

# Grundlagen biologischer Schadstoffabbauprozesse

*im Boden und Grundwasser*

*Kerstin E. Scherr*

**AG Contaminant Biogeochemistry**

**Institute for Environmental Biotechnology, Department IFA-Tulln**

**University of Natural Resources and Life Sciences Vienna (BOKU), Austria**

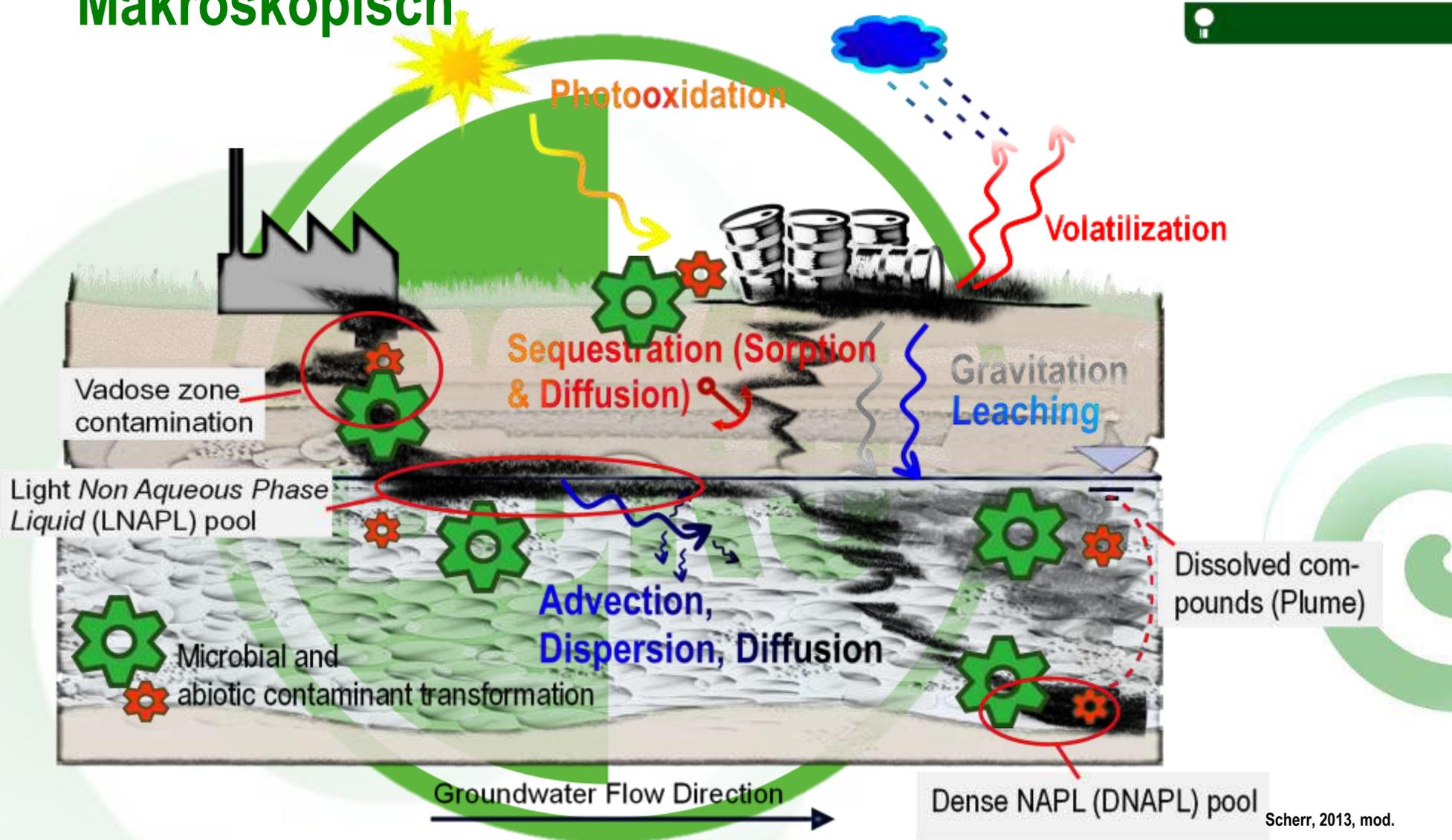
**Tulln, 23. April 2015**



- Mikrobielle Schadstofftransformation in der Umwelt
  - Begriffe
  - Makroskopische und mikroskopische Transformationsprozesse
- Abbauprozesse beispielhaft
  - Chlorierte Kohlenwasserstoffe, LCKW
  - Mineralölkohlenwasserstoffe, MKW
  - Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK
- Überlegungen zu Makronährstoffbedarf, Stöchiometrien  
Elektronendonatoren (Reduktionsmittel) und Elektronenakzeptoren  
(Oxidationsmittel)

