

03.16

Lizenziert für Michael Mueller, PeroxyChem Environmental, Austria.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

25. Jahrgang
Juni 2016
ISSN 0942-3818
20565

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENdigital.de



Organ des ITVA

Inhalt

U. Kraus

Wir sind auf dem richtigen Weg

Th. Lenhart, J. Leisner, R.-N. Bulitta

Feststellung der Erheblichkeit von Boden- und Grundwasserverschmutzungen nach Betriebseinstellung von IED-Anlagen

G. Rehner, E. J. Alesi

Grundwasser-Zirkulations-Brunnen (IEG-GCW®): Verteilung von Reagenzien im Untergrund

A. Seech, M. Mueller, C. Spielberg

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

J. Klatt, T. Bausinger

Rüstungsaltlasten – mehr als Kampfmittel

J. Frauenstein

Mit der Straßenbahn zum ITVA-Symposium 2016

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

Alan Seech, Mike Mueller, Carsten Spielberg

Einleitung

Die Sanierung von mit organischen Sprengstoffen kontaminierten Böden auf Liegenschaften des US-Verteidigungsministeriums beschäftigt seit Jahren das US Corps of Engineers (USACE), die US-Marinebehörde (NAVFAC), verschiedene andere Behörden sowie die Anwohner der Liegenschaften. Der vorliegende Artikel beschreibt die Bodensanierungsmaßnahmen auf zwei ausgewählten Standorten der US-Streitkräfte in den USA. Es handelt sich dabei um die Munitionsfabrik der US-Armee in Iowa (IAAAP) und das Marinewaffendepot in Yorktown (YNWS). Zur Sanierung der kontaminierten Böden auf diesen Standorten wählten das USACE und die Atlantic Division (LANTDIV) der Marinebehörde ein mikrobiologisches Bodensanierungsverfahren unter Verwendung von DARAMEND®, einem international patentierten Produkt der PEROXY-CHEM Environmental Solutions, das den biologischen Abbau durch Stimulierung autochthoner Mikroorganismen beschleunigt.

Dabei werden durch die Zudosierung von organischen Zuschlagstoffen und pulverisiertem nullwertigem Eisen wechselweise anaerobe und aerobe Bedingungen hergestellt. Das Verfahren wurde bereits erfolgreich bei Kontaminationen mit chlorierten organischen Verbindungen wie z.B. schwer abbaubaren Pestiziden und chlorierten Lösemitteln sowie bei mit organischen Sprengstoffen kontaminierten Böden angewandt.

Zum sanierungsrelevanten Schadstoffspektrum auf den beiden hier beschriebenen Standorten gehörten Hexahydro-1,3,5-Trinitro-1,3,5-Triazin (RDX) und 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT). Auf dem IAAAP-Gelände traten zusätzlich Octahydro-1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-Tetrazin (HMX) auf. Der mikrobiologische Abbau dieser Verbindungen und deren Metaboliten, führte zu einer Reduzierung der Schadstoffkonzentrationen bis unter die für den jeweiligen Standort festgesetzten Sanierungszielwerte. Die nach der Bodenbehandlung entnommenen Proben zeigten, dass die Konzentrationen um bis zu 99 % reduziert wurden.

Weltweit, besonders in den industrialisierten Ländern Nordamerikas und Europas, aber auch in Asien und Südamerika wurde in der Vergangenheit ein breites Spektrum explosiver organischer Verbindungen für militärische und industrielle Zwecke eingesetzt.

Bei der Herstellung, dem Einsatz und der Lagerung gelangten diese Verbindungen sowohl absichtlich (produktions- und handhabungsbedingt) als auch versehentlich in den Boden und das Grundwasser. Organische Sprengstoffe wie z.B. die erwähnten TNT, RDX und HMX verbleiben häufig über lange Zeiträume im Boden und/oder Grundwasser. Aufgrund wissenschaftlicher Untersuchungen sind zahlreiche organische Sprengstoffe als hochgradig gefährliche Schadstoffe klassifiziert. Die US-Umweltbehörde stuft außerdem eine Reihe bei der Produktion explosiver organischer Verbindungen anfallende Abfallstoffe als Giftmüll ein.

Die mikrobiologische Behandlung wurde als eine Lösung für die Behandlung von mit organischen Sprengstoffen kontaminierten Böden und Sedimenten entwickelt und für die Sanierung mehrerer, mit diesen Stoffen belasteter Standorte in den USA und Europa eingesetzt. An einigen Standorten kamen erfolgreich Kompostierungsverfahren zum Einsatz. In jüngerer Vergangenheit wurde PeroxyChem in erheblichem Umfang an der Entwicklung sequenzieller anaerober/aerober Verfahren gearbeitet, wobei viel versprechende Ergebnisse erzielt wurden. Das im Folgenden beschriebene DARAMEND-Verfahren ist ein Beispiel für ein solches sequenzielles Verfahren, das sich bereits bei einem breiten Spektrum von organischen Sprengstoffen bewährt hat.

DARAMEND wurde u. a. für die Sanierung der Munitionsfabrik der US-Armee in Burlington, Iowa und der Marinewaffenanlage in Yorktown, Virginia (YNWS) angewendet. Das Verfahren wurde aufgrund seiner Effektivität bei Schwermetallen (Barium bei der IAAAP) und den potenziellen Einsparungen gegenüber anderen biotechnischen Sanierungsverfahren ausgewählt.

Für eine vom U.S. Air Force Office of Scientific Research und der U.S. Defense Threat Reduction Agency gesponsorte Veröffentlichung, wurde eine unabhängige Kostenanalyse von den angesehenen Wissenschaftlern und Ingenieuren viz. Jim C. Spain, Joseph B. Hughes, and Hans-Joachim Knackmuss durchgeführt. Zusammengefasst in der folgenden *Tabelle 1*, wird anhand von Zahlen belegt, dass DARAMEND eine Kostensparnis von mindestens 25 % gegenüber alternativen herkömmlichen Technologien bringt.

