

Abschlußbericht zur Untersuchung von Ablagerungen aus Deponiesickerwasser

1. Zielsetzung

Untersuchung verschiedener Ablagerungen aus Deponiesickerwässern im Hinblick auf einen möglichen biologischen Ursprung (Biofilm).

2. Analysenübersicht

Untersucht wurden Deponiesickerwasserproben aus drei Deponien der Klasse II. Dabei handelte es sich um die Deponien Bengelbruck, Sanshecken und Hüfingen. Alle Deponien besitzen bisher nur eine temporäre Oberflächenabdichtung. Bei den abgelagerten Abfällen handelt es sich um die bis 2005 üblichen (unbehandelten) Abfallarten von kommunaler und gewerblicher Herkunft (u. a. Hausmüll, Sperrmüll, Klärschlamm, Baustellenabfälle).

Die Proben P1 (Bengelbruck), P2 (Hüfingen) und P3 (Sansenhecken) wurden bis zur Analyse bei +4°C gelagert. Alle drei Proben (siehe Abb. 1) sind von dunkelbrauner Farbe und muffigem Geruch. In den Proben P1 und P3 befindet sich zusätzlich ein schwammartiger Feststoff, welcher der Anlass der vorliegenden Untersuchungen war (Abb. 2 und Abb. 3).

Zur Analyse der festen Probenbestandteile wurden zunächst definierte Mengen an festem Probenmaterial entnommen, gefriergetrocknet und 5 Tage im Exsikkator getrocknet. Aus dem Massenverlust wurde der Wasseranteil berechnet. Aus diesem getrockneten Probenmaterial wurden mikroskopische Aufnahmen (ESEM) angefertigt. Danach wurden die Proben fein gemörsert und weitere Parameter wie Glührückstand, Löslichkeitsverhalten, Elementaranalyse, Röntgenfluoreszenzanalyse und IR-Messungen durchgeführt.

Mikrobiologische Untersuchungen, wie z.B. die DNA-spezifische Fluoreszenz-Färbung wurden direkt, ohne weitere Vorbehandlung an dem frischen Probenmaterial durchgeführt.

In der flüssigen Phase der Sickerwasserproben wurden die Standardparameter pH-Wert und Leitfähigkeit gemessen, sowie der DOC- und TOC-Gehalt ermittelt. Zudem wurden die wichtigsten Anionen wie Fluorid, Chlorid, Nitrat, Phosphat und Sulfat bestimmt.

3. Ergebnisse

3.1 Probenübersicht

P1 und P3 mit schwammartigen Feststoffanteil, P2 ohne schwammartigen Feststoffanteil, aber mit Sediment.

