden untersucht wurden. Entstehende Abbauprodukte wurden identifiziert und quantifiziert und die verbleibende Ökotoxizität des Bodens wurde mit einem standardisierten Test bewertet. Für die Einzelstoffanalytik wurde eine Methode zur simultanen Bestimmung von PAK, Hetero-PAK und Metaboliten aus Böden - bestehend aus Extraktion, Festphasenextraktion, Kationenaustauschchromatographie und HPLC- bzw. GC-Bestimmung - entwickelt, validiert und anhand realer Teerölkontaminationen auf Anwendbarkeit überprüft.

Die Wechselwirkungen von typischen Teeröl-PAK und Hetero-PAK wurden in einem Modellboden/Kompost-Gemisch untersucht. Der Abbau aller eingesetzten PAK wurde in Gegenwart der Hetero-PAK signifikant gehemmt, umgekehrt wurde der Abbau nur einiger Hetero-PAK durch die PAK signifikant gehemmt. Diese unterschiedlichen Wechselwirkungen ergaben sich in Abhängigkeit von der Polarität der Verbindungen: Je polarer eine Substanz war, umso weniger wurde ihr Abbau durch die Gegenwart weiterer Polyzyklen beeinflusst. Es wurde eine Abbaureihenfolge der Verbindungen festgestellt, die signifikant mit der Abnahme der Polarität korrelierte. Eine Ausnahme stellte das Abbauverhalten der basischen N-PAK Chinolin und Acridin dar, die aufgrund ionischer Wechselwirkungen mit der Bodenmatrix schlechter abgebaut wurden als aufgrund ihrer Polarität angenommen werden konnte. Auch die Cyano-PAK wurden nur langsam abgebaut. Innerhalb der strukturanalogen Hetero-PAK waren die S-PAK persistenter als ihre korrespondierenden neutralen N-PAK sowie O-PAK.

Diese Ergebnisse haben entscheidende Bedeutung für die Praxis der biologischen Bodenreinigung: Da organische Begleitkontaminanten wie Hetero-PAK die Effektivität des biologischen PAK-Abbaus limitieren können, muß ihre Anwesenheit berücksichtigt werden, um präzisere Vorhersagen über Sanierungserfolge zu treffen. Die in der Praxis häufig angewendete Bestimmung der 16 EPA-PAK ist zu diesem Zweck nicht ausreichend, vielmehr müssen Analyseverfahren eingesetzt werden, mit denen zumindest die Hauptinhaltsstoffe des Teeröls erfaßt werden, um deren Anwesenheit in Gefährdungsabschätzungen und Vorhersagen über mögliche Sanierungserfolge einzubeziehen. Die in dieser Arbeit entwickelte Analyseverfahren - insbesondere die Kationenaustauschchromatographie zur Trennung neutraler und basischer N-PAK - hat sich bei der Untersuchung realer Teeröl-Altlasten für diesen Zweck hervorragend bewährt.

Im Rahmen der Abbaustudien wurden 30 PAK-Metaboliten und 4 Hetero-PAK-Metaboliten identifiziert, darunter diverse hydroxylierte und dihydroxylierte Verbindungen, die bisher nur aus Flüssigkulturmedien bekannt waren. In den mischkontaminierten Bodensystemen zeigte sich eine stärkere Tendenz zur Akkumulation bzw. Persistenz von Metaboliten am Versuchsende als in nur PAK-kontaminierten Bodensystemen.

Begleitende Untersuchungen des PAK- bzw. Hetero-PAK-Abbaus mittels Microtox - Test zeigten, daß eine ökotoxikologische Bewertung des Schadstoffabbaus unerlässlich ist, um Gefährdungen aufzuzeigen, die trotz Schadstoffabbau anhalten. Während bei reiner PAK-Kontamination Schadstoffabbau und Toxizitätsminderung signifikant korrelierten, trat bei einer Mischkontamination aus PAK und Hetero-PAK trotz Schadstoffabbau keine Abnahme der Toxizität ein. Obwohl keine Metaboliten quantifiziert wurden, deren wesentlicher Beitrag zur Gesamtoxizität aufgrund ihrer Konzentrationen bzw. ihres Konzentrationsverlaufs direkt ersichtlich war, können erst weitere Untersuchungen darüber Aufschluß geben, ob Einflüsse von Metaboliten über Kombinationswirkungen oder Wirkungen nicht identifizierter Metaboliten auf die Gesamtoxizität zu erwarten sind.

8.2 Summary

Biological treatment of contaminated soil is from the ecological and economical point of view an important alternative to conventional physico-chemical remediation strategies. Despite great research efforts in recent years bioremediation procedures have often failed their targets in practice particularly in case of degradation of complex mixtures of contaminants such as tar oil. The presence of different tar oil compounds might cause interaction phenomena on their biodegradability. Such interaction phenomena between PAH and hetero-PAH in a model soil were investigated in the present study. Degradation products were identified and quantified and the remaining ecotoxicity was assessed using a standardised test system. An analytical method was developed, which provides the simultaneous determination of PAHs, hetero-PAHs and their metabolites from soil - consisting of an extraction step, solid-phase extraction, cation exchange chromatography, HPLC-, and GC-methods. This procedure was validated and successfully applied to different authentic tar oil contaminations.

The interaction phenomena of typical tar oil PAHs and hetero-PAHs were investigated in an artificially contaminated model soil/compost mixture. Degradation of all PAHs was significantly inhibited by the presence of hetero-PAHs, whereas degradation of just some hetero-PAHs was inhibited by the presence of PAHs. These different interaction phenomena depended on the polarity of the substances: With increasing polarity biodegradation was less affected by other polycyclic compounds. The order of degradability correlated significantly with decreasing polarity. Degradability of basic N-PAHs quinoline and acridine were exceptional. Due to ionic interaction with the soil matrix they were less degradable than it could be expected from their polarity. The cyano-PAHs were slowly degraded as well. Among the structural analogous hetero-PAHs the sulfur-containing compounds were less susceptible to degradation than the corresponding oxygen- or nitrogen-containing analogues.

These results are relevant to the practice of biological remediation procedures: As the presence of concomitant organic substances can limit the efficiency of

bioremediation processes, predictions about success and duration of remediation processes must take the presence of such compounds into account. Therefore determination of only 16 PAHs included in the EPA list of environmental priority pollutants is insufficient. However, a determination of at least major coal tar compounds is essential to increase the success of biological treatment of contaminated soil. The analytical procedure, which has been developed in this study - particularly the cation exchange chromatography, which ensures the separation of neutral and basic N-PAHs - proved its excellent practicability during application to authentic tar oil contaminations.

In the course of the biodegradation studies 30 PAH-metabolites and 4 hetero-PAH-metabolites were identified including various hydroxylated and dihydroxylated compounds, which have not yet been known from soil degradation studies. In the mixed contaminated soil systems there was a stronger tendency to accumulation or persistence of metabolites at the end of the investigation period than in the PAH-contaminated soil systems.

Accompanying investigations using the Microtox -test showed, that ecotoxicological assessment of the degradation of contaminants is essential to indicate risks, which persist despite decrease of contaminants. Whereas in the PAH-contaminated soils degradation of contaminants and detoxification correlated significantly, in the PAH- and hetero-PAH-contaminated soil systems ecotoxicity persisted, although degradation of contamination was noted. None of the quantified metabolites could contribute substantially to the total ecotoxicity due to their concentrations or courses of concentrations. Anyway, further studies are required to evaluate, whether contributions of metabolites via combined toxic effects or effects of not-identified metabolites to the total ecotoxicity have to be expected.