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

Task	DARAMEND	EarthFax – WRF	Windrow Composting	Simplot – SABRE	WMI – TOSS (extern)
Vorbereitungsarbeiten	\$ 20	\$ 15	\$ 20	\$ 20	\$ 10
Anlagenaufbau und Inbetriebnahme (anteilig)	\$ 30	\$ 20	\$ 30	\$ 55	\$ 10
Vor-Ort Pilotversuch und Transport	\$ 10	\$ 5	\$ 10	\$ 12	\$ 80
Behandlungskosten	\$ 90	\$150	\$150	\$204	\$205
Personalkosten	\$ 31	\$ 40	\$ 41	\$ 35	n. a.
Equipment	\$ 18	\$ 25	\$ 55	\$ 65	n. a.
Betriebsmittel	\$ 29	\$ 75	\$ 36	\$ 95	n. a.
Analysekosten	\$ 12	\$ 10	\$ 18	\$ 9	n. a.
Abbau und Betriebsstilllegung	\$ 15	\$ 15	\$ 15	\$ 17	\$ 10
Gesamt (US\$ / Tonne):	\$165	\$205	\$225	\$309	\$315

Tabelle 1: Vergleich der Behandlungskosten für sprengstoffkontaminierte Böden*

* Basierend auf ca. 25.000 Tonnen kontaminierter Bodenmasse gemäß Resource Conservation and Recovery Act (RCRA). Hinweis: RCRA entspricht öffentlichem Recht, welches die Rahmenbedingungen für die ordnungsgemäße Behandlung von umweltgefährdenden und harmlosen Feststoffen in den USA festlegt. (Quelle: U.S. Air Force Office of Scientific Research).
n. a.: keine Daten verfügbar

Technischer Hintergrund

Das DARAMEND Produkt verstärkt und fördert den natürlichen biologischen Abbau durch Optimierung der Milieubedingungen für die am Abbau beteiligten autochthonen Mikroorganismen. Das Produkt wurde für den Einsatz bei halogenierten Pestiziden und mit organischen Sprengstoffen belasteten Böden, Sedimenten und Wasser international patentiert.

Der Schlüssel zu dieser Technologie ist die gesteuerte Abfolge anaerober und aerober Bedingungen, die durch die Anwendung organischer und anorganischer Zuschlagstoffe generiert werden. Dabei werden Redoxpotenziale von bis zu -600 mV erreicht.

Bei fachgerechtem Einsatz, kann die Technologie ex situ und in situ eingesetzt werden und bietet gegenüber anderen Bodenbehandlungsverfahren mehrere Vorteile:

Geringe Massenzunahme – bei der Behandlung werden nur kleine Mengen leicht abbaubarer DARAMEND Additive (2-5 %) beigemischt, sodass sich das Volumen des Bodens bzw. Sediments nicht wesentlich erhöht. Bei der Kompostierung ergibt sich dagegen in der Regel eine Volumenzunahme von ca. 30%. Der Grund für die Volumenzunahme, liegt hauptsächlich daran, dass Kompostierung ein biologischer Prozess ist, welcher nicht die gleichen thermodynamischen Synergien wie biotische und abiotische Prozesse erzeugt.

Keine Verdünnung erforderlich – Es werden keine großen Wassermengen benötigt. Die Behandlung mit DARAMEND wird bei einer Bodenfeuchte von 85–90 % des Wasserrückhaltevermögens des Bodens durchgeführt, also unterhalb der Sättigungsgrenze.

Kompletter Abbau der Schadstoffe – Die Kompostierung kann zu einem lediglich teilweisen Abbau der organischen Sprengstoffverbindungen führen, wogegen mit diesem Verfahren eine vollständige Reduzierung von Sprengstoffverbindungen ohne jede vorübergehende

Akkumulierung von Aminoverbindungen und anderen toxischen Zwischenprodukten erreicht wird.

Wirtschaftlich – Gegenüber alternativen Technologien wie thermischer Behandlung, Kompostierung und Schlammverfahren hat sich diese Technik als kostengünstiger erwiesen (Tabelle 1).

Geringere Toxizität – Die Toxizität im Boden und im Sediment wird nachweislich reduziert, der Eintrag von DARAMEND verbessert die Bodenstruktur und die Nährstoffversorgung.

Methoden und Materialien

Die Zuschlagstoffe werden mit einer traktorgetriebenen Fräse bis zu einer Tiefe von 60 cm in den Boden eingebracht, wobei der Einsatz der Fräse neben dem Eintrag der Zuschlagstoffe auch die Homogenisierung und Belüftung zur Einstellung aerober Verhältnisse bewirkt.

Anwendung: Der Eintrag von organischen Zuschlägen und pulverisiertem nullwertigem Eisen erfolgte zu Beginn eines jeden Behandlungszyklus. Die Anwendungsmengen betragen im ersten Behandlungszyklus 2,0 Gew.-% für die organischen Zuschlagstoffe und 0,2 Gew.-% für pulverisiertes Eisen. In den nachfolgenden Behandlungszyklen wurde die Anwendungsmenge bei den organischen Zuschlagstoffen auf 0,5 Gew.-% reduziert, während die Menge beim pulverisierten Eisen konstant blieb.

Einstellung der Bodenfeuchte: Der Bodenfeuchtegehalt wurde zu Beginn jedes Behandlungszyklus auf 85 %–90 % der Sättigungsgrenze des Bodens eingestellt.

Überwachung: Die Überwachung des Behandlungsfortschritts geschah über die Entnahme und Analyse von Bodenproben zur Ermittlung verschiedener Parameter. Die Bodenbehandlungszellen wurden in Zonen

eingeteilt und gemäß einem vorher vereinbarten Schema beprobt. Hierzu wurden:

- Das Wasserrückhaltevermögen wurde in jeder Probenzone an einer Bodenprobe aus einer Tiefe von ca. 15 cm unter Geländeoberkante ermittelt. Die Proben wurden direkt nach erstmaligem Einbringen der Zuschlagstoffe, jedoch vor der ersten Bewässerung entnommen. Das Wasserrückhaltevermögen wurde anhand einer von der American Society of Agronomy übernommenen Methode bestimmt, die für den Einsatz der vor Ort verfügbaren Geräte angepasst wurde. (siehe: „Methods of Soil Analysis, Part 1 – Physical and Mineralogical Properties; American Society of Agronomy, 1996“).
- Zu Beginn jedes weiteren Behandlungszyklus wurde die Bodenfeuchtigkeit bestimmt, um über den gesamten Abbauprozess konstante Bedingungen einzustellen.
- Anders als bei der Probennahme zur Bestimmung des Wassergehaltes erfolgte die Probennahme zur Bestimmung des pH-Wertes vor der Einbringung der Bodenzuschlagstoffe sowie am Ende jedes Behandlungszyklus. Die Bestimmung des pH-Wertes geschah in Anlehnung an Methoden der American Society of Agronomy in Methods of Soil Analysis, Part 3 – Chemical Methods.
- Das Redoxpotenzial des Bodens wurde etwa 24 Stunden nach Abschluss der Bewässerung bestimmt. Zu diesem Zeitpunkt liegen die am stärksten reduzierenden Verhältnisse während der Behandlung vor. Gemessen wurde das Redoxpotenzial in situ einmal je Probenzone für jeden einzelnen Behandlungszyklus.
- Der Sanierungsfortschritt wurde über die Entnahme einer Mischprobe, bestehend aus vier bis fünf Einzelproben aus jeder Probenzone, nach jedem einzelnen Behandlungszyklus ermittelt. Die von den einzelnen Standorten entnommenen Proben wurden auf die Konzentration organischer Sprengstoffverbindungen analysiert.

Fallstudie 1: Munitionsfabrik der US-Armee in Iowa (IAAAP)

Die IAAAP wird im Norden durch den Highway 34, höher gelegene landwirtschaftlich genutzte Flächen im Osten und Westen und das Skunk River Valley im Süden begrenzt und hat eine Fläche von ca. 7.700 Hektar. Auf etwa einem Drittel des Geländes stehen in Betrieb befindliche bzw. stillgelegte Munitionsproduktions- oder Lagereinrichtungen. Der Rest des Geländes verteilt sich auf verpachtete landwirtschaftliche Flächen und Waldstücke. Die IAAAP wird im staatlichen Auftrag von American Ordnance unter dem Kommando des U.S. Army Operations Support Command betrieben, das dem U.S. Army Armament, Munitions and Chemical Command (AMC) unterstellt ist. Die Munitionsproduktion in der IAAAP begann 1941. Für die derzeitigen Produktionsabläufe – Laden,

Montieren und Verpacken diverser konventioneller Munition wie Projektilen, Mörsergranaten, Sprengköpfe und Sprengladungen – werden Sprengstoffe und bleihaltige Zündstoffe eingesetzt. Beim Betrieb der IAAAP kam es in der Vergangenheit durch das Ableiten von sprengstoffhaltigen Abwässern sowie durch die offene Verbrennung und Deponierung von Produktionsabfällen zu Verschmutzungen von Boden und Grundwasser.

Sanierungsziele

Die spezifischen Sanierungsziele für diesen Standort verlangten die Reduzierung aller relevanten Parameter auf Werte unterhalb der festgelegten Sanierungsziele (s. Tabelle 2). Zur Festlegung der Sanierungszielwerte wurden Risikostudien durchgeführt. Die Sanierungsziele für die wichtigsten relevanten Schadstoffe sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2: Ausgewählte Sanierungsziele für Boden am Standort der IAAAP.

Parameter	Remedial Goal (mg/kg)
2,4,6-TNT	196
RDX	53
HMX	51,000

Sanierungsdurchführung

An diesem Standort wurden zwei mit HDPE ausgekleidete Bodenbehandlungszellen, (Trench 6 und Trench 7), mit insgesamt 8.000 t belastetem Boden befüllt und in 20 Probeentnahmezonen zu je 400 t untergliedert (siehe Abbildung 1). Aus beiden Behandlungszellen wurden, wie oben beschrieben, Proben entnommen. Das Sanierungsmonitoring wurde wie folgt durchgeführt:

Anfangsproben sowie alle Zwischen- und Endproben wurden mit einem Schnelltest (kalorimetrisch) analysiert, der gute (halb-quantitative) Werte für die Konzentration von RDX und HMX lieferte. Da RDX in diesem Fall der Leitparameter war, erschien der Schnelltest zu Untersuchungszwecken sowie für das Sanierungsmonitoring als geeignetes Verfahren. Die Erstanalytik und Freigabeanalytik wurde zusätzlich von Test America Laboratories in Nashville, Tennessee, durchgeführt. Um die Genauigkeit des Schnelltests zu überprüfen, wurden ausgewählte Zwischenproben ebenfalls im Labor analysiert (Abbildung 2).

Ergebnisse und Auswertung

Der pH-Wert im Boden lag vor der Behandlung mit DARAMEND zwischen 5,5 und 8,5 und erforderte keine weitere Zugabe von pH-Puffern. Der pH-Wert blieb über die ersten drei Zyklen relativ konstant (weniger als 5% Verschiebung), woraufhin die pH-Überwachung eingestellt wurde.