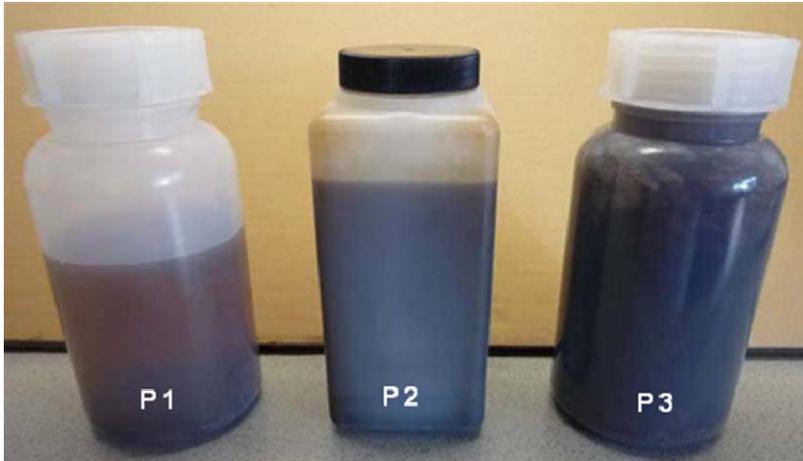


Abb. 1: Probenübersicht P1, P2 und P3

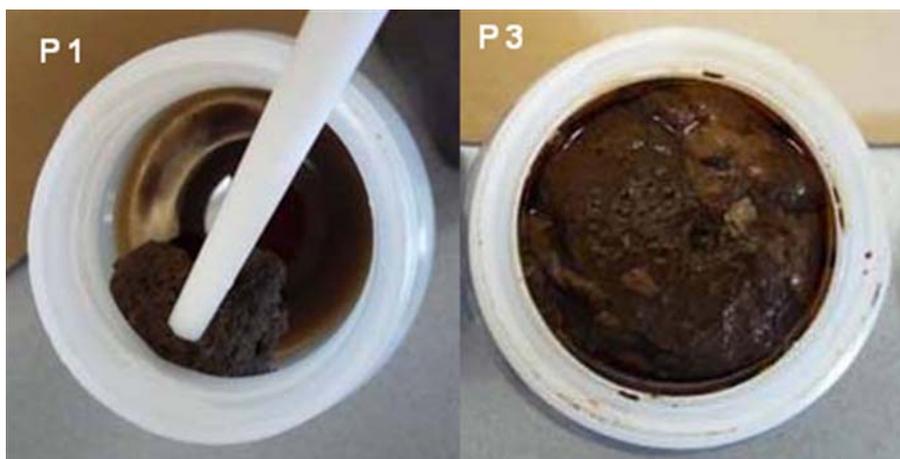


Abb. 2: Detailansicht des schwammartigen Feststoffes in den Proben P1 und P3



Abb. 3: Schwammartiger Feststoff bei der vor Ort Probenahme

3.2 Glührückstände des Feststoffanteils

In Anlehnung an das DIN-Verfahren 38414-S3 wurde der Glührückstand (siehe Abb. 4) in einem Rohrofen (Temperaturprogramm bis 1100°C) durch Differenzwägung ermittelt. Dabei zeigten die beiden schwammartigen Proben P1 und P3 einen nahezu identischen Glührückstand von 26,9 % bzw. 26,2 %. Für die Probe P2 wurde erwartungsgemäß aus dem Sedimentanteil ein deutlich höherer Glührückstand von 50,4 % ermittelt. Optisch ist der Unterschied der Glührückstände zwischen den Proben P1, P3 (beide hellbraun) und der Probe P2 (dunkelbraun) ebenfalls deutlich zu erkennen.

Die gute Löslichkeit der beiden Feststoffanteile der Proben in konz. Salzsäure oder Salpetersäure (unter Gasbildung) deuten auf anorganische Komponenten wie Carbonate hin.

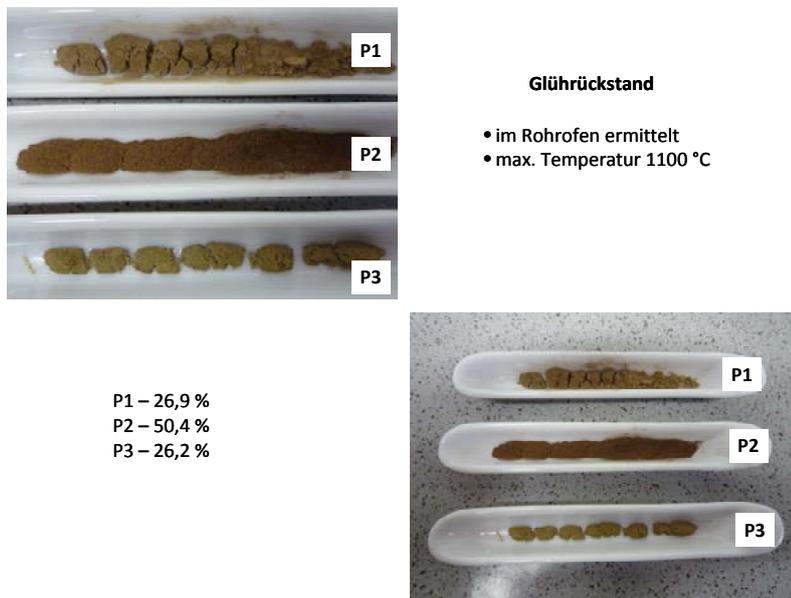


Abb. 4: Glührückstand der Proben P1, P2 und P3

3.3 Mikroskopische Aufnahmen mit einem Environmental Scanning Elektronen-Mikroskop (ESEM)

Für die ESEM-Untersuchungen werden die gefriergetrockneten Feststoffanteile auf einen mit einer Kohlenstoffunterlage (Erhöhung der Leitfähigkeit) versehenen Aluminiumträger aufgebracht und anschließend mittels eines „Sputter“-Prozesses mit einer 5 nm dicken Gold/Palladium-Schicht versehen.