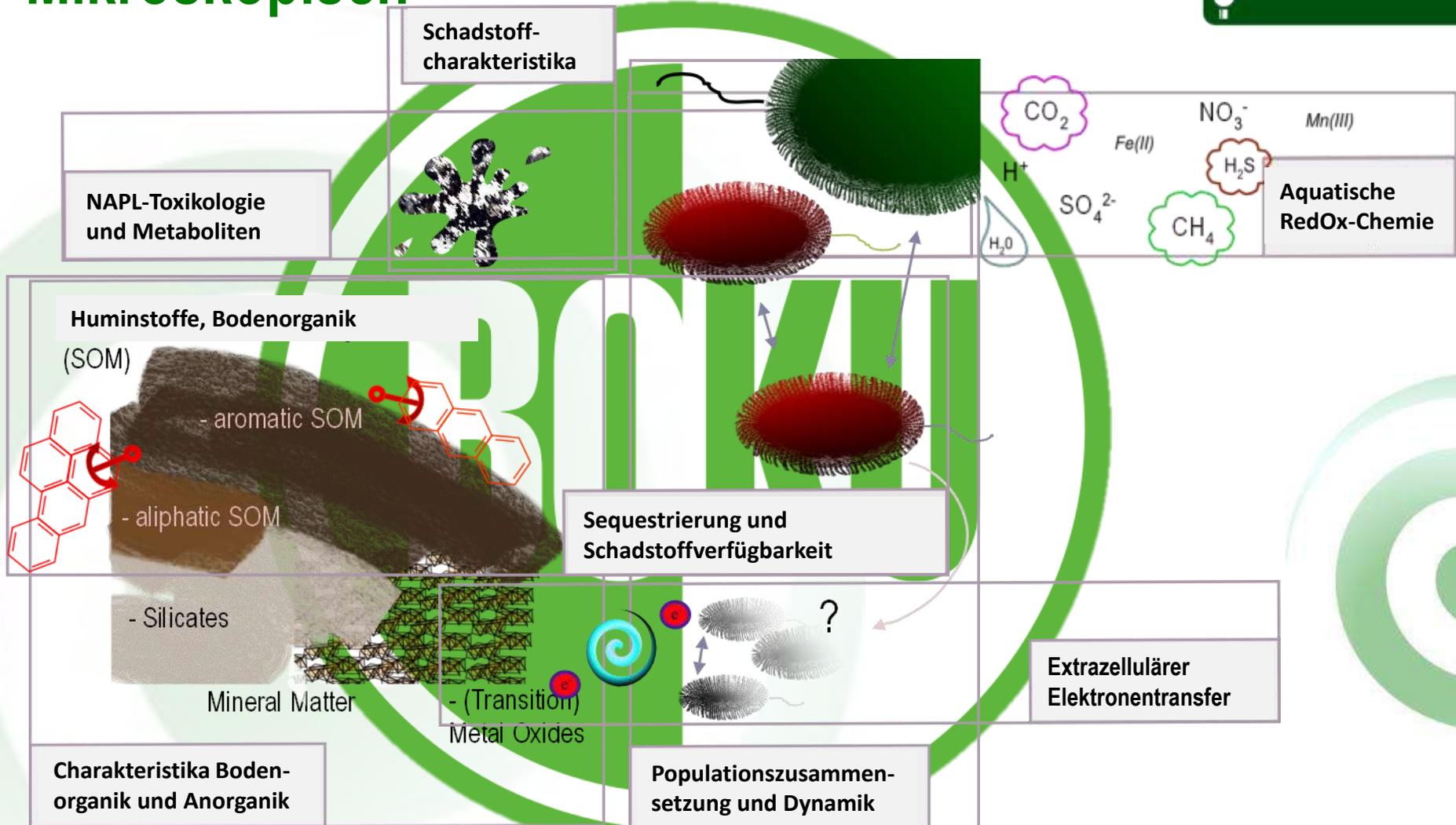
- **Mikrobiologischer Schadstoffabbau:** Transformation von organischen Schadstoffen durch Mikroorganismen (Bakterien, Pilze, Archaea) bzw. deren Enzyme (intrazellulär oder extrazellulär)
- **Mikrobielle Metabolisierung:** Umwandlung zu stabilen oder instabilen Zwischenprodukten (organisch oder anorganisch), metabolisch oder co-metabolisch, Gruppen oder Einzelpopulationen
- **Mineralisierung:** Spezialfall der Metabolisierung, Transformation zu anorganischen Produkten ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ); da Biomasseaufbau: *keine* vollständige Mineralisierung, aber vollständige Metabolisierung
- **Humifizierung:** Einbau in organische Bodensubstanz, Verlust der chemischen Identität
- **Abiotische Reaktionen:** Zerfall (LCKW), Reaktion mit Mineralen, u.a.