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

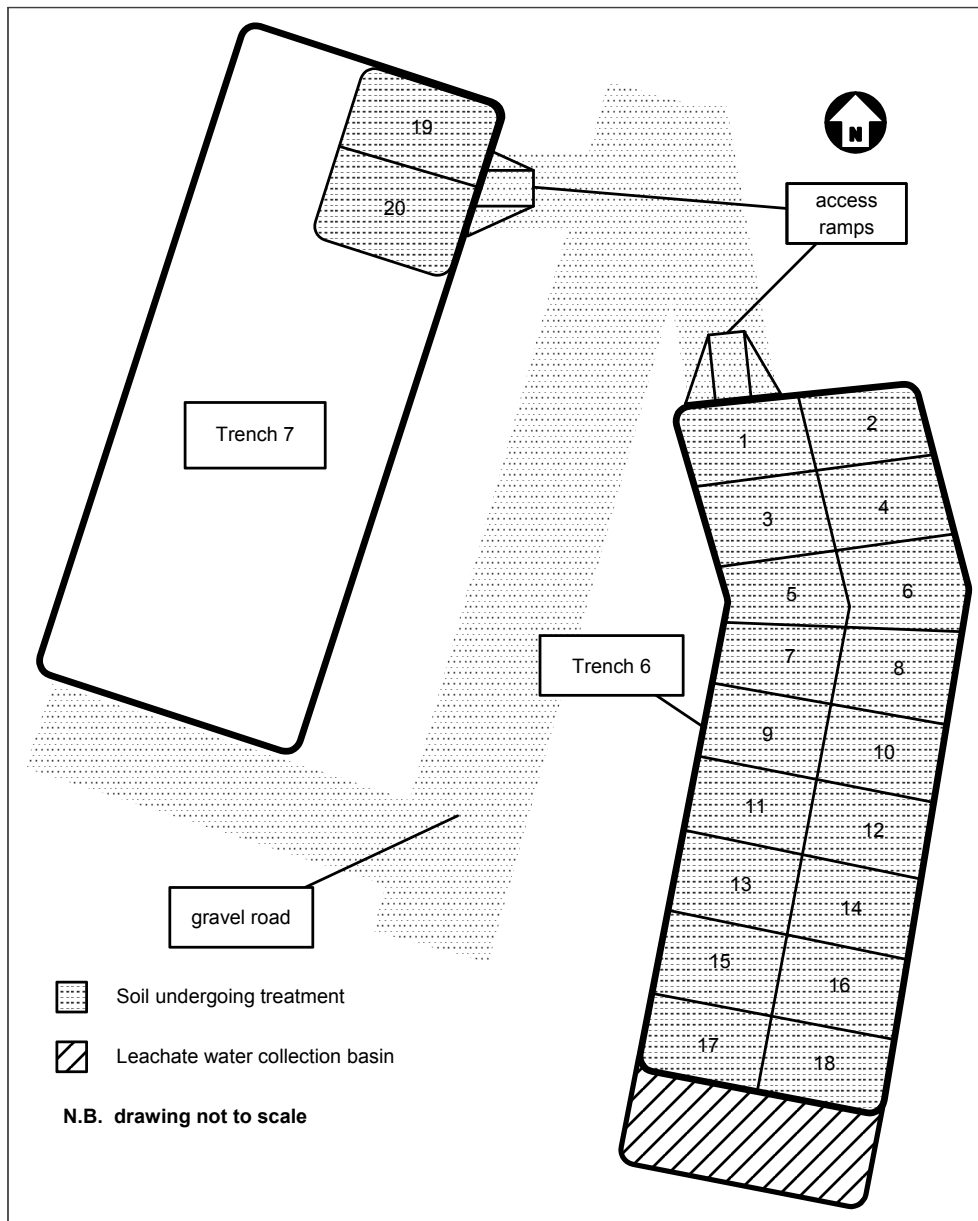


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Behandlungszellen (Trench 6 und Trench 7) mit den Probenzonen in der Munitionsfabrik der US-Armee in Burlington (Fallstudie 1).

Die Redoxpotenziale veränderten sich während der Behandlungszyklen und erreichten schließlich in beiden Behandlungszellen Werte von -400 mV zu Beginn des 10- bis 14-tägigen Behandlungszyklus. Im Verlauf des Zyklus stiegen die Werte bis auf -150 mV an, um durch erneute Zugaben von DARAMEND wieder auf -400 mV gesenkt zu werden. Dieses an sich untypische hohe Redoxpotential kann durch das Vorhandensein des Begleitschadstoffs Barium bzw. von Bariumverbindungen erklärt werden. Das Redoxpotential fällt auf stark negative Werte, wenn Sauerstoff, Nitrat und Sulfat aus der Wasserphase entfernt werden. Eine derartige Entnahme, wird chemisch durch den Einsatz von Reduktionsmitteln erreicht oder biologisch durch Stimulation von Mikrobentätigkeit. Die Verwendung von DARAMEND begünstigt (?) sowohl die chemische Methode (d.h. Eisen mit Null-Valenz ist

ein starkes Reduktionsmittel) als auch die biologische Methode (d.h. der organische Bestandteil des Kohlenstoffs in DARAMEND begünstigt starkes mikrobielles Wachstum). Der kombinierte chemisch-biologische Ansatz ist stabil, wirkt in den meisten Böden und erzeugt sehr starke Reduktions-Verhältnisse. Bei den bariumhaltigen Verbindungen, deren Vorkommen in einem Munitionsbetrieb am wahrscheinlichsten sind, handelt es sich um Bariumchlorat, Bariumperchlorat und Bariumnitrat. Diese Verbindungen sind relativ starke Oxidantien und müssen erheblich reduziert werden, bevor das Redoxpotential des Bodens sinken kann. Daher blieb das Redoxpotential des Bodens höher, als dies ohne das Vorhandensein großer Mengen dieser Oxidationsmittel der Fall gewesen wäre. Beim Einsatz von DARAMEND werden ohne Vorhandensein zusätzlicher Oxidationsmittel Redoxpotenziale von

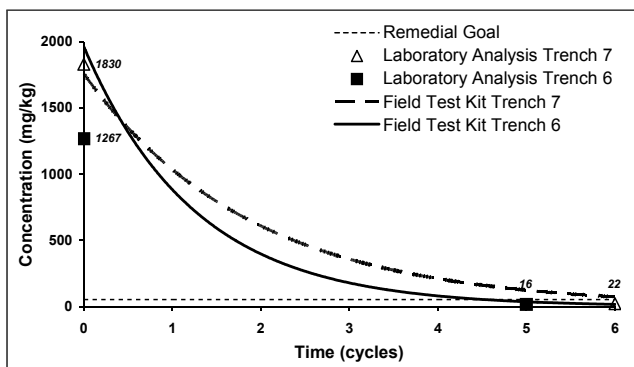


Abbildung 2: Einfluss von DARAMEND auf RDX-Konzentrationen (Laboranalyse) und Konzentrationen von RDX und HMX (Schnelltest) in den Böden von Trench 6 und Trench 7 in Fallstudie 1.

Tabelle 3: Einfluss von DARAMEND auf die Konzentrationen von RDX, HMX und TNT in sprengstoffbelasteten Böden am Standort IAAAP (Fallstudie 1).