Die Aufnahmen zeigen am Beispiel der Probe P3 die poröse Struktur des gefriergetrockneten „Schwamms“ bei einer Vergrößerung von 99 (Abb. 5: Skala 200µm). In der Aufnahme gut zu erkennen sind die vielen Hohlräume, die auch die Konsistenz des Probenmaterials erklären.

Bei einer Vergrößerung von 2000 (Abb. 6: Skala 10µm) werden kristalline Strukturen sichtbar, die auf einen hohen anorganischen Anteil hinweisen. Mit Hilfe der parallel im ESEM durchgeführten energiedispersiven Röntenspektroskopie (EDX) konnten entsprechend verschiedene Elemente, wie beispielsweise Natrium, Kalium, Magnesium, Eisen oder Calcium nachgewiesen werden (s. Anhang, Abb. EDX).

Diese eher qualitativen Ergebnisse wurden durch Röntgenfluoreszenzanalysen (RFA) der gemörserten Proben P1 und P3 sowie die Elementaranalysen auch quantitativ bestätigt (s. Anhang, Tabelle RFA).

ESEM-Abbildungen:

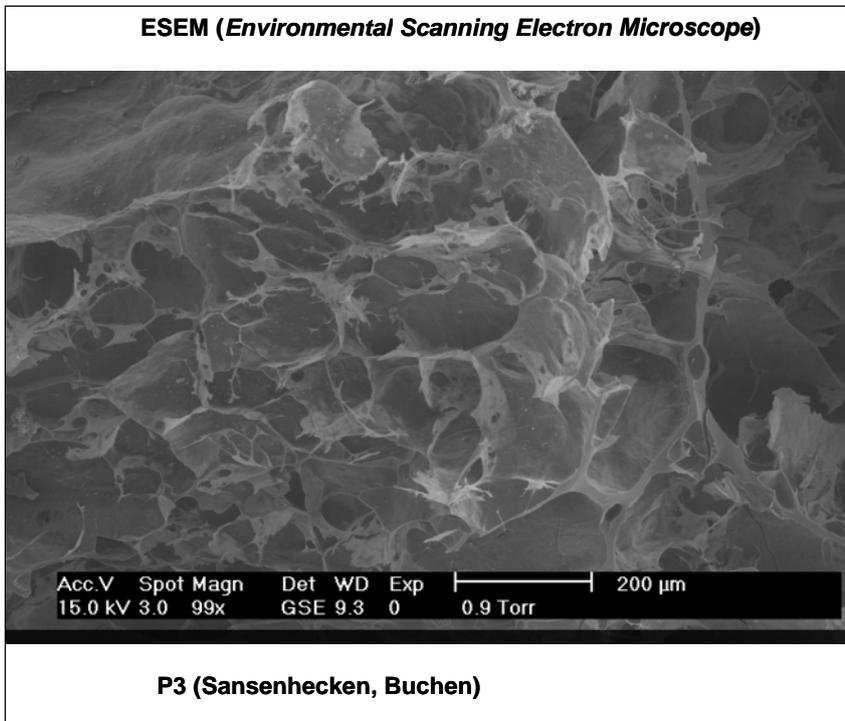


Abb. 5: ESEM-Aufnahme der Probe P3 (99-fache Vergrößerung)

