

Chimia 49 (1995) 214–221
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

Biologischer Materialabbau – Wiederaufbereitung und Rückgewinnung von Stoffen

Jean-Pierre Kaiser* und Paul Raschle

Abstract. Microorganisms have been used since many years to synthesize organic acids, solvents, vitamins, enzymes, etc. and for the cleaning of waste waters. Within the last decade a variety of biological techniques have been improved, not only for water treatment but also waste recycling and detoxifying contaminated materials. Techniques such as bioremediation, composting, and anaerobic fermentation have been developed. EMPA St. Gall department Biology is studying the transformation of organic compounds in bioremediation, composting, and anaerobic degradation processes. Our goal is to acquire more knowledge about the transformation of xenobiotics in contaminated soils and ground waters by bioremediation processes. We also focus our research on studying degradation processes of 'biodegradable polymers' under aerobic and anaerobic conditions.

Despite our research which has continued up to the present, there are many aspects still unknown. Our group is especially interested to study the chemical and microbial processes which occur during degradation of xenobiotics and biodegradable polymers under aerobic and anaerobic conditions. Metabolites which were produced from xenobiotic compounds and biodegradable polymers under special transformation conditions will be analysed. Further more our intentions are to study and characterize the microorganisms involved in the degradation of these compounds.

1. Einleitung

Der Einsatz von Mikroorganismen zur Abwasserreinigung in Kläranlagen und Festbettreaktoren (Biofilme) wird seit Jahrzehnten praktiziert. Neben der Abwasserreinigung haben sich in den vergangenen Jahren weitere biotechnologische Techniken wie die Bioremediation, die Kompostierung und die anaerobe Fermentation entwickelt.

Das Ressort Chemie/Biologie der EMPA St. Gallen befasst sich neben biologischer und chemischer Materialprüfung auch mit dem mikrobiellen Abbau und der Mineralisation von organischen Verbindungen. Der aerobe Abbau von xenobiotischen Substanzen in Kläranlagen und Festbettreaktoren wird in der Abteilung Ab-

wasser/Abfälle/Umwelttechnik untersucht. Die Abteilung Biologie befasst sich mit der Umsetzung von organischen Substanzen in Bioremediations-, Kompostierungs- und anaeroben Prozessen. Im Rahmen dieses Beitrags sollen diese drei mikrobiellen Wiederaufbereitungsmethoden erläutert werden.

2. Bioremediation

2.1. In situ Bioremediation

Die Bioremediation benutzt Techniken, um das Wachstum von Mikroorganismen zu fördern, die auf organischen Abfällen, industriellen Lösungsmitteln, Pestiziden etc. zu wachsen vermögen [1]. Die Bioremediation bietet gegenüber konventionellen Techniken wie dem Ausblasen (air stripping) oder dem Abgraben von verseuchten Böden den Vorteil, dass die organischen Verbindungen zu harmlosen Metaboliten bzw. zu Kohlendioxid und anorganischen Salzen umgesetzt werden. Die Bioremediation bietet im weiteren die Möglichkeit, gesundheitsgefährdende Stoffe an Ort umzusetzen [2]. Dazu behilft

sie sich der Stimulierung der anwesenden Mikroflora, welche fähig ist, die xenobiotischen Substanzen im Boden umzusetzen [3]. Um die Aktivität dieser Mikroorganismen zu fördern, müssen Nährstoffe wie gebundener Stickstoff, Phosphorverbindungen und Spurenelemente dem kontaminierten Boden kontrolliert zugeführt werden [4]. Da in der Regel die Sauerstoffversorgung in verschmutzten Böden ungenügend ist, muss für einen genügenden Sauerstoffnachschub gesorgt werden. Sauerstoff kann in Form von gelöstem Sauerstoff (8–12 mg/l) oder als Hydrogenperoxid bzw. Ozon ins System eingebracht werden. Die alternativen Sauerstoffquellen (Hydrogenperoxid oder Ozon) sind beide toxisch und können die vorhandenen Mikroorganismen abtöten, falls sie in zu hohen Dosen in das System eingebracht werden. Der limitierende Faktor in einem *in situ* Bioremediationsprozess wird die Versorgung der kontaminierten Zonen mit Nährstoffen und Sauerstoff sein. *In situ* Bioremediation wird deshalb nur möglich sein, wenn der Boden ausreichend wasserdurchlässig ist und die vorhandenen Mikroorganismen die xenobiotischen Verbindungen abbauen können [5]. Bis heute wurden die *in situ* Applikationen vornehmlich bei der Dekontaminierung von kohlenwasserstoffverseuchten Böden angewendet, doch wurde auch schon versucht, mit chlorierten Kohlenwasserstoffen, Nitrobenzolen, Anilinen etc. kontaminierte Böden mittels *in situ* Bioremediationstechniken zu entseuchen.

Die Bioremediation führt entweder zu einem vollständigen Abbau der xenobiotischen Substanzen oder zu einer wesentlichen Reduktion dieser Verbindungen im Boden.

2.2. Mikrobieller Abbau von petrochemischen Produkten

Wie bereits erwähnt erfolgten die meisten bisherigen Bioremediationsanwendungen bei Böden, die mit petrochemischen Produkten kontaminiert waren. So berichteten Barnhart und Myers [6][7] von einem *on site* Bioremediationsprozess auf einer Ölraffinerieanlage in Ontario. Dort fielen teerhaltige Beiprodukte an, die auf dem Gelände deponiert wurden. Diese Teerprodukte kontaminierten im Laufe der Jahre den Boden mit Benzol, Toluol, Xylol, Ölen, Fetten und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Der kontaminierte Boden wurde ausgehoben, in Mieten aufgeschüttet, mit Nährstoffen angereichert und täglich einmal umgeschichtet, um die Sauerstoffversorgung zu gewährleisten. Das Umschichten ist wichtig. In vielen Fällen kann beobachtet

*Korrespondenz: Dr. J.-P. Kaiser
Eidgenössische Materialprüfungs- und
Forschungsanstalt
Unterstrasse 11
CH-9001 St. Gallen

werden, dass die Schadstoffe anfangs schnell, dann langsamer und schliesslich fast nicht mehr abgebaut werden, weil der Boden im unteren Bereich der Mieten verdichtet und sehr nass wird. Bei jenem Bioremediationsprozess wurden innerhalb von vier Monaten die Konzentrationen von Benzol, Toluol und Xylol um 73%, von Ölen und Fetten um 36% und von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen um 86% vermindert.

Die biologische Reinigung ölkontaminierter Böden braucht nicht nur unter in-subrischen Klimabedingungen abzulaufen, sondern ist auch unter Wüstenbedingungen mit Temperaturen von $> 50^\circ$ möglich [8]. Während des Golfkriegs wurden 4 500 000 m³ Wüstenboden mit Rohöl aus zerstörten Förderanlagen verunreinigt. Bei diesen Klimabedingungen erwies sich das Einbringen von porösen Trägermaterialien mit hoher Wasserspeicherkapazität und daran fixierten Mikroorganismen als gute Lösung. In einem Pilotprojekt wurde zu diesem Zweck 1000 m³ ölkontaminierter Wüstenboden ausgegraben und mit organischen Bestandteilen (Kompost, Stroh oder Baumrinde) sowie mit mineralischen Nährstoffen (gebundenem Stickstoff, Phosphor und Kalium), Spurenelementen und adaptierten kohlenwasserstoffabbauenden Mikroorganismen versetzt. Ein besonderer Vorteil des biologischen Verfahrens ist in diesem Fall, dass letztlich ein organisch angereicherter Boden zurückbleibt. Die Reinigung des verölten Sandes kann so zur Wiederbegrünung des Landes beitragen.

Dibble und Bartha [9] untersuchten den Einfluss von verschiedenen physikalischen Parametern auf die Abbauraten von Ölschlamm. Der optimale Abbau erfolgte bei pH 7.5–7.8, einer Temperatur von 20° oder höher, ausreichender Feuchtigkeit, einem C/N-Verhältnis von 60:1 und einem C/P-Verhältnis von 800:1. Während der Abbau von aromatischen Substanzen bei höheren Konzentrationen rascher erfolgte, wurden gesättigte Alkane und Cycloalkane leichter umgesetzt, wenn sie in tieferen Konzentrationen vorhanden waren.