# Schadstofftransformation im Untergrund: Makroskopisch



Scherr, 2013, mod.

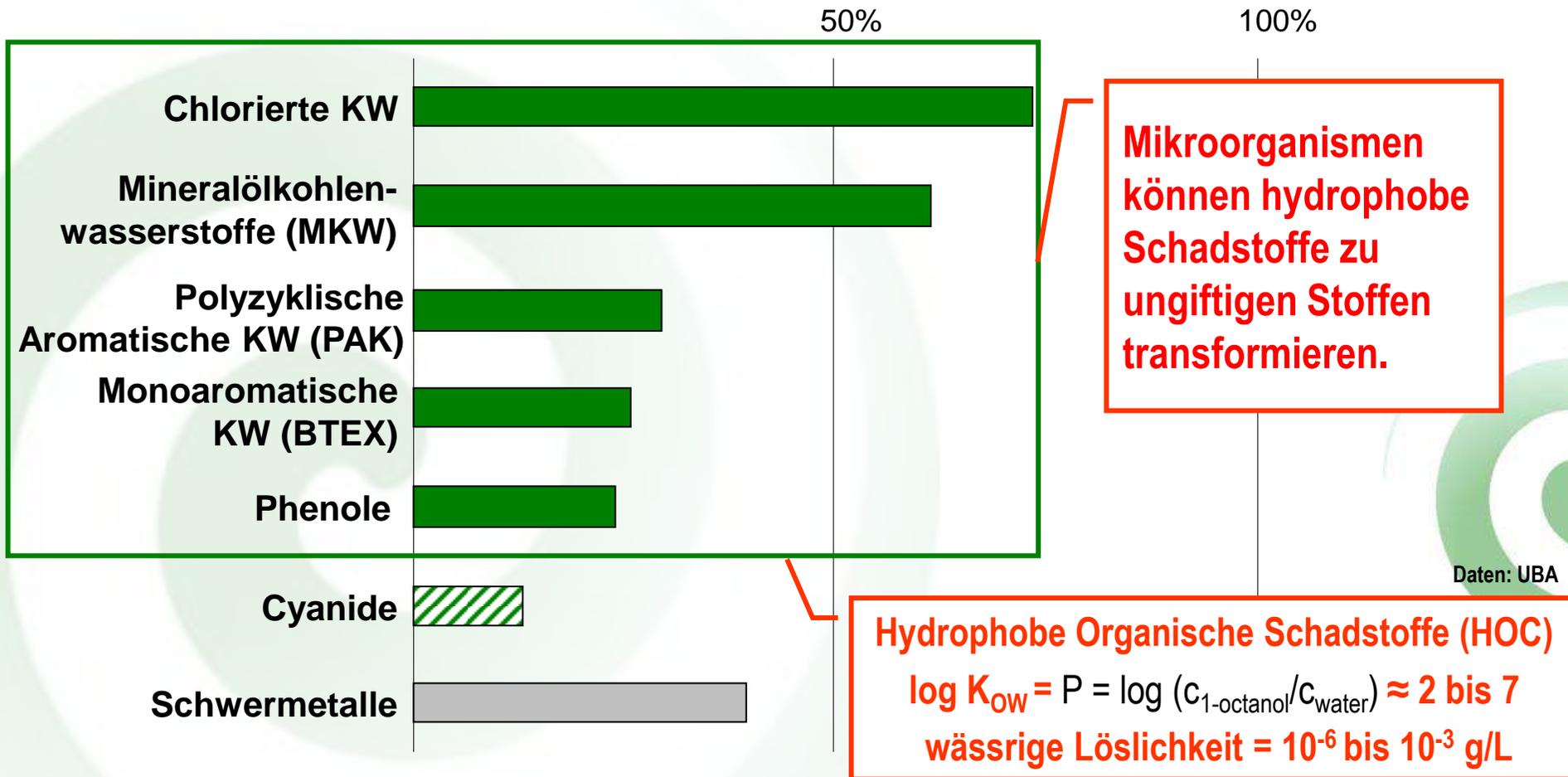
# Schadstofftransformation im Untergrund: Mikroskopisch



Scherr, 2013, mod.