Sampling Zone	RDX (mg/kg)		HMX (mg/kg)		TNT (mg/kg)		
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	
Trench 6	1	1,560	19	997	94	15	7
	2	819	4	869	45	17	1
	3	1,130	13	1,150	120	108	3
	4	1,620	16	969	94	89	13
	5	1,850	32	1,060	57	157	21
	6	819	12	925	41	142	2
	7	1,610	31	1,020	110	188	10
	8	869	20	776	68	30	3
	9	2,270	3	1,480	77	175	2
	10	1,100	18	923	42	35	1
	11	1,620	10	1,100	56	112	4
	12	1,120	3	824	84	147	2
	13	2,010	19	1260	69	108	3
	14	1,740	31	1190	88	83	4
	15	1,510	9	952	55	68	5
	16	1,750	9	1,280	100	109	3
	17	1,710	25	1,150	120	81	12
	18	1,840	7	1,390	85	130	9
	Mean	1,497	15.6	1,073	78.1	99.7	5.8
Trench 7	19	1,680	28	1470	130	57	10
	20	1,980	15	1450	160	64	6
	Mean	1,830	21.5	1,460	145	60.5	8
Overall Mean RDE (%)^A	1,530	16.2	1,112	84.8	95.8	6.1	
		98.9		92.4		93.7	

^A, removal and destruction efficiency for each contaminant.

bis zu -600 mV erreicht. Konkurrierende Technologien erreichen üblicherweise kein so stark negatives, anaerobes Redox-Potenzial, wie dies beim Einsatz von DARAMEND der Fall ist.

Die Schadstoffkonzentrationen wurden während der fünf bzw. sechs Behandlungszyklen (jeweils 10–14 Tage) auf die in der Tabelle 3 dargestellten Werte reduziert. Aufgrund seiner hohen Anfangskonzentration und des relativ niedrigen Sanierungsziels (53 mg/kg) war RDX der wesentliche Schadstoffparameter. Die anfänglichen RDX-Konzentrationen bewegten sich zwischen 819 mg/kg und 2.270 mg/kg bei einer anfänglichen durchschnittlichen Konzentration von 1530 mg/kg (Tabelle 3). Nach der Behandlung (ca. 8 Wochen) bewegten sich die verbleibenden Restkonzentrationen von RDX zwischen 3 mg/kg und 32 mg/kg. Die RDX-Konzentration wurde im Durchschnitt um 99% auf 16,2 mg/kg reduziert.

Die anfänglichen HMX-Konzentrationen lagen zwischen 776 mg/kg und 1480 mg/kg bei einer anfänglichen durchschnittlichen Konzentration von 1.112 mg/kg (Tabelle 3). Nach Abschluss der Behandlung fand man HMX-Konzentrationen zwischen 41 mg/kg und 160 mg/kg. Die HMX-Konzentration wurde im Durchschnitt um 92,4% auf 84,8 mg/kg reduziert.

Die anfänglichen TNT-Konzentrationen bewegten sich zwischen 15 mg/kg und 188 mg/kg bei einer anfänglichen durchschnittlichen Konzentration von 95,8 mg/kg (Tabelle 3). Nach Abschluss der Behandlung lagen die TNT-Konzentrationen zwischen 1 mg/kg und 21 mg/kg. Die TNT-Konzentration wurde im Durchschnitt um 93,7% auf 6,1 mg/kg reduziert.

Mit den Schnelltests konnten RDX- und HMX-Ergebnisse nachgewiesen werden, die vergleichbare Ergebnisse wie die im Labor ermittelten zeigten.

Die Gesamtsanierungszielwertvereinbarung für den Standort basierte auf der Summe der Verhältnisse der Konzentrationen aller relevanten Parameter (RDX, TNT, HMX, TNB, DNT, Tetryl, Nitrobenzol, Nitrotoluol, DNB und Amino-DNT), dividiert durch das Sanierungsziel für jeden einzelnen Parameter. Die Sanierungszielwertvereinbarung verlangte, dass die Summe dieser Verhältnisse kleiner gleich 1,0 sein sollte. Nach der Anwendung von DARAMEND wurde der so ermittelte durchschnittliche Sanierungszielwertvereinbarung von einem Anfangswert von 25,27 auf einen Endwert von 0,45 gesenkt. Der Sanierungszielwertvereinbarung wurde in allen 20 Probezonen erfolgreich unter den geforderten Wert von 1,0 gesenkt.

Fallstudie 2: Marinewaffen-depot Yorktown

Das ehemalige Minendepot wurde 1918, während des 1. Weltkrieges, zur Unterstützung der Minenverlegung in der Nordsee eingerichtet. In diesem Depot wurden Minen, Wasserbomben und dazugehöriges Material gelagert und wieder aufbereitet. Während des 2. Weltkrieges wurde die Anlage um drei weitere TNT-Ladeanlagen und neue Torpedowartungseinrichtungen erweitert. Ein Forschungs- und Entwicklungslabor für Experimente mit hochexplosiven Sprengstoffen wurde 1944 eingerichtet. 1947 kam ein Qualitätsüberwa-

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

chungslabor hinzu, in dem auch Wasserbomben und moderne Unterwasserwaffen entwickelt wurden. Das für die hier beschriebene Sanierungsmaßnahme verwendete Bodenmaterial stammt von der sog. „Site 6“, die sich über eine Fläche von etwa 38 Hektar erstreckt und in der sich ein sprengstoffbelastetes Abwasserauffangbecken mit dazugehörigem Abfluss, eine Baugrube und ein Zufluss zum Felgates Creek befinden. Das ungedichtete Abwasserauffangbecken wurde von 1942 bis 1975 als Absetzbecken für nitraminbelastetes Abwasser genutzt. Das kontaminierte Abwasser stammte aus der Wiederaufbereitungsanlage und aus der Waffenendmontage. Aus der Wiederaufbereitungsanlage gelangten zusätzlich Lösemittel wie z.B. Trichlorethen (TCE) in das Absetzbecken.

Sanierungsziele

Am Standort Yorktown sollten die Schadstoffgehalte unter die in der *Tabelle 4* aufgeführten Zielwerte reduziert werden. Dazu wurden Boden und Sedimente mit Gehalten oberhalb dieser Sanierungszielwerte ausge-

Tabelle 4: Sanierungszielwerte für den Standort Yorktown, Site 6

PARAMETER	CONCENTRATION (mg/kg)
TCE	1.6
Total Amino-DNTs	44
Total DNTs	0.6
HMX	5.7
RDX	5
1,3,5-TNB	17
2,4,6-TNT	14

koffert und einer Behandlung mit DARAMEND zugeführt.

Durch das Auskoffern und die anschließende Behandlung des belasteten Bodens und der Sedimente aus dem Auffangbecken sollte die Eintragsquelle der Kontamination beseitigt und ein möglicher weiterer Eintrag von Schadstoffen in die Umwelt verhindert werden.