In einem Lysimeter wurde der Abbau von organischen Verbindungen in einem dieselölkontaminierten Boden untersucht [10]. Es konnte gezeigt werden, dass Zugabe von Phosphat, gebundenem Stickstoff und Kalkdünger sowie das mechanische Umsetzen die Biotransformation förderten. Alle polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden innerhalb von 20 Wochen zu mindestens 95% der ursprünglichen Konzentration abgebaut, während im Kontrollversuch ohne Biore-

mediationstechnik deutlich tiefere Abbauraten nachgewiesen wurden.

2.3. Mikrobieller Abbau von chemischen Verbindungen

Bioremediationstechnik wird auch zur Dekontamination von Creosotprodukten eingesetzt [11]. Der Bioremediationsprozess eines creosotkontaminierten Bodens wurde analysiert. Die Konzentrationen von Kontaminaten wie Naphthalin, 1-Methylnaphthalin, 2-Methylnaphthalin, Dibenzofuran und Fluoren waren an Stellen, die mit gebundenem Stickstoff, Phosphat und Sauerstoff versorgt wurden, viel tiefer als an nicht behandelten Stellen. Der Abbau dieser Substanzen erfolgte in Böden, die seit längerer Zeit mit diesen Verbindungen kontaminiert waren, 10–100mal schneller als in unbelasteten Böden. Die Verschmutzung hatte zur Selektion von Mikroorganismen geführt, die diese Kontaminanten abzubauen vermochten.

Ein natürlicher Bioremediationsprozess in einem mit Phenolen und polycyclischen Substanzen kontaminierten Grundwasser wurde in einer Holzkohle-Produktionsstätte in Michigan beobachtet. Das Grundwasser war sauerstoffhaltig, ausser in unmittelbarer Nähe der Produktionsstätte. Dort wurde der Sauerstoff durch die mikrobiell ablaufenden Prozesse aufgebraucht. Es wurde geschätzt, dass die phenolischen Substanzen innerhalb von 3–8 Tagen umgesetzt werden, währenddem die polycyclischen Substanzen einige Wochen für den vollständigen Abbau benötigten.

Mikroorganismen mit speziellen Stoffwechselleistungen oder genetisch veränderte Mikroorganismen können in verseuchte Habitate inokuliert werden, um den Bioremediationsprozess zu fördern. Die inokulierten Bakterien sollten im neuen Habitat überleben, ihre metabolische Aktivität behalten und sich gegen die bereits vorhandenen Mikroorganismen durchsetzen können. Es können verschiedene Stämme von Mikroorganismen gleichzeitig inokuliert werden [5][12], um gleichzeitig verschiedene Substanzen abzubauen.

Crawford und Mohn [13] inokulierten mit Pentachlorophenol verseuchte Böden mit einer pentachlorophenolabbauenden *Flavobacterium sp.* Die Transformationsrate von Pentachlorophenol (PCP) war abhängig vom Bodentyp, der Inkubationstemperatur, dem Wassergehalt des Bodens, der PCP-Konzentration und der Menge an inokulierten Bakterien. Die PCP-Konzentration konnte von 300 ppm auf 60 ppm gesenkt, ein vollständiger PCP-Abbau aber nicht erzielt werden. Ähnliche

Resultate wurden mit *Arthrobacter sp.* erzielt [14]. Tiefere Umgebungstemperaturen führten zu langsamem Wachstum der Bakterien und tieferen Umsetzungsraten von PCP.

2.4. Cometabolismus

Bioremediation von Böden, die mit chlorierten Verbindungen kontaminiert sind, können auch durch methanoxidierende Bakterien entgiftet werden. Diese methanotrophen Bakterien sind fähig, verschiedene chlorierte Kohlenwasserstoffe durch eine relativ unspezifische mischfunktionelle Monooxygenase zu oxidieren. Bei diesem Prozess handelt es sich um eine Cooxidation (bzw. Cometabolismus), weil zusätzlich das Vorhandensein eines C₁-Substrats (Methan) als Energie- und Kohlenstoffquelle notwendig ist [15]. Die organischen Kontaminationen werden zum zweiten Substrat. Der Abbau dieser Verbindungen braucht nicht über den gleichen Abbauweg zu erfolgen wie der Abbau des energieliefernden C₁-Substrats.

Bei Verbindungen mit weniger Chlorsubstituenten wird meistens eine höhere Oxidationsrate beobachtet als bei Substanzen mit mehr Chlorsubstituenten. Vollständig chlorierte Verbindungen wie Tetrachloromethan oder Tetrachloroethen wurden von methanotrophen Bakterien nicht umgesetzt [16]. Experimente mit (¹⁴C)Trichloroethen (TCE) zeigten, dass über 50% des markierten Kohlenstoffs in Biomasse und Kohlendioxid umgesetzt wurden [17]. In einem methanotrophen Biofilmreaktor, der kontinuierlich mit TCE-kontaminiertem Wasser beschickt wurde, konnten Abbauraten von 400 g TCE/h erzielt werden. Die oxidative Dehalogenierung erfolgte durch methanotrophe Bakterien (*Methylocystis spp.*), während die weitere Umsetzung zu Kohlendioxid und Kohlenmonoxid durch heterotrophe Bakterien erfolgte [18]. Da während der Umsetzung kein Dichloroethen oder Vinylchlorid nachgewiesen werden konnte, kann man annehmen, dass sich der aerobe Abbau von Trichloroethen vom anaeroben unterscheidet. Leider findet eine effiziente Cooxidation nur bei tiefen Konzentrationen von C₁-Substraten statt. Hohe Methankonzentrationen unterdrücken die Cooxidation der xenobiotischen Substanz. Daher stellt die Umsetzung dieser Bioremediationstechnik hohe technische Anforderungen.

Cometabolismus kann auch unter anaeroben Bedingungen erfolgen. Picardal *et al.* [19] beschreiben die cometabolische Dehalogenierung von Tetrachloromethan durch *Shewanella putrefaciens*. Tetrachloromethan wurde unter anaeroben Bedin-

gungen zu Chloroform und anderen nicht näher identifizierten Produkten metabolisiert. Als Elektronenakzeptoren dienen Nitrat, Nitrit, Eisen(III), Fumarat, Citrat und Trimethylamin. Die Dehalogenierung von Tetrachloromethan war unabhängig von den verwendeten energieliefernden Kohlenstoffquellen (Elektronendonatoren). Durch den Einsatz von *Shewanella putrefaciens* wird es möglich, schlecht durchlüftete sauerstoffarme Böden, die mit chlorierten organischen Verbindungen verunreinigt sind, durch cometabolische Bioremediationsprozesse zu sanieren.

2.5. Bioremediation durch anaerobe Abbauprozesse

In stark kontaminierten Zonen oder schlecht belüfteten Böden kann der Sauerstoffverbrauch durch aerobe Mikroorganismen den Sauerstoffnachschub übersteigen. Unter solchen Bedingungen können andere anorganische Verbindungen wie Nitrat, Sulfat, Eisen, Mangan oder Kohlendioxid als Elektronenakzeptoren fungieren.

Gewisse xenobiotische Verbindungen sind unter aeroben Bedingungen persistent und werden manchmal nur in Abwesenheit von Sauerstoff umgesetzt. So wurde beobachtet, dass im Grundwasser unterhalb einer Deponie chlorierte Phenole wie 2-, 3- und 4-Chlorphenol, 2,4- und 2,5-Dichlorphenol unter methanogenen Bedingungen umgesetzt wurden [20].

Ehrlich et al. [21] untersuchten die *in situ* Bioremediation unter nitratreduzierenden Bedingungen eines mit Organonitrilen verunreinigten Grundwassers. Die Zone in der Nähe der Verunreinigungsquelle funktionierte als ein Anaerobfilter, in dem die organischen Substanzen zu Kohlendioxid oxidiert und Nitrat zu molekularem Stickstoff reduziert wurden. Der Vorteil von Nitrat als Elektronenakzeptor gegenüber Sauerstoff im Bioremediationsprozess ist seine höhere Löslichkeit, was zu einer höheren Effizienz im Abbauprozess führt [5]. Auch Nitrat im Grundwasser lässt sich relativ leicht zu molekularem Stickstoff reduzieren, wenn dem Grundwasser eine nicht toxische Kohlenstoffquelle für Nitratreduzenten zugeführt wird.