# Häufigste Schadstoffgruppen

Relative Häufigkeit von Schadstoffen an Altlasten in Österreich (UBA, 2014)



# Bedingungen für den Schadstoffabbau



- Mikroorganismen mit Enzymtoolbox für den Abbau (Mono- / Dioxygenase, Haloreductase, etc.) anwesend
  - Produktiver / metabolischer Abbau (Energiegewinn)
  - Cometabolischer Abbau (kein Energiegewinn) **Bioaugmentation**

- Schadstoff ist biologisch verfügbar, i.e. nicht sequestriert

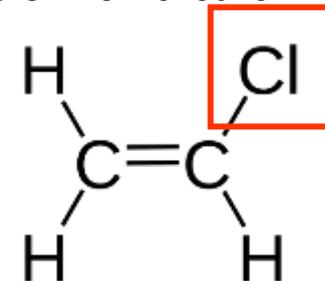
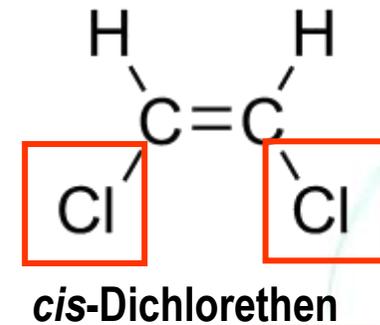
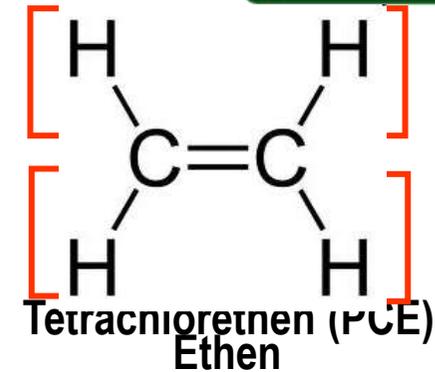
- Elektronendonatoren (Reduktionsmittel, ED) oder Akzeptoren (Oxidationsmittel, TEA) für Reduktion bzw. Oxidation
- Makronährstoffe (zB. C:N:P=100:10:1) & Spurenelemente
- Umweltbedingungen (Temp., pH, H<sub>2</sub>O, Inhibitoren etc.)

**Biostimulation**

**Standortspezifische Limitationen erkennen & beseitigen → Bioremediation**

# Abbau von Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW)

- C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> Alkane und Alkene. Teilweise kanzerogen
- In anaeroben Aquiferen: **Reduktive Dechlorierung (RD)**
  - Selten: vollständige Dechlorierung, dzt. nur für *Dehalococcoides* bekannt
  - Häufig: partielle RD, z.B. *Dehalobacter*, *Anaeromyxobacter*; Akkumulation von mono- und dichlorierten Verbindungen
- **Oxidativer Abbau:** unter anaeroben (...) und aeroben Bedingungen
  - Abbau zu Epoxiden, Aldehyden; Anreicherung (?)
  - Cometabolischer Abbau mit Methan, Ethen, C<sub>org</sub> (erhöhter O<sub>2</sub>-Bedarf)
  - Cosubstratfrei: Metabolisch (TCE, Dr. Schmidt)



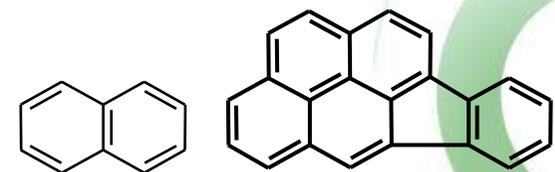
Sequentielle Reduktive Dechlorierung

# Abbau von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW)

- Rohöl & Verbindungen: ca.  $10^3$  unpolare Einzelverbindungen
- Biologischer Abbau: **aerobe oder anaerobe Oxidation**; Bacteria (e.g. *Alcanivorax*, *Pseudomonas*), Fungi, Hefen
- Abbaubarkeit i.A. des Moleküles
  - (i) leichte, niedermolekulare besser abbaubar als schwere, hochmolekulare
  - (ii) einfache (*n*-Alkane) besser abbaubar als komplexe Moleküle (TAS, Hopane u.a.)
- **Chromatographischer Fingerprint** (DIN EN ISO 16703)
  - Quantitativer und insbesondere qualitativer Aufschluss
  - Quellenspezifisch → Forensik
  - Reflektiert *in situ* Verhältnisse, dominante RedOx-Prozesse