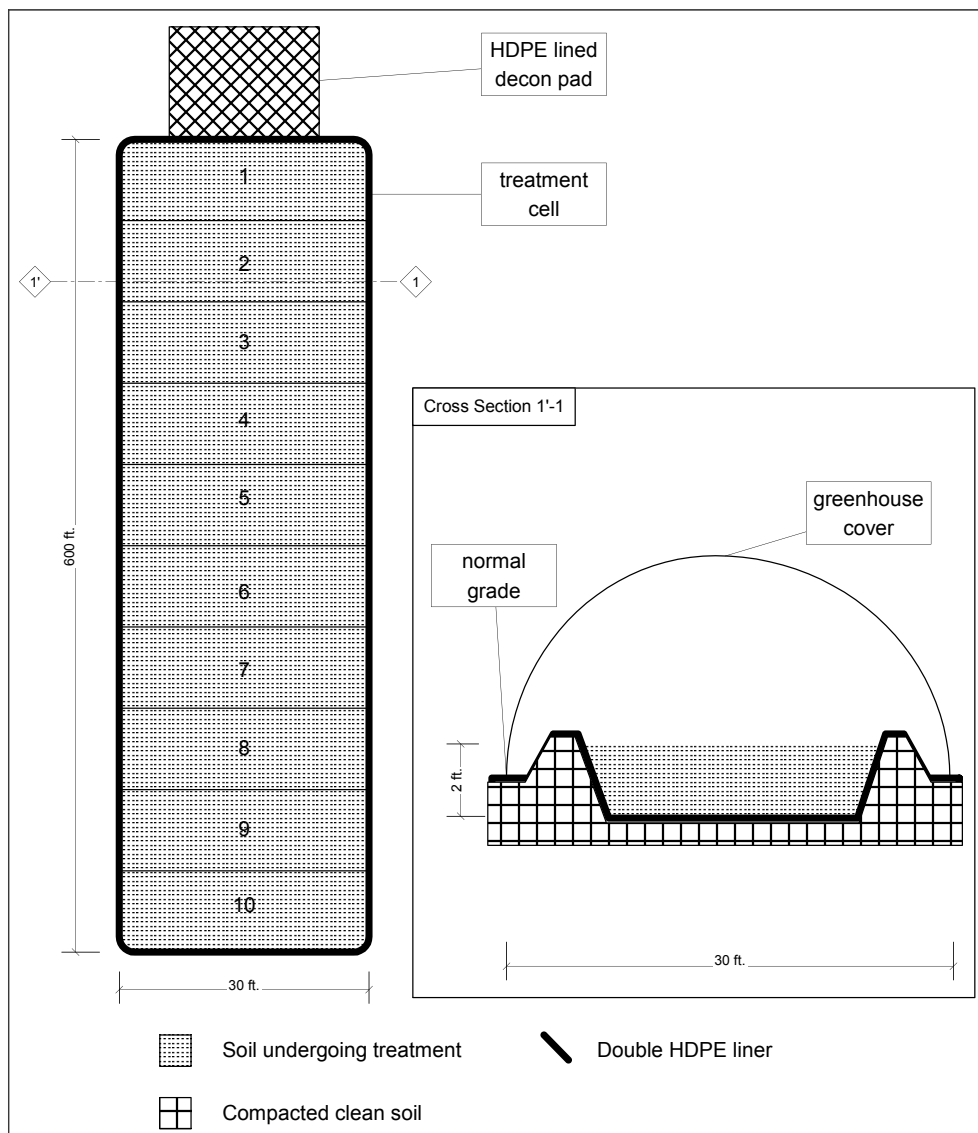


Abbildung 3: Schematische Darstellung der Behandlungsziele, der Probenahmezonen und des Querschnitts der Behandlungszelle am Marinewaffendepot Yorktown (Fallstudie 2).

Tabelle 5: Einfluss von DARA-MEND auf die Konzentration von TNT im Boden am Standort 6 in der Marinewaffenanlage Yorktown.

Sampling Zone	TNT Concentration (mg/kg)							
	Batch One		Batch Two		Batch Three		Batch Four	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
1	14,000	4.1	240	4.0	1,520	0.6	12,400	2.0
2	7,900	6.5	3,500	5.6	2,400	10.4	5,700	12.0
3	12,000	3.1	1,600	7.1	1,560	0.5	43,400	2.4
4	17,000	7.0	38,650	3.6	8,000	1.0	351	1.3
5	19	2.6	7,000	0.25	2,210	2.7	929	1.3
6	5,100	5.7	5,900	3.3	15,500	11.5	192	1.0
7	33,000	8.8	9,300	1.8	30,200	5.7	19.5	1.2
8	1,300	2.9	31,873	1.2	10,900	2.0	5,870	1.1
9	8,400	14.0	1,000	14.0	40,400	9.5	333	0.8
10	2,800	6.8	1.7	4.0	40,900	8.8	12,000	12.6
Mean	10,151	6.2	9,906	4.5	15,359	5.3	8,119	3.6

Tabelle 6: Einfluss von DARA-MEND auf die Konzentration von RDX im Boden am Standort 6 in Yorktown.

Sampling Zone	RDX Concentration (mg/kg)							
	Batch One		Batch Two		Batch Three		Batch Four	
	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final	Initial	Final
1	140	2.8	10	0.6	185	0.2	154	0.2
2	260	1.8	92	1.0	230	0.4	123	3.9
3	260	5.0	40	0.5	120	0.3	44.6	0.1
4	210	4.3	930	0.7	500	0.3	6.7	0.2
5	0.5	2.5	150	0.5	250	12.0	9.0	0.2
6	510	1.6	160	0.3	185	0.5	3.9	0.3
7	560	2.5	290	0.5	2,500	0.4	0.3	0.2
8	12	2.5	850	0.7	1,000	0.1	6.5	1.4
9	74	2.5	24	0.7	2,500	2.9	1.8	0.3
10	70	2.0	0.8	0.5	3,430	2.4	92.9	0.3
Mean	209	3.0	255	0.6	1,090	2.0	44.0	0.7

■ Standortspezifischer Ansatz

Auf der Behandlungsfläche wurde eine doppelt mit HDPE ausgekleidete Behandlungszelle errichtet und durch ein Zelt überbaut. Die Behandlungszelle hatte eine Kapazität von ca. 1.200 t Boden und war in zehn Probeentnahmezonen mit je 120 t unterteilt (Abbildung 3).