Bouwer und McCarty [22] haben in Bodensäulenexperimenten gezeigt, dass über 90% des zugeführten Chloroforms, Tetrachloromethans und 1,2-Dichloroethans in Konzentrationen von weniger als 100 ppb unter methanogenen Bedingungen zu Kohlendioxid umgewandelt werden konnten. Es ist also denkbar, Böden, die mit chlorierten Kohlenwasser-

stoffen kontaminiert sind, unter anaeroben Bedingungen zu sanieren. *Vogel und McCarty* [23] beobachteten, dass Tetrachloroethen unter methanogenen Bedingungen reaktiv dehalogeniert wurde. Als Produkte entstanden Trichloroethen, Dichloroethen, Vinylchlorid und Kohlendioxid. Die Biotransformation führt somit nicht immer zu Produkten, die weniger toxisch sind als das Edukt. Vinylchlorid, das aus der Transformation von Tetrachloroethen entsteht, ist toxisch und unter anaeroben Bedingungen persistent.

Die Umsetzung von xenobiotischen Substanzen ist weitgehend von den physikalischen, chemischen und biologischen Faktoren abhängig. Aus einem Grundwasser, das mit halogenierten aliphatischen Substanzen verunreinigt war, konnten Mikroorganismen isoliert werden, die unter sulfatreduzierenden Bedingungen Trichlorofluoromethan (CFC-11) zu Fluorodichloromethan (HCFC-21) dehalogenierten [24].

3. Kompostierung

Die Kompostierung ist ein aerobes Verfahren zum mikrobiellen Abbau von Abfällen und Reststoffen und eignet sich besonders zur Behandlung von schwer abbaubaren organischen Verbindungen (z.B. verholzte Reststoffe), während leicht abbaubare Stoffe in flüssiger Form mehrheitlich der Vergärung (anaerob) zugeführt werden [25].

Kompostieren erzeugt ein Produkt, das als Bodenverbesserer eingesetzt werden kann. Pathogene Mikroorganismen werden abgetötet und organische Stickstoff- und Phosphorverbindungen in anorganische Form überführt, die leichter durch die Pflanzen aufgenommen werden können [26].

Während der mesophilen Anlaufphase des Verrottungsprozesses erfolgt eine Erwärmung durch den Abbau von organischen Substanzen (vor allem Zuckern und Proteinen) durch eine Vielzahl von verschiedenen Mikroorganismen. Dann geht die mesophile in die thermophile Phase über, wo die organische Substanz mit hohen Abbauraten umgesetzt wird. In der thermophilen Phase erfolgt starkes Wachstum von thermophilen Bakterien und Aktinomyzeten. Dann erfolgt die Abkühlphase, in der die mesophilen Organismen die thermophilen wieder ablösen. Am Schluss folgt die Reifephase mit Nitrifikationsprozessen sowie die Besiedelung und Zerkleinerung des umgesetzten Materials mit Protozoen, Käfern, Nematoden und Würmern.

Die Diversität an Mikroorganismen während der thermophilen Phase ist klein [27]. Untersuchungen zeigen, dass in der Regel über 80% der Bakterienisolate zur Gattung *Bacillus* (z.B. *Bacillus stearothermophilus*) gehören. *Nakasaki et al.* [28] ermittelten während der thermophilen Phase eine Zunahme von thermophilen Bakterien von 10^6 auf über 10^9 und eine Zunahme von thermophilen Aktinomyzeten von 10^5 auf 10^8 Zellen pro Gramm Trockengewicht.

In der mesophilen Anlaufphase erfolgt auch ein erstes Maximum an Kohlendioxidfreisetzung, das zweite Maximum dann in der thermophilen Phase und ist auf die Aktivität von thermophilen Aktinomyzeten und Bakterien zurückzuführen. Thermophile Bakterien sind für die Umsetzung von nicht-zellulose Kohlenhydraten und Proteinen verantwortlich, während Aktinomyzeten (*Streptomyces spp.* und *Thermoactinomyces spp.*) den Abbau von schwer abbaubaren Naturstoffen wie Cellulose und Lignin besorgen [25][26]. Bakterien sind in allen Phasen der Kompostierung wichtig. Es wird geschätzt, dass sie 80–90% des Abbaus bei der Kompostierung bewirken [29]. Nach dem Abkühlen der Rotte unter 40° sind dann wieder Pilze anzutreffen [30]. Sie sind insbesondere am Abbau schwer abbaubarer Verbindungen wie dem Lignin beteiligt. Bei intensiver Belüftung sind die Schimmelpilze stärker an der Umsetzung der organischen Verbindungen beteiligt [31]. Der Temperaturrückgang, pH- und Feuchtigkeitssenkung nach dem Temperaturmaximum wirken sich günstig auf das Wachstum der Schimmelpilze und mesophilen Aktinomyzeten aus. Sie sind am Ende des Kompostierungsprozesses dominant [32]. Der Metabolismus der Aktinomyzeten ist essentiell für die Humifikation von organischen Substanzen und für die Produktion von aromatischen Verbindungen. Beim zuerst raschen aeroben Abbauprozess ist die Antibiotikabildung stark eingeschränkt, da die langsamwüchsigen Aktinomyzeten (z.B. *Streptomyces spp.*) sich in diesem Zeitraum nicht durchzusetzen vermögen [33]. Sie wachsen langsamer und erscheinen erst in der späteren Phase des Verrottungsprozesses, wenn weniger verwertbare Kohlenstoffe vorhanden sind [28]. Auch Ligninabbau ist während einer Umsetzungsperiode von 6–12 Wochen Gesamtdauer nicht zu erwarten [34][35].

Während des Rotteprozesses erfolgt eine Sukzession von verschiedenen Mikroorganismengruppen. Unsere Untersuchungen haben ergeben, dass sich während des Kompostierungsprozesses ver-

schiedene Bakterien- und Schimmelpilz-Populationen entfalten. So konnten wir während des Rotteprozesses aus einem Kompost mit einem hohen Anteil an Cellulosehaltigem Material (Baumwolle, Zeitungspapier) Schimmelpilze der Gattungen *Scedosporium*, *Scopulariopsis*, *Mucor*, *Penicillium*, *Aspergillus*, *Paecilomyces* und *Beauveria* als Leitorganismen nachweisen. Wurde die Cellulose durch proteinreiches Material (Schaf-Schurwolle) ersetzt, so resultierte nicht nur ein langsamerer Rotteverlauf, auch die Diversität an Mikroorganismen war geringer. Aus diesem Kompostmaterial konnten zu verschiedenen Phasen des Rotteverlaufs hauptsächlich Schimmelpilze der Gattung *Aspergillus* und *Penicillium* nachgewiesen werden [36].

Physikalische und chemische Faktoren wie Temperatur, Belüftungsrate, Feuchtigkeit, pH, C/N-Verhältnis als auch das Kompostmaterial selbst beeinflussen die Aktivität der Mikroorganismen während der Kompostierung. Die optimale Temperatur liegt im Bereich von 55–60° und sollte 60° nicht übersteigen [37][38]. Die mikrobielle Aktivität bzw. die Geschwindigkeit des Ablaufs der Umsetzungsprozesse korreliert mit der gefundenen Bakterienkeimzahl.

Pathogene Mikroorganismen werden abgetötet, wenn die Temperatur auf 55° steigt und für mindestens drei Tage anhält. Die optimale Feuchtigkeit liegt bei 50–60% und sollte 65% nicht übersteigen, ist aber von den eingesetzten Materialien abhängig. Das optimale C/N-Verhältnis liegt im Bereich von 25:1. Die Belüftung sorgt für Sauerstoffnachschub, hilft die Temperatur zu regulieren und entfernt überschüssige Feuchtigkeit. Pathogene Organismen werden auch bei mesophilen Umsetzungsprozessen (40° für 5 Tage) reduziert. Kalken, pH-Erhöhung auf pH 12 oder höher während mindestens 2 h führt ebenfalls zu einer Reduktion von 3–6 Zehnerpotenzen an pathogenen Mikroorganismen. Kalken führt aber nicht zu einer vollkommenen Abtötung dieser Lebewesen.