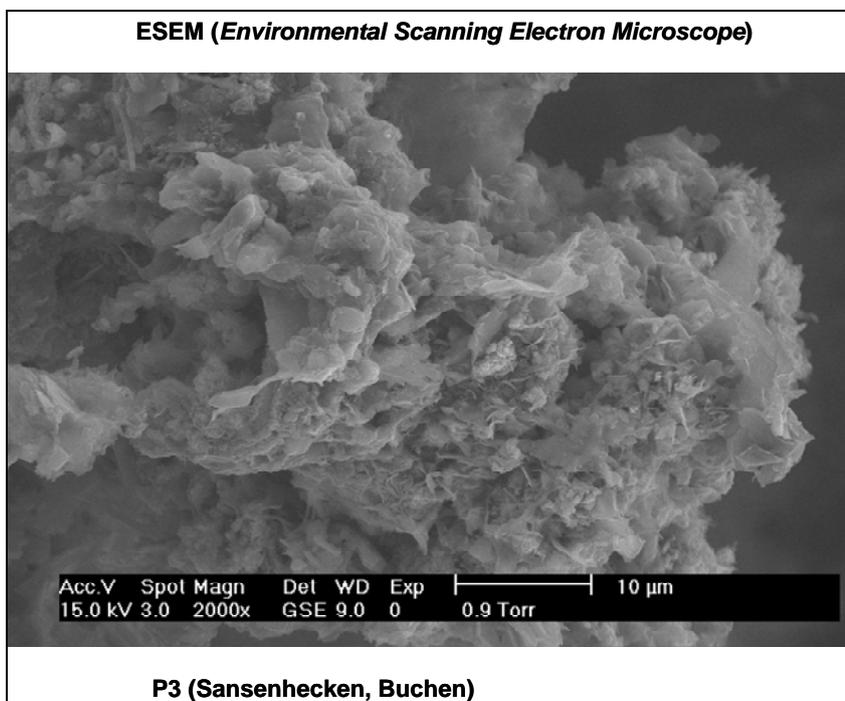


Abb. 6: ESEM-Aufnahme der Probe P3 (2000-fache Vergrößerung)

3.4 IR-Spektroskopie

Ein wichtiger Aspekt bei der Probenzuordnung ist der Vergleich mit Referenzmaterialien aus dem Bereich der Kunststoffe mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (IR). Hierbei lassen sich sehr leicht strukturelle Ähnlichkeiten erkennen. Nachfolgend dargestellt ist in Abb. 7 ein exemplarischer Spektrenvergleich der Probe P1 mit gängigen Kunststoffen wie Polystyrol (PS), Polyethylen (PE), etc.

Eine Übereinstimmung der Probe P1 mit den untersuchten Referenzmaterialien konnte jedoch nicht gefunden werden. Gleiches gilt für die Probe P3, die ein nahezu identisches IR-Spektrum aufweist wie die Probe P2 (siehe Abb. 8). Auch P2 zeigte keine Übereinstimmungen mit den untersuchten Referenzmaterialien (siehe Abb. 8).