# Abbau von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

- $\geq 2$  annelierte **Benzolringe**,  $10^2$  Verbindungen, Teeröl, Kreosot etc.
- Per Konvention: davon 16 homozyklische EPA-PAK (1979): zwei (Naphthalin, NAP) bis 6 (Indeno[1,2,3-c,d]pyren, IND) Ringe
- Auch: substituierte, alkylierte PAK, weniger erforscht
  - Verhalten abhängig von Substituent, Anzahl und Länge der Alkylketten
- Abbau via **Oxidation**, Ringspaltung, Carboxylierung
  - Bis 4 Ringe: Bacteria
  - Bis 6 Ringe: Weissfäulepilze via extrazelluläre Lingin- und Manganperoxidasen, Laccasen



NAP

IND

$\log K_{ow} = 3.4$      $\log K_{ow} = 7.1$

## ■ Makronährstoffe

- Abschätzung Bedarf in Annäherung an Biomassezusammensetzung, i.A. der Gesamt-Schadstoffkohlenstoff-Konzentration

- Aerober Abbau (Stoffwechsel: Biomasse = 50:50)

$$C_{\text{Schadstoff}}:\text{N}:\text{P}:\text{K} = 100:10:1:1$$

- Anaerober Abbau (Stoffwechsel: Biomasse = 90:10)

$$C_{\text{Schadstoff}}:\text{N}:\text{P}:\text{K} = 300:5:1:1$$

## ■ Elektronendonatoren (Reduktive Dechlorierung von LCKW)

- Dechlorierung: 4 Mol  $\text{H}_2$  pro Mol PCE; sehr gering, in Praxis schwierig

- Überschreiten von  $\text{H}_2$ -Schwellenwert für RD → Methanogenese

## ■ Elektronenakzeptoren (Schadstoffoxidation)

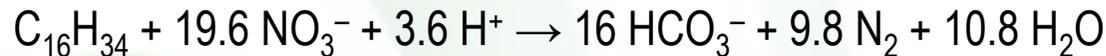
Beispiel: Abbau von *n*-Hexadecan (*n*-C<sub>16</sub>) unter unterschiedlichen RedOx-Bedingungen

**Sauerstoff als TEA:**



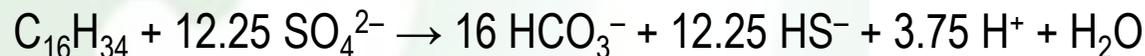
ca. 3 g O<sub>2</sub> pro g C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

**Nitrat als TEA:**



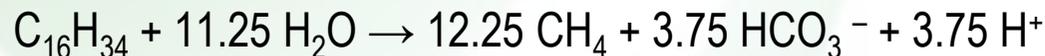
ΔG' = - **983** kJ pro Mol N<sub>2</sub>; ca. 5 g Nitrat pro g C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