Die Abwesenheit der Phytotoxizität kann nicht als einziges Kriterium für einen guten Kompost angesehen werden. Das C/N-Verhältnis des Ausgangsmaterials beeinflusst die Abbaurate. Auch im reifen Kompost ist das C/N-Verhältnis wichtig, da bei zu hohem C/N-Verhältnis (>20) die Mikroorganismen, die für den weiteren Abbau verantwortlich sind, mit den Pflanzenwurzeln um den verbleibenden Stickstoff konkurrieren [32].

Die Kompostierung kann entweder in einem belüfteten Komposthaufen, als Mie-

tenkompostierung oder in einem geschlossenen System erfolgen. Beim belüfteten Komposthaufen muss die zu kompostierende Masse mit Strukturmaterial (Holzschnipseln, Laub, Rinde) gemischt werden um eine gute Belüftung zu ermöglichen [39][40]. Die Sauerstoffversorgung des aeroben Verrottungsprozesses wird durch Belüften während der 3-wöchigen Inkubationsperiode gewährleistet. Bei der Mietenkompostierung wird die Kompostmasse zu 1–2 m hohen Haufen aufgeschichtet. Die Luftzufuhr wird durch 2–3maliges Wenden der Mieten pro Woche gewährleistet. Der ganze Verrottungsprozess dauert 60 Tage. Das geschlossene System ermöglicht eine bessere Kontrolle der Temperatur und des Sauerstoffverbrauchs.

Mit Hilfe einer kontrollierten Kompostierung im Labormassstab hat *Hünnerkopf* [41] einige der bei einer Kompostierung wichtigen Parameter untersucht und gleichzeitig analytisch den Abbau verschiedener Pestizide durch Kompostieren nachgewiesen.

Bei der im *Abschn. 2.2* beschriebenen *on site* Bioremediation von ölkontaminierten Bodenproben handelt es sich ebenfalls um ein Kompostierungsverfahren. Neben mit Rohöl und Treibstoff versuchten Böden können auch andere schwer abbaubare organische Verbindungen durch dieses Verfahren umgesetzt werden. *Civilini* [42] beschreibt ein Kompostierungssystem zur Reinigung von teerölverseuchten Bodenproben mit Hilfe von adaptierten Kulturen unter Beimischung von festem Strukturmaterial (stabilisiertes Kompostmaterial) zur Vergrößerung der Porosität. Für die Rotte ist ein strukturstarke feuchtes Material am günstigsten, da der Luftbedarf gedeckt und ausreichend Wasser zur Verfügung gestellt werden kann (*Bidlingmaier* [40]). Die Menge an zusätzlichem Material ist so zu wählen, dass toxische Effekte der xenobiotischen Substanzen für die Mikroorganismen vermieden werden. Die Habitate verfügen über eine Vielfalt an verschiedenen Mikroorganismen-Populationen, was in vielen Fällen einen Abbau der xenobiotischen Verbindungen erlaubt.

Der Abbau von teeröhlhaltigem Material (0.2% Teeröl) wurde in einem Kompostierungsverfahren analysiert. Teeröl besteht aus einem Gemisch von schätzungsweise 150–200 verschiedenen organischen Verbindungen, davon *ca.* 85% polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH), 10% phenolische Substanzen und 5% heterocyclische Verbindungen. Das Abbauverhalten von 13 im Teeröl vorhandenen organischen Substanzen wurde in

einem Kompostierungsverfahren untersucht. Vier der 13 organischen Verbindungen wurden dabei zu über 99% abgebaut. Der Abbau von Biphenylen betrug bereits in den ersten fünf Tagen des Rotteprozesses 65% der Anfangskonzentration. Nach 15 Tagen lagen die Konzentrationen an Biphenylen unter der Detektionsgrenze. Naphthaline wurden in den ersten fünf Tagen zu 93% transformiert. Bei bestimmten Substanzen erfolgte die grösste Abbaurate zu Beginn der Verrottung. Bei anderen konnte erst nach Tagen eine Konzentrationsabnahme festgestellt werden.

In den vergangenen Jahren gelangten vermehrt 'bioabbaubare Kunststoffe' auf den Markt. Nach Deutscher Industrie Norm (DIN) ist ein Kunststoff biologisch abbaubar, wenn alle organischen Bestandteile einem vollständigen biologischen Abbau unterliegen. Sämtlicher Kohlenstoff muss in Kohlendioxid und Biomasse überführt werden [43][44]. Somit wird eine Beurteilung, ob ein Material abbaubar ist, erst möglich, wenn neben der Kohlendioxidproduktion auch der Biomassezuwachs durch den mikrobiellen Abbau bestimmt werden kann.

Als bioabbaubare Kunststoffe werden (modifizierte) natürliche und synthetische Polymere bezeichnet, die kunststoffähnliche Eigenschaften aufweisen und von einer Vielzahl von Mikroorganismen in einer biologisch aktiven Umgebung abgebaut werden können. Biologisch abbaubare Kunststoffe auf der Basis nachwachsender Rohstoffe sind vorwiegend Stärke- und Cellulose-derivate (Zellglas, Celluloseacetat), sowie Polyhydroxybutyratderivate (z.B. Biopol). Biologisch abbaubare Kunststoffe auf petrochemischer Basis sind aliphatische Polyester (z.B. Polycaprolacton, Polyethylensuccinat) und Polyvinylalkohol [44][45]. Das Vorhandensein von hydrolytisch spaltbaren oder oxidierbaren Gruppen in der Hauptkette des Polymers ist essentiell für einen biologischen Abbau von synthetischen Polymeren [46]. Polymere mit längeren sich wiederholenden Sequenzen sollten enzymatisch spaltbare Regionen enthalten, um einen mikrobiellen Abbau innerhalb eines vernünftigen Zeitraums zu gewährleisten. Aliphatische Polyester werden relativ leicht umgesetzt. Polyamidester mit tieferen Schmelzpunkten werden schneller abgebaut als jene mit höheren Schmelzpunkten. Copolyester von 3-Hydroxybutyrat und 3-Hydroxyvalerat werden unter aeroben Bedingungen innerhalb von 28 Tagen zu 88% abgebaut [47]. *Budwill et al.* [48] haben gezeigt, dass sich der Abbau von Polymeren aus natürlichen Rohstoff-

fen nicht nur auf den aeroben Abbau beschränken muss. Ein Inokulum aus anaerobem Klärschlamm setzt unter methanogenen Bedingungen innerhalb von 16 Tagen 83–96% des Substratkohlenstoffs von Poly(3-hydroxybutyrat) bzw. dem Copolymer Poly(3-hydroxybutyrat-co-3-hydroxyvalerat) zu Methan und Kohlendioxid um. Versuche in unserem Labor haben gezeigt, dass beispielsweise stärkehaltige Polyethylen-Folien nach den heute diskutierten Definitionen nicht biologisch abbaubar sind. Diese Folien zeigten innerhalb der ersten Wochen des Rotteprozesses eine Gewichtsabnahme, die auf den Abbau der Stärke im Polymer zurückzuführen war. War die Stärke einmal abgebaut, konnte keine weitere Gewichtsabnahme mehr beobachtet werden. Ähnliche Ergebnisse wurden auch von Krupp und Jewell [49] beschrieben.

Andererseits sind Produkte auf Cellulose- und Holzbasis, die nicht allzustark modifiziert wurden, wie beispielsweise Produkte aus Holzschliff, innerhalb von 2–6 Monaten abbaubar. Bei diesen Produkten hatten die Dicke des Materials sowie die verwendeten Zusätze entscheidenden Einfluss auf die Abbauraten. Wir konnten auch zeigen, dass Produkte aus natürlichen Polymeren nach chemischen Modifikationen nicht mehr leicht biologisch abbaubar waren. Wird beispielsweise Latex als Naturprodukt durch chemische Verfahren zu Kautschuk polymerisiert, so zeigt sich dieses Polymer als recht resistent; ein vollständiger Abbau innerhalb einer Vegetationsperiode war nicht zu erreichen.