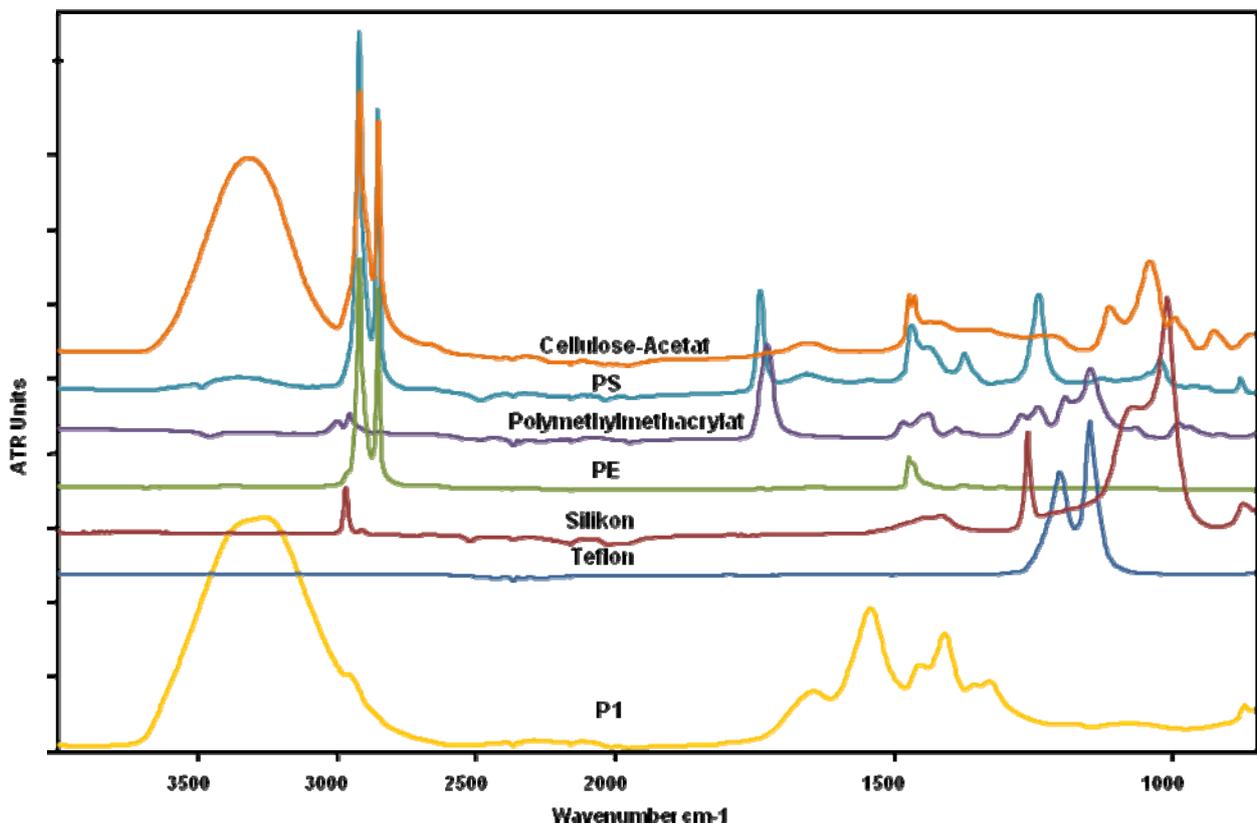


Abb. 7: Vergleich der ATR-Spektren von Probe P1 mit gängigen Kunststoffen

Ein weiterer Ansatz für die Zuordnung der Proben P1 und P3 ist der Vergleich mit Abdichtungsmaterialien (Sperrfolien), wie sie auch auf Deponien zum Einsatz kommen. Dazu wurden IR-Spektren von Vliesen und Dichtungsmatten aufgenommen und mit den Proben P1, P2 und P3 verglichen (Abb. 8). Auch hier konnte keine Übereinstimmung der Spektren beobachtet werden.