Nach Erreichen der in Tabelle 4 dargestellten Sanierungsziele wurde der behandelte Boden aus dem Zelt ausgebracht. Die Behandlungszelle wurde anschließend im Chargenverfahren mit bisher vier Bodenchargen neu befüllt, sodass bis heute (Stand: Feb 2016) ca. 4.800 t erfolgreich behandelt wurden. Die Bodenreinigung wird an diesem Standort weiter im Chargenverfahren fortgesetzt, und es wird z. Z. die Behandlung von vier weiteren Chargen (ca. 4.800 t) erwartet. Damit werden an diesem Standort in Summe etwa 9.600 t sprengstoffkontaminiertes Bodenmaterial behandelt.

Die Proben wurden aus den einzelnen Probenzonen je nach Anfangskonzentration nach unterschiedlich vielen Behandlungszyklen entnommen und gemäß der

Methode EPASW-846 8330 (US-EPA, 1986) untersucht. Einige Proben wurden zusätzlich auf flüchtige organische Verbindungen analysiert.

■ Ergebnisse und Auswertung

Der pH-Wert im Boden war am Anfang der Behandlung jeder Charge neutral (6,5–7,5), sodass die Zugabe von pH-Puffern nicht erforderlich war, und blieb über den gesamten Behandlungszeitraum im neutralen Bereich (> pH 6).

Die Redoxpotenziale wurden kontinuierlich zwischen –400 mV und –500 mV mit gelegentlichen Spitzen von bis zu –575 mV gemessen.

Die Schadstoffkonzentrationen wurden durch die Anwendung von sieben bis zwölf Behandlungszyklen (jeweils 10–14 Tage) erheblich reduziert, wobei die Anzahl der zum Erreichen der Sanierungsziele erforderlichen Behandlungszyklen variierte: Charge 1 erforderte zwölf Zyklen Charge 2 erforderte sieben Zyklen Charge 3 erforderte neun Zyklen Charge 4 erforderte neun Zyklen.

Optimierte biotechnische Sanierung sprengstoffkontaminierter Böden

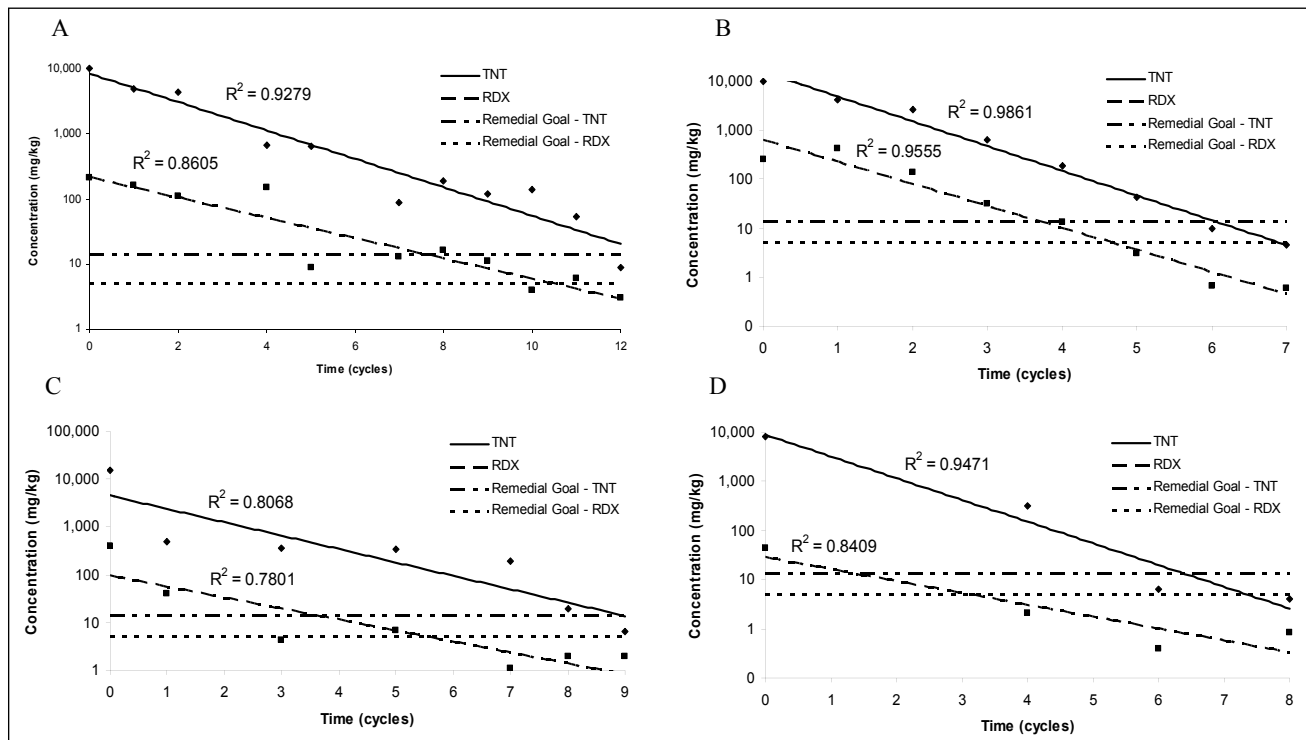


Abbildung 4: Fallstudie 2: Einfluss von DARAMEND auf die Konzentration von TNT und RDX. A) Charge 1, B) Charge 2, C) Charge 3 und D) Charge 4

Der für den Abbau relevante Schadstoffparameter an diesem Standort war TNT, dessen durchschnittliche Konzentrationen und Abbauleistungen in der Tabelle 5 dargestellt sind. Aus den ermittelten Daten ist zu erkennen, dass insgesamt eine durchschnittliche Reduzierung der TNT-Konzentrationen von 99,9 % erreicht wurde.

Neben TNT war auch RDX zu behandeln. Die durchschnittlichen RDX-Konzentrationen sind in der Tabelle 6 dargestellt. Beim RDX-Abbau konnte eine Abbaurate von 99,6 % erreicht werden. Um das Risiko einer Explosion während des Dekontaminationsprozesses abzuschwächen, muss der Aushub gesiebt oder separiert werden, um größere TNT-Brocken zu entfernen (d.h. größer als 1 cm). Dies reicht aus, um eine Reaktion zu verhindern.