4. Anaerobe Fermentation

Leicht abbaubare Abfälle sind für den Abbau in einem anaeroben Fermentationsprozess geeignet. Die Vergärung von organischen Substanzen hat ferner den Vorteil, dass weniger Biomasse als bei einem aeroben Abbauprozess entsteht, und dass Energie in Form von Biogas (Methan) gewonnen werden kann [50]. Anaerobe Prozesse wurden in der Vergangenheit vor allem zur Reinigung von Abwässern verwendet. Heute besteht ein zunehmendes Interesse, anaerobe Fermentation zur Detoxifikation von industriellen Abwässern einzusetzen. Die anaerobe Fermentation behilft sich dabei einer Serie von mikrobiologischen Prozessen, komplexe hochmolekulare organische Komponenten zu Methan und Kohlendioxid umzusetzen.

Zur Aufbereitung von industriellen Abwässern, die zum Teil grössere Men-

gen an festen Partikeln enthalten, werden bevorzugt ein- bzw. zweistufige Fermentationsprozesse eingesetzt. Beim Einstufenreaktor laufen die Hydrolyse der Biopolymere (Cellulose, Hemicellulose, Proteine und Lipide) und die Vergärung der entstandenen Oligo- und Monomeren zu organischen Säuren und die Methanogenese gleichzeitig in einem einzigen Reaktor ab. Ein zweistufiger Prozess berücksichtigt, dass die Hydrolyse bzw. Versäuerung schneller abläuft als die nachfolgende Acetat- und Methanbildung. Dadurch wird eine Produkthemmung durch Übersäuerung durch die rasche Bildung kurzkettiger Fettsäuren wie beispielsweise Acetat vermieden [51].

Im anaeroben Abbauprozess sind vier verschiedene Bakteriengruppen involviert [52][53]. Die erste Gruppe (hydrolytisch aktive Bakterien) transformiert komplexe organische Moleküle (Proteine, Cellulose, Lignin, Lipide) in lösliche Monomere wie Aminosäuren, Glucose, Fettsäuren und Glycerin. Die Hydrolyse der komplexen Moleküle wird durch extracelluläre Enzyme wie Cellulasen, Proteasen und Lipasen bewerkstelligt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Feststoffvergärung (Methanfreisetzung) ist die zuerst notwendige Hydrolyse von Cellulose und der Ligninabbau [51][54].

Die entstandenen Monomeren werden von der zweiten Bakteriengruppe, den fermentativ säurebildenden Bakterien (z.B. *Clostridium spp.*) weiter umgesetzt. Diese Gruppe fermentiert Zucker, Aminosäuren und Fettsäuren zu organischen Säuren (Acetat, Propionat, Formiat, Lactat, Butyrat oder Succinat), Alkohole und Ketone (Ethanol, Methanol, Glycerin, Aceton) zu Acetat, Kohlendioxid und Wasserstoff. Die gebildeten Produkte sind sowohl abhängig von den Bakterientypen als auch von den physikalischen Wachstumsparametern. Diese beiden ersten Prozesse erfolgen durch Mikroorganismen, die in einem grösseren Temperaturbereich Aktivität zeigen und über ein grösseres Substratspektrum verfügen [55]. Die Verweilzeit in der ersten Stufe beträgt bei einem zweistufigen Fermentationsprozess je nach Substrat und Temperatur 3 bis 5 Tage. Das angesäuerte Substrat wird dann der zweiten Stufe, dem Biogasreaktor, zugeführt.

Die dritte Bakteriengruppe, die acetogenen Bakterien wie *Syntrobacter wolini* und *Syntrophomonas wolfei* setzen Fettsäuren und Alkohole zu Acetat, Wasserstoff und Kohlendioxid um. Die Umsetzung der Fettsäuren und Alkohole durch diese Bakteriengruppe erfolgt nur in Gegenwart von geringen Wasserstoffkonzen-

trationen. Es besteht somit eine enge symbiontische Beziehung zu den wasserstoffverbrauchenden Methanbakterien.

Die Methanogenen bilden die vierte Bakteriengruppe im anaeroben Fermentationsprozess. Die wasserstoffverwertenden Methanbakterien sind für die niedrigen Wasserstoffpartialdrucke verantwortlich, welche für die Fermentation der flüchtigen Fettsäuren und Alkohole zu Acetat notwendig sind. Etwa ein Drittel der gesamten Methanproduktion stammt aus Wasserstoff. Die anderen zwei Drittel des produzierten Methans stammen aus Acetat durch acetotrophe Methanbakterien (*Methanosarcina spp.* und *Methanotrix spp.*) [56]. Die erzielten Umsetzungsraten betragen 85–90%, was normalerweise nach 8–12 Tagen in der methanogenen Stufe erreicht wird.

Die mikrobielle Aktivität in einem Anaerobfermenter wird normalerweise durch die Messung der Umsetzungsrate von flüchtigen Fettsäuren zu Methan ermittelt. Lipidzusammensetzungen werden benutzt, um mikrobielle Gemeinschaften zu charakterisieren, die Biomasse zu bestimmen und den metabolischen Status im Fermenter zu ermitteln. Die anaerobe Fermentation wird durch Temperatur, Retentionszeit, pH und chemische Zusammensetzung des Abwassers beeinflusst. Mesophile Reaktoren arbeiten beispielsweise in einem Temperaturbereich von 25–40° (Optimum bei ca. 33°). Thermophile Abbauprozesse laufen bei Temperaturen von 55–65° ab. Dies erlaubt höhere Beschickungsraten und fördert das Abtöten von pathogenen Mikroorganismen. Die Retentionszeiten von mesophil und thermophil betriebenen Reaktoren liegen bei etwa 15–35 Tagen. Thermophile Verfahren erlauben eine kürzere Verweildauer im Reaktor und führen zu einer höheren Gasfreisetzung, wobei das Gas jedoch einen geringeren Methangehalt aufweist.

Es wird empfohlen, die anaerobe Fermentation in einem Zweistufenprozess zu betreiben. Dieser zeichnet sich durch eine erhöhte Stabilität und erhöhte Resistenz gegenüber toxischen Stoffen aus. Im Laufe des zweistufigen Fermentationsprozesses erfolgt eine weitgehende Abtötung pathogener Keime. Da die Fermentation im mesophilen Bereich (ca. 33°) bzw. thermophilen Bereich (ca. 55°) abläuft, kann die Temperatur nicht zum Absterben der Krankheitserreger führen. Es müssen andere Milieubedingungen für das Absterben der Krankheitserreger verantwortlich sein [55]. Eine vollständige Hygienisierung wird im allgemeinen in einer Nachrotte bei einer Erwärmung über 70° während zwei Wochen erreicht.

Industrielle Abwässer mit vorwiegend flüchtigen Fettsäuren und anderen gelösten oder feinstofflichen Stoffen (weitgehend feststofffrei) lassen sich in sogenannten Hochleistungs-Anaerob-Reaktoren (Festbetten, Wirbelschichten oder granulartartigen Schlammbetten) mit hoher Biomassekonzentration abbauen [57]. Der Schlamm-Reaktor beispielsweise besitzt in der unteren Reaktorzone ein mikrobiell aktives Schlammbett, darüber die flüssige Phase und im oberen Reaktorteil den Gasabscheider. Das Prozesswasser wird von unten durch die Schlammphase gepresst und durchströmt dann den Reaktor. Durch die Bildung von mikrobiellen Aggregaten bildet sich ein granulierter Schlamm mit spezifischer Aktivität. Elektronenmikroskopische Untersuchungen zeigen, dass die mikrobiellen Granulate verschiedene Bakterientypen beherbergen. Im Granulatinnern findet man methanogene Bakterien (*Methanotrix spp.*). Die Mittelschicht beherbergt stäbchenförmige, wasserstoffproduzierende Organismen und auf der Aussenseite der Schlammgranulate sind die verschiedensten Bakterientypen, wie Fermentierer und wasserstoffproduzierende Bakterien anzutreffen. Die Zusammensetzung ist jeweils abhängig vom Abwasser, den Fermentationsbedingungen, der Temperatur, dem pH etc. [58].