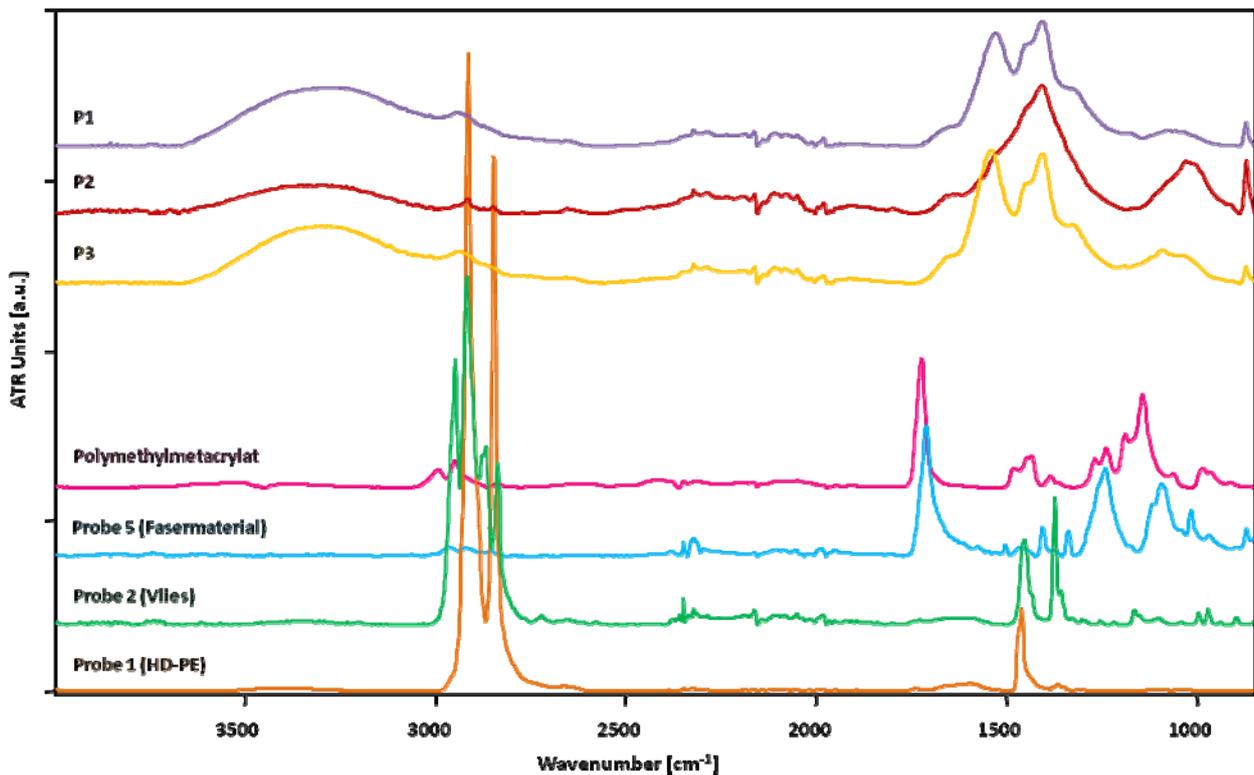


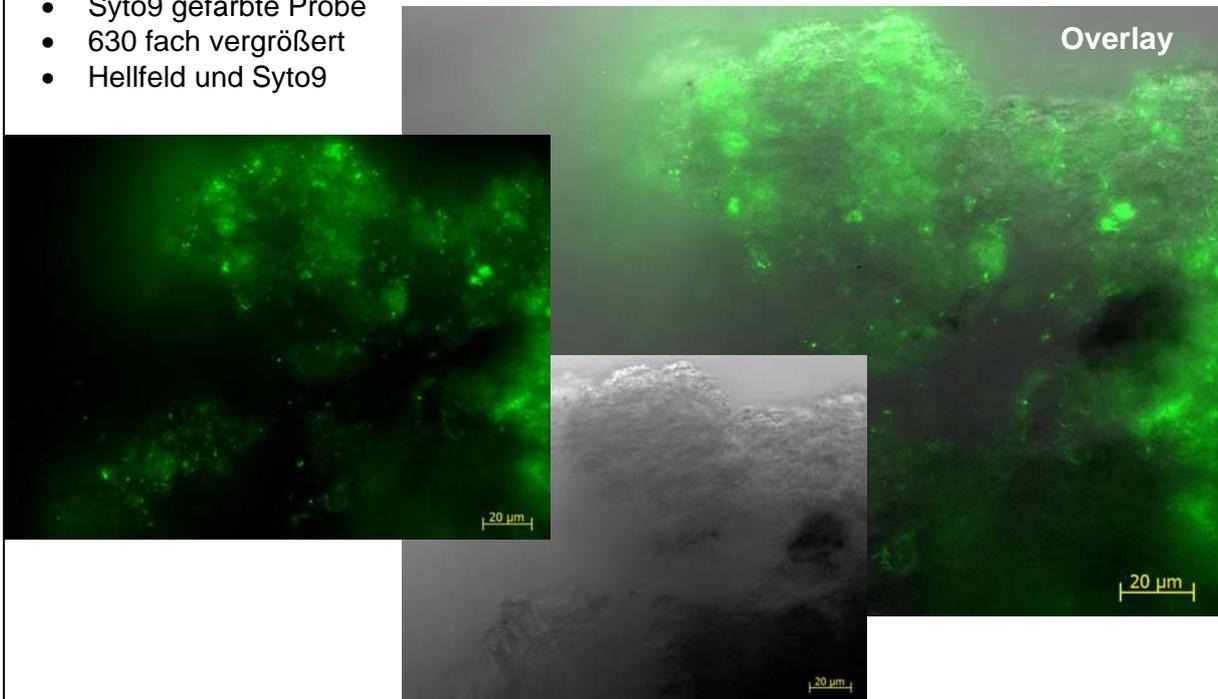
Abb. 8: Vergleich der ATR-Spektren von Probe P1, P2 und P3 mit Sperrfolien/Vliesen

3.5 Mikrobiologische Untersuchungen

Durch das Anfärben der bakteriellen DNA mit Syto9 können auf der Probenoberfläche von P1 und P3 grün fluoreszierende DNA-haltige Bereiche lokalisiert werden, jedoch ist eine komplette Belegung des Probenmaterials mit Organismen (DNA) nicht zu erkennen. Die Proben zeigen zwar eine biologische Besiedlung auf ihrer Oberfläche, eine rein biologische Probenzusammensetzung (Biofilm) kann jedoch aufgrund der erhaltenen Aufnahmen nicht bestätigt werden.