**Sulphat als TEA:**



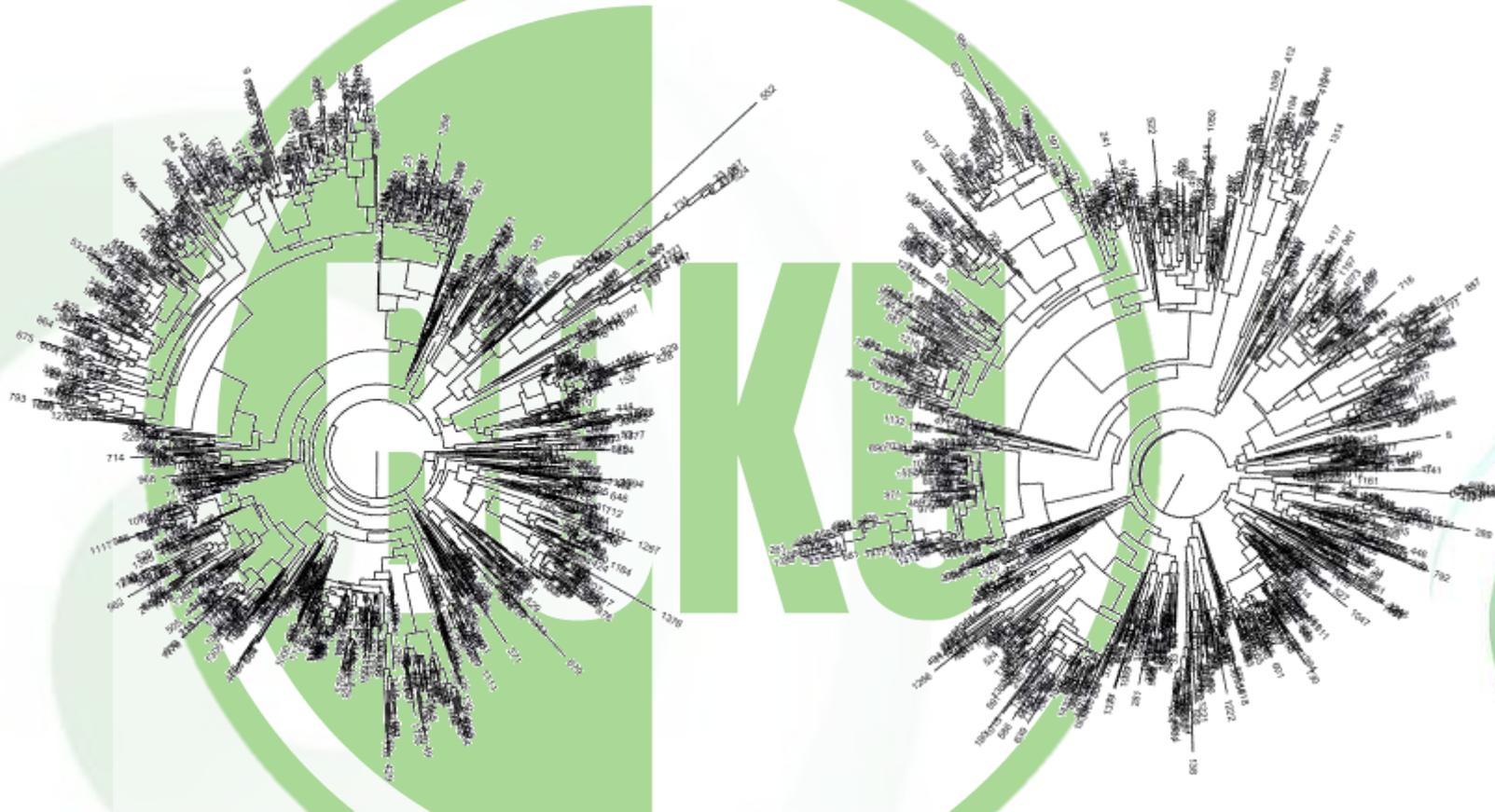
ΔG' = - **61** kJ pro Mol HS<sup>-</sup> ;ca. 5 g Sulphat pro g C<sub>16</sub>H<sub>34</sub>

**Methanogene Bedingungen:**



ΔG' = -**33** kJ pro Mol CH<sub>4</sub>

# Populationen in anaeroben kontaminierten Aquiferen



Phylogenetische Bäume der eubakteriellen Population: links – flacher (Shannon Index = 7,992 @ n= 5186) und rechts – phasennaher Horizont (Shannon Index = 7,422)

# Elektronenakzeptoren – Bedarf, praktisch



- Tatsächlicher Verbrauch an TEA und Auftreten von TEA(red) im Zuge des Abbaues u.A. abhängig von Abbaugrad
- Partielle Oxidation versus Mineralisierung
- Defizite von Stöchiometrien:
  - i.A. nur Teil der Kontamination erfasst, u.U. nur Einzelsubstanzen (EPA-PAK)
  - Biomasseaufbau nicht beachtet
  - Recycling von TEA
  - Konkurrenz um TEA
  - Selektivität des Abbaues

- Organische Schadstoffe unter *in situ* Bedingungen bei Einstellung **optimaler Milieubedingungen** abbaubar
- Komplexes **Zusammenspiel** Mikroorganismen – Umweltbedingungen – Schadstoffcharakteristika beeinflusst Grad und Verlauf des biologischen Abbaues
- Erster Abbauschritt (Aktivierung) energetisch unvorteilhaft (ausgenommen LCKW), limitierend
- Transformation: Schadstoffe polarer, besser wasserlöslich
- **MKW und PAK**: (an)aerobe Oxidation, besserer Abbau mit sinkender Molekülmasse und Komplexität
- **LCKW**: oxidativer und reduktiver Abbau möglich
- Vorsicht bei Papier-Stöchiometrien, Option: Test im Labor, *in situ* Mikrokosmen

**Danke für Ihre Aufmerksamkeit!**