Abwässer mit gelösten Verunreinigungen lassen sich auch in einem Anaerobfilter aufbereiten. Die anaeroben Bakterien haften an einer Filtermatrix (Sand, Kieselsteinchen, Tonpartikel oder inerte Polymere) und bauen die gelösten Stoffe im durchströmenden Abwasser ab. Im Flüssigbettreaktor sind die mit Bakterien bewachsenen Partikel so fein, dass sie vom aufsteigenden Prozesswasser in der Schwere gehalten werden. Die große Oberfläche der feinen Partikel ermöglicht den optimalen Kontakt mit dem kontaminierten Prozesswasser, was zu hohen Abbauleistungen führt. Da das Wasser den Reaktor mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten durchfließt, muss das Wasser mehrmals durch den Reaktor gepumpt werden, um genügend hohe Verweilzeiten zu erreichen.

Die anaerobe Fermentation ist sehr anfällig auf toxische Stoffe (Sauerstoff, Ammonium, chlorierte Kohlenwasserstoffe), die den Abbauprozess stören. Chlorierte Kohlenwasserstoffe wirken auf Methanogene wesentlich toxischer als auf Eubakterien. Auch nicht chlorierte Benzolderivate unterbinden die Methanbildung. Schwermetalle und Sulfid führen zu einer starken Hemmung der gesamten methanogenen Fermentation.

Chlorophenole können sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen abgebaut werden. Unter methanogenen Bedingungen können chlorierte aromatische Verbindungen zu Methan und Kohlendioxid mineralisiert werden [59]. Der erste Abbauschritt beinhaltet eine reduktive Dechlorierung zu aromatischen Kohlenwasserstoffen. In adaptierten Schlämmen wurden 2-Chlorophenol, 4-Chlorophenol und 2,4-Dichlorophenol zu über 90% zu Methan und Kohlendioxid mineralisiert [60]. Auch Pentachlorophenol (PCP) wird unter anaeroben Bedingungen zu 3,5-Dichlorophenol und anderen Chlorophenolen umgewandelt. Experimente mit radioaktiv markierten Verbindungen zeigen, dass mehr als die Hälfte zu Methan und Kohlendioxid mineralisiert wird [61].

Einige Chlorkohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Perchloroethen, werden nur anaerob abgebaut [8]. Solche Stoffe lassen sich in einer mehrstufigen Prozessführung mit einer Kombination von anaeroben und aeroben Verfahrensschritten umsetzen. Die nur anaerob abbaubaren Verbindungen werden in einem Biowäscher ausgewaschen, der Wasserreinigungsanlage zugeführt und dort in nacheinander durchflossenen anaeroben und aeroben Fermentern vollständig abgebaut.

5. Dekontamination und Rückgewinnung von Stoffen durch biologische Prozessverfahren

Mikrobielle Prozesse werden heute eingesetzt, um organische Substanzen zu veredeln. So werden organische Säuren, Lösungsmittel, Öle, Fette, Vitamine, Enzyme etc. mit Hilfe von mikrobiellen Fermentationsprozessen hergestellt. Heute könnten durch wenig energieverbrauchende, anaerobe Prozesse billige Biopolymere wie Cellulose, Hemicellulose und Stärke zu Ethanol fermentiert werden [62].

Walpot [63] und Scott et al. [64] beschrieben eine anaerobe Umsetzung von Altpapier zu Ethanol. In einer ersten Abbaustufe wurde die im Altpapier vorhandene Cellulose und Hemicellulose durch Cellulasen zu Cellobiose und weiter zu Glucose hydrolysiert. Da die freigesetzte Glucose die weitere Umsetzung von Cellulose hemmte, wurde die Glucose durch ein semipermeables Membransystem laufend aus dem Reaktor entfernt. So konnte eine nahezu vollständige Umsetzung der Cellulose innerhalb von 24 h erreicht werden. Innerhalb der ersten 6 h konnten bereits 75% der Cellulose umgesetzt werden.

Ein Teil der freigesetzten Glucose wurde für die Produktion von Cellulasen verwendet. Die Produktion dieser Enzyme erfolgte in einem separaten Reaktor mit spezieller Mikroflora. Die verbleibende Glucose wurde in einem anaeroben Prozess zu Ethanol und Kohlendioxid umgesetzt.

Ethanol liesse sich nicht nur aus Altpapier, sondern auch aus Holzabfällen gewinnen. Die Verwertung von Holzabfällen benötigt noch weitere Aufbereitungsprozesse zur Gewinnung der Glucose. Obwohl die Technologie für die Ethanolproduktion aus Papier- und Holzabfällen vorhanden ist, hat dieses Verfahren bis heute keine industrielle Bedeutung erlangt. Die biologischen Verfahren zur Ethanolgewinnung aus organischen Abfällen sind heute teurer als die chemische Ethanolproduktion aus Erdöl.

Neben der Verwertung von Cellulosematerialien können auch andere Abfälle dank mikrobiellen Umsetzungsprozessen aufbereitet und Rohstoffe zurückgewonnen werden. Abfallschwefelsäure wurde beispielsweise in einem Festbettreaktor durch sulfatreduzierende Bakterien zu Sulfid reduziert. Als Kohlenstoffquelle diente den Mikroorganismen in der Regel Acetat. Das gebildete Sulfid und Kohlendioxid wurde kontinuierlich durch Ausblasen (air stripping) aus dem System entfernt. Pro Liter Bioreaktorvolumen konnten pro Tag bis zu 65 g Sulfat gewonnen werden. 95% der ursprünglichen Schwefelsäurekonzentration liess sich durch diesen anaeroben Prozess aus dem Abwasser entfernen [65].

Maree et al. [66] beschrieben ein ähnliches Verfahren zur Reinigung von Abwässern, die neben einem hohen Anteil an Calciumsulfat auch hohe Konzentrationen an Schwermetallen aufwiesen. In einem anaerob betriebenen Festbettreaktor wurde wiederum durch sulfatreduzierende Bakterien Sulfid freigesetzt. Als Kohlenstoffquelle diente den Mikroorganismen Melasse (Zuckersirup). Die im Abwasser vorhandenen Schwermetalle wurden durch das gebildete Sulfid ausgefällt. Das überschüssige Sulfid wurde durch 'air stripping' ausgeblasen. Das Prozesswasser war nach dem Durchfließen des Reaktors frei von Schwermetallen. Über 90% des ursprünglichen Sulfats konnten biologisch entfernt werden.

Der Einsatz von Mikroorganismen in der Metallgewinnung ist schon seit längerem bekannt und hat industrielle Bedeutung erlangt. *Thiobacillen spp.* sind unter anderem an der Kupferförderung beteiligt. Es wird geschätzt, dass 20–25% des geförderten Kupfers in den USA

durch mikrobielle Prozesse gewonnen wird [67].

Auf ähnliche Weise erfolgt die Rückgewinnung von Metallen aus nicht-sulfidhaltigen industriellen Abfällen (Schlacken, Schlamm aus galvanischen Prozessen, Filterstaub und Flugasche) [68]. Metalle wie Kupfer, Chrom, Zink und Vanadium konnten mit Hilfe von *Thiobacillus thiooxidans* (produziert Schwefelsäure) vollständig aus diesen Abfallstoffen extrahiert werden. Die Effizienz der bakteriellen Metallsolubilisierung war abhängig von der Beschickungsrate und vom Abfallmaterial. Eine stufenweise Erhöhung der Pumprate förderte das Wachstum der Mikroorganismen und deren Aktivität. Im Ausflusswasser des Reaktors konnten Metallkonzentrationen von 6.6 g Kupfer, 6.3 g Vanadium, 24.4 g Zink resp. 21 g Chrom pro Liter gemessen werden.

Burgstaller *et al.* [69] beschrieben ein ähnliches Verfahren zur Rückgewinnung von Zink aus Filterstäuben. In einem Bioreaktor wurde durch *Penicillium simplicissimum* Citrat produziert, das zur Solubilisierung von Zinkoxid eingesetzt wurde. Das Fehlen von billigen Substraten für die Citratproduktion hat bis zum heutigen Zeitpunkt verhindert, dass dieses Verfahren industrielle Bedeutung erlangt hat.