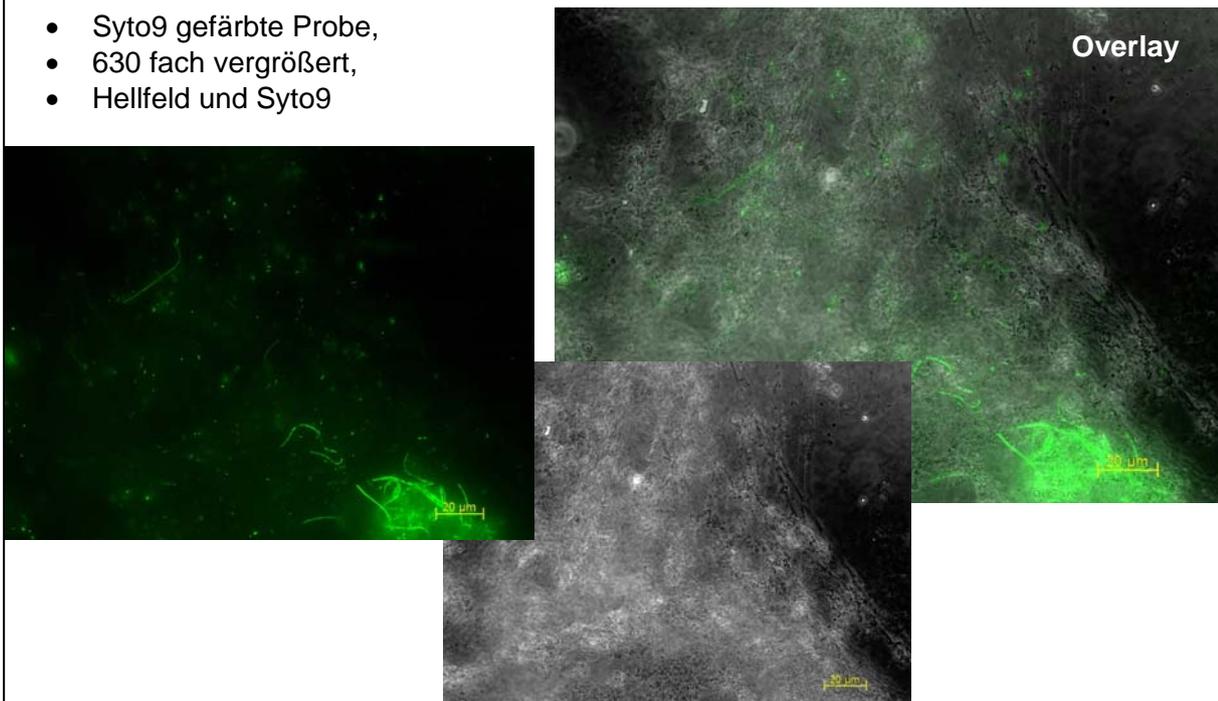
Probe P1 (DNA-Nachweis mit Syto9)

- Syto9 gefärbte Probe
- 630 fach vergrößert
- Hellfeld und Syto9



Probe P3 (DNA-Nachweis mit Syto9)

- Syto9 gefärbte Probe,
- 630 fach vergrößert,
- Hellfeld und Syto9



3.6 Übersicht der untersuchten Proben P1, P2 und P3

Deponie Sickerwasserproben

| Probe | Einheit | P1 (Bengelbruck) | P2 (Hüfingen) | P3 (Sansenh., Buchen) |
|---|---------|---|-------------------------|---|
| Entnahmedatum | | 16.12.2010 | 22.11.2010 | 19.01.2011 |
| Aussehen | | trüb | trüb | trüb |
| Farbe | | hellbraun (Schwamm) | braun (mit Sediment) | dunkelbraun (Schwamm) |
| Geruch | | muffig | teerartig | muffig |
| pH-Wert (4°C) | | 7,48 | 7,46 | 8,25 |
| Elektrische Leitfähigkeit (bei 17°C) | mS/cm | 2,87 | 5,78 | 16,83 |
| Analytik des Feststoffanteils (Schwamm) | | | | |
| Wassergehalt | % | 83,5 | 64,5 | 87,8 |
| Glührückstand (1100 °C) | % | 26,9 | 50,4 | 26,2 |
| Elementaranalyse (C,H,N) getrockneter Feststoffanteil | % | 29,50/4,87/0,47 | 16,27/1,58/0,75 | 28,70/4,27/1,23 |
| Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) Feststoffanteil (Auszug, wichtige Elemente, s. auch Anhang) | % | Na 0,40 Mg 1,58 Al 0,