Neben der effektiven Beseitigung dieser Schadstoffe ließ sich über die gewonnenen Ergebnisse nachweisen, dass es während der Behandlung keine Akkumulation von Aminoverbindungen oder anderen bekannten Metaboliten gab.

Wie erwartet, folgte der Abbau von TNT und RDX in jeder Charge einer exponentiellen Abbaukurve (Abbildungen 4a-d). Insgesamt kam der TNT-Abbau den Prognosekurven näher als der RDX-Abbau, wie die höheren R²-Werte für die TNT-Kurven zeigen (Abbildung 4). Die größeren Abweichungen beim RDX-Abbau sind auf die zunächst sehr hohe Heterogenität der RDX-Verteilung in der Behandlungszelle zurückzuführen, die einen größeren Probenfehler bei der RDX-Analyse verursachte.

Aufgrund der Ergebnisse der beschriebenen großtechnischen Anwendung von DARAMEND bei der Sanierung sprengstoffbelasteter Böden auf dem Gelände der Yorktown Naval Weapons Station, Site 6, ergeben sich die folgenden

Schlussfolgerungen:

- DARAMEND bewirkt eine effektive Bodenbehandlung bei sprengstoffkontaminierten Böden
- die Konzentrationen von RDX, HMX und TNT im Boden werden um bis zu 99 % gesenkt
- die Gesamtkonzentration von Amino-DNT im Erdreich wurde um 98,7 % reduziert
- die Gesamtkonzentration von organisch-explosiven Verbindungen im Erdreich wurde um 99,8 % reduziert
- die vorgegebenen Sanierungszielwerte werden an den beiden hier beschriebenen Standorten in allen Probeentnahmestellen erreicht
- es können keine Metaboliten nachgewiesen werden, die u.U. ein höheres Gefährdungspotenzial aufweisen als die ursprüngliche Kontamination
- Der Einsatz der DARAMEND Technologie sorgte für die effiziente Entfernung aller anvisierten Verbindungen im Erdreich und den betroffenen Bodenschichten auf Werte unterhalb der vorbestimmten Sanierungsziele in allen Probeentnahmestellen. Darüber hinaus gab es keine weiteren Verbindungen in den betroffenen Böden, die eine Behandlung nötig gemacht hätten.

Die allgemeinen Vorteile des Einsatzes von DARAMEND gegenüber anderen Technologien können wie folgt zusammengefasst werden:

KOSTEN:

Der Einsatz von DARAMEND ist in der Regel mit mindestens 25 % geringeren Kosten verbunden als die größten Alternativen wie Kompostierung und Bio-Aufschlammung

RÜCKSTÄNDE:

Andere Technologien ermöglichen ebenfalls eine wirksame Reduzierung der primären Schadstoffe, gleichzeitig entstehen jedoch Abbauprodukte. Ein gutes Beispiel ist auch hier die Behandlung von mit TNT verseuchtem Erdreich entweder mit Kompostierung oder Bio-Aufschlammung, durch die regelmäßig erhöhte Konzentrationen von Monoamino- und Diamino-Nitrotoluene auftraten, die stärker löslich und toxischer sind, als TNT.

ZEITEINSATZ:

Andere Technologien wie Kompostierung oder Bio-Aufschlammung, erreichen die Sanierungsziele schneller. Allerdings wird das Erdreich zuvor um ca. 75 % mit Kompostmaterial oder Wasser verdünnt, während das Erdreich mit DARAMEND in unbehandelter Form aufbereitet wird. Insgesamt ist der Zeiteinsatz somit in der Regel der gleiche.

NACHHALTIGKEIT:

Anders als bei vielen anderen Methoden, bei denen die Schadstoffe entweder lediglich verdünnt oder gar u.U. in noch gefährlichere Zerfallsprodukte umgewandelt werden, beseitigt DARAMEND die Schadstoffe permanent. Studien zum Thema Saatkeimung führten zu dem Schluss, dass TNT-verseuchte Böden, die anhand

von DARAMEND dekontaminiert worden waren, anschließend eine deutlich geringe Toxizität aufwiesen.

Literaturverzeichnis:

- American Society of Agronomy, 1986. *Methods of Soil Analysis: Part 1-Physical and Mineralogical Methods*. ASA, Madison, WI, 1185pp.
- Fritsche, W., K. Scheibner, A. Herre, and M. Hofrichter, 2000. "Fungal Degradation of Explosives: TNT and Related Nitroaromatic Compounds." In: J. C. Spain, J. B. Hughes, and H. Knackmuss, (Eds.) *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, pp 357-393. CRC Press LLC, Boca Raton
- Jerger, D. E., and P. Woodhull, 2000. "Applications and Costs for Biological Treatment of Explosives-Contaminated Soils in the U.S." In: J. C. Spain, J. B. Hughes, and H. Knackmuss, (Eds.) *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, pp 395-423. CRC Press LLC, Boca Raton
- Spain, J. C., (ed.), 1995. *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds*. Plenum Publishing, New York, 232 pp.
- Spain, J. C. 2000. "Introduction." In: J. C. Spain, J. B. Hughes, and H. Knackmuss, (Eds.) *Biodegradation of Nitroaromatic Compounds and Explosives*, pp 1-5. CRC Press LLC, Boca Raton
- United States Environmental Protection Agency, 1986. *Test Methods for Evaluating Solid Waste/ Physical Chemical Methods (with amendments)*. Office of Solid Waste and Emergency Response. EPA/SW-846.

Anschrift der Autoren:

Mike Mueller, BSc, MBA
PeroxyChem Environmental Solutions
Franz-Plattner-Straße 28F, 6170 Zirl, Tirol, Austria
mike.mueller@peroxychem.com
<http://www.peroxychem.com/Remediation>

Carsten Spielberg
RheinPerChemie GmbH
Kattrepele 2
D 20095 Hamburg, Germany
Tel.: +49 40/32 50 95-0

Alan Seech, PhD
PeroxyChem
Corona Del Mar, California
92625 U.S.A.
Tel.: +1 949-514-1068