Auf gleiche Weise konnte Aluminium aus roter Schlacke, einem Abfallprodukt der alkalischen Aluminiumextraktion aus Bauxit, freigesetzt werden [70]. Mikrobiell produzierte Säuren (Schwefelsäure, Citrat, Oxalat) wurden zum Auslaugen von Aluminium aus roter Schlacke eingesetzt.

In metallverarbeitenden Prozessen fallen grobe und feine Abfallstoffe mit zum Teil hohen Mineralölgehalten an. Wie schon bei den Bioremediationsprozessen von ölkontaminierten Böden beschrieben, ist bakterielles Wachstum auf ölhaltigen Proben möglich. Es ist daher naheliegend, ölhaltige Metallschlämme mit Hilfe von kohlenwasserstoffabbauenden Bakterien zu säubern. Sprenger und Janzen [71] berichteten von Abbauversuchen mit ölhaltigen Metallspänen in denen innerhalb von 13–25 Tagen 68–79% des Öls mikrobiell abgebaut wurde. Dank der verbleibenden Restkonzentration von weniger als 5 g Öl pro kg Feststoff liess sich das Metall erneut verhüten und wiederverwerten. Durch Optimierung könnte die Abbaurate und die Eliminationsrate noch gesteigert werden. Ähnlich wie schon beim Kompostierungsprozess erwähnt, wurde auch der Abbau dieser ölhaltigen Schlämme durch eine Sukzession verschiedener Bakterien vollzogen. Am Abbau der ölhaltigen Substanzen waren mindestens vier verschie-

dene Typen beteiligt. Der erste Stamm erreichte bereits in der ersten Abbauphase die grösste Populationsdichte. Zwei weitere Stämme zeigten ebenfalls eine Zunahme der Zellzahl in der ersten Abbauphase, wobei einer erst nach 18 Tagen die grösste Populationsdichte erreichte. Der Endabbau der ölhaltigen Metallspäne wurde schliesslich von einem vierten Bakterienstamm besorgt, der erst nach 18 Tagen in höherer Zellzahl vertreten war.

6. Zusammenfassung

Für die mikrobielle Wiederaufbereitung von verseuchten Böden und Abwässern sowie der Umsetzung von organischen Abfällen werden heute verschiedene Prozessverfahren eingesetzt. Im Rahmen dieser Publikation werden die drei Methoden Bioremediation, Kompostierung und anaerobe Fermentation beschrieben.

Die *Bioremediation* fördert die im Boden vorhandenen adaptierten Mikroorganismen, um xenobiotische Substanzen umzusetzen. Physikalische Faktoren wie pH, Temperatur, Gehalt an Phosphat und gebundenem Stickstoff, Redoxpotential, Verfügbarkeit von Elektronen und Spurenelementen sowie das Vorhandensein von toxischen Stoffen wie Schwermetallen und die Konzentration an organischen Verunreinigungen beeinflussen die Abbaurate einer xenobiotischen Substanz. Geologische Formationen des kontaminierten Gebietes werden die mikrobielle Aktivität bestimmen und den Nachschub von Nährstoffen beeinflussen. Die meisten kontaminierten Habitate werden einen höheren Sauerstoffverbrauch aufweisen als unter natürlichen Umständen nachgeliefert werden kann. Es ist deshalb notwendig, die mikrobielle Aktivität durch Sauerstoffeintrag zu optimieren. Die Bioremediationsrate einer Substanz ist abhängig von deren Konzentration.

Die Bioremediation ist eine vielversprechende Technik zur Dekontamination oder mindestens zur Teildekontamination von verseuchten Habitaten. Die *in situ* Bioremediation sollte überall dort möglich sein, wo die physikalischen Parameter der Bodenschichten eine Permeation des Grundwassers ermöglichen, sodass die vorhandene Mikroflora mit Sauerstoff und Nährstoffen stimuliert werden kann.

Die *Kompostierung* ist ein aerobes Behandlungsverfahren von Abfällen oder Reststoffen und eignet sich vor allem zum Abbau von schwer abbaubaren organischen Verbindungen. Die Verrottung des organischen Materials durchläuft verschie-

dene Prozessphasen. In der Anlaufphase erfolgt die Erwärmung des Rottematerials durch die schnelle Umsetzung von leicht abbaubaren Substanzen durch eine Vielzahl verschiedener mesophiler Mikroorganismen. In der thermophilen Phase werden organische Substanzen mit hohen Abbauraten durch thermophile Bakterien und Aktinomyceten umgesetzt. In der darauf folgenden Abkühlphase erfolgt dann der Abbau von schwerer abbaubaren Verbindungen wie Lignin durch mesophile Bakterien, Schimmelpilze und Aktinomyceten. Später folgt noch eine Reifephase mit Nitrifikationsprozessen sowie der Besiedlung des umgesetzten Materials mit Protozoen, Käfern, Nematoden und Würmern.

Die Aktivität der Mikroorganismen ist abhängig von physikalischen und chemischen Faktoren wie Temperatur, Belüftungsrate, Feuchtigkeit, pH, C/N-Verhältnis und vom Kompostmaterial selbst. Unter optimalen Prozessbedingungen kann der gesamte Rotteverlauf von leicht abbaubaren Verbindungen innerhalb von 6–12 Wochen abgeschlossen sein.

Die *anaeroben Fermentationsprozesse* werden sowohl zur Reinigung als auch zur Detoxifikation von industriellen Abwässern eingesetzt. Auch beim anaeroben Abbauprozess werden während der Umsetzung des organischen Materials mehrere Phasen durchlaufen. In einer ersten Phase werden Biopolymere hydrolytisch zu Oligo- und Monomeren gespalten. Die gebildeten Produkte werden dann zu organischen Säuren, Kohlendioxid und Wasserstoff abgebaut. In einer dritten Stufe werden organische Säuren und Alkohole zu Acetat abgebaut. Acetotrophe Methanbakterien setzen das gebildete Acetat zu Methan und Kohlendioxid um. Wasserstoffverwertende Methanogene produzieren aus Wasserstoff und Kohlendioxid ebenfalls Methan.

Die anaerobe Fermentation wird beeinflusst durch Temperatur, pH und chemische Zusammensetzung des Abwassers. Der gesamte Umsetzungsprozess dauert je nach Prozessführung und Materialzusammensetzung etwa 2–5 Wochen.

Dank der angewandten Grundlagenforschung über den biologischen Abbau und der technischen Entwicklung wird man künftig die biologischen Abbauleistungen vermehrt nutzen können, um auch die resistenteren Substanzgruppen in kontaminierten Böden und Abwässern mikrobiell umzusetzen.

Eingegangen am 6. März 1995

- [1] L. Fernandez, *J. Environ. Health* **1989**, *51*, 262.
- [2] C.H. Vervalin, *Hydrocarbonprocessing* **1989**, *68*, 50.
- [3] D.G. Capone, J.E. Bauer, in 'Environmental Microbiology', Ed. R. Mitchell, Wiley-Liss Inc., New York, 1992, S. 191.
- [4] J.G. Müller, P.J. Chapman, P.H. Pritchard, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 1197.
- [5] J.M. Thomas, C.H. Ward, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, *23*, 760.
- [6] M.J. Barnhart, J.M. Myers, *Pollution Engineering* **1989**, *21*, 110.
- [7] M.J. Barnhart, J.M. Myers, *Water Pollution Control* **1990**, *128*, 5.
- [8] V. Schulz-Berendt, *Spektrum der Wissenschaft* **1993**, Oktober, 93.
- [9] J.T. Dibble, R. Bartha, *Appl. Environ. Microbiol.* **1979**, *37*, 729.
- [10] X. Wang, X. Yu, R. Bartha, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, *24*, 1086.
- [11] J.T. Wilson, J.F. McNabb, J.W. Cochran, T.H. Wang, M.B. Tomson, P.B. Bedient, *Environ. Chem.* **1985**, *4*, 721.
- [12] M.D. Lee, J.M. Thomas, R.C. Borden, P.B. Bedient, J.T. Wilson, C.H. Ward, *CRC Crit. Rev. Environ. Control* **1988**, *18*, 29.
- [13] R.L. Crawford, W.W. Mohn, *Enzyme Microb. Technol.* **1985**, *7*, 617.
- [14] R.U. Edgehill, R.K. Finn, *Appl. Environ. Microbiol.* **1983**, *45*, 1122.
- [15] M.E. Lindstrom, A.E. Wopat, D.N. Nunn, A.E. Toukdarian, in 'Basic Life Science: Genetic Control of Environmental Pollutants', Eds. G.S. Omenn and A. Hollaender, Plenum Press, New York, 1984, Vol. 28, S. 151.
- [16] E.J. Bouwer, in 'Environmental Microbiology', Ed. R. Mitchell, Wiley-Liss Inc., New York, 1992, S. 287.
- [17] M.M. Fogel, A.R. Taddeo, S. Fogel, *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, *51*, 720.
- [18] H. Uchiyama, T. Nakajima, O. Yagi, T. Nakahara, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 3067.
- [19] F. Picardal, R.G. Arnold, B.B. Huey, *Appl. Environ. Microbiol.* **1995**, *61*, 8.
- [20] J.M. Sufliata, L. Liang, A. Saxena, *J. Industrial Microbiol.* **1989**, *4*, 255.
- [21] G.G. Ehrlich, E.M. Godsy, C.A. Pascale, J. Vecchioli, *Ground Water* **1979**, *17*, 562.
- [22] E.J. Bouwer, P.L. McCarty, *Appl. Environ. Microbiol.* **1983**, *45*, 1286.
- [23] T.M. Vogel, P.L. McCarty, *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *49*, 1080.
- [24] D.N. Sonier, N.L. Duran, G.B. Smith, *Appl. Environ. Microbiol.* **1994**, *60*, 4567.
- [25] U. Krogmann, *Abfallwirtschaft* **1994**, *4*, 13.
- [26] C. Polprasert, 'Organic Wastes Recycling', Wiley, Chichester, 1989.
- [27] M.S. Finstein, J. Cirello, D.J. Suler, M.L. Morris, P.F. Strom, *J. Water Pollut. Control Fed.* **1980**, *52*, 2675.
- [28] K. Nakasaki, M. Sasaki, M. Shoda, H. Kubota, *Appl. Environ. Microbiol.* **1985**, *49*, 37.
- [29] C.G. Golueke, 'Biological Reclamation of Solid Waste', Rodale Press, Emmaus, Pennsylvania, 1977.
- [30] H. Glathe, E. Küster, G. Niese, A. von Klopotek, *Müll und Abfall* **1985**, *2*, 1.
- [31] B.S. Schwab, C.J. Ritchie, D.J. Kain, G.C. Dobrin, L.W. King, A.C. Palmisano, *Waste Managem. Res.* **1994**, *12*, 289.
- [32] M. de Bertoldi, G. Vallini, A. Pera, *Waste Managem. Res.* **1983**, *1*, 157.
- [33] A. Wawra, *Deutscher Gartenbau* **1990**, *32*, 2038.
- [34] M. Kern, *Abfallwirtschaft* **1991**, *6*, 235.
- [35] P.A. Scherer, in 'Kompostierung von Bioabfällen', Akademischer Verlag, München, 1993, S. 27.
- [36] A. Neff, Unveröffentlichte Diplomarbeit, ETH, Abteilung Naturwissenschaften, Zürich, 1994.
- [37] V.L. McKinley, J.R. Vestal, *Appl. Environ. Microbiol.* **1984**, *47*, 933.
- [38] A.M. Fogarty, O.H. Tuovinen, *Microbiol. Rev.* **1991**, *55*, 225.
- [39] N. Goldstein, *Biocycle* **1988**, *29*, 29.
- [40] W. Bidlingmaier, *Müll und Abfall* **1992**, *4*, 1.
- [41] O.J. Hünnerkopf, 'Über eine standardisierte Testmethode zur Bestimmung der Mobilität und Bioabbaubarkeit organischer Umweltchemikalien bei der Abfallkompostierung', Dissertation Technische Universität München bei Weihenstephan, 1980.
- [42] M. Civilini, *Microbiol. Europe* **1994**, *2*, 16.
- [43] P. Püchner, *Abfallwirtschaft* **1994**, *11*, 35.
- [44] A. Starnecher, M. Menner, B. Spitzer, T. Luck, *Entsorgungspraxis* **1994**, *9*, 24.
- [45] J. Augusta, R.-J. Müller, H. Widdecke, *Chem. Eng. Technol.* **1992**, *1*, 67.
- [46] S.J. Huang, in 'Workshop on Polymers from Renewable Resources and Their Degradation', Eds. A.-C. Albertsson and S.J. Huang, International Symposium 10-11th of November 1994, Stockholm.
- [47] Y. Yakabe, E. Mori, T. Hara, K. Nohara, *Chemosphere* **1992**, *25*, 835.
- [48] K. Budwill, P.M. Fedorak, W.J. Page, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 1398.
- [49] L.R. Krupp, W.J. Jewell, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 193.
- [50] A. Wellinger, W. Edelmann, *Abfall-Spektrum* **1994**, *2*, 29.
- [51] ATV-Fachausschuss 7.5, in 'Abwässern', *Korrespondenz Abwasser* **1994**, *41*, 101.
- [52] D.B. Archer, B.H. Kirsop, in 'Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology', Ed. A. Wheatly, Elsevier Applied Science, London, 1991, S. 43.
- [53] D. Barnes, P.A. Fitzgerald, in 'Environmental Biotechnology', Eds. C.F. Forster and D.A.J. Wase, Ellis Horwood, Chichester, 1987, S. 57.
- [54] W.S. Adney, C.J. Rivard, M. Shiang, M.E. Himel, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1991**, *30*, 165.
- [55] G. Buschner, L. Klinkmüller, W. Stumpf, *Abfallwirtschaft* **1994**, *5*, 48.
- [56] G. Bitton, in 'Wastewater Microbiology', Wiley-Liss Inc., New York, 1994, S. 229.
- [57] D. Lenkeit, W. Pfeiffer, *Abfallwirtschaft* **1994**, *11*, 21.
- [58] J.T.C. Grotenhuis, M. Smit, S.M. Plugge, X. Yuansheng, A.A.M. van Lammeren, A.J.M. Stams, A.J.B. Zehnder, *Appl. Environ. Microbiol.* **1991**, *57*, 1942.
- [59] D.K. Nicholson, S.L. Woods, J.D. Istok, D.C. Peek, *Appl. Environ. Microbiol.* **1992**, *58*, 2280.
- [60] S.A. Boyd, D.R. Shelton, *Appl. Environ. Microbiol.* **1983**, *47*, 50.
- [61] M.D. Mikesell, S.A. Boyd, *Appl. Environ. Microbiol.* **1986**, *52*, 861.
- [62] J.G. Zeikus, *Enzyme Microb. Technol.* **1979**, *1*, 243.
- [63] J.I. Walpot, *Conservation Recycling* **1985**, *9*, 127.
- [64] C.D. Scott, B.H. Davison, T.C. Scott, J. Woodward, C. Dees, D.S. Rothrock, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45/46*, 641.
- [65] G. Stucki, K.W. Hanselmann, R.A. Hürzeler, *Biotechnol. Bioeng.* **1993**, *41*, 303.
- [66] J.P. Maree, A. Gerber, W.F. Strydom, *Water S A (Pretoria)* **1986**, *12*, 139.
- [67] F.E.W. Eckhardt, in 'The Chemistry of Weathering', Ed. J.I. Drever, D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 1985, S. 161.
- [68] K. Bosecker, *Acta Biotechnol.* **1987**, *7*, 487.
- [69] W. Burgstaller, H. Strasser, H. Woecking, F. Schinner, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 340.
- [70] P. Vachon, R.D. Tyagl, J.C. Auclair, K.J. Wilkinson, *Environ. Sci. Technol.* **1994**, *28*, 26.
- [71] B. Sprenger, S. Janzen, *Bioforum* **1994**, *17*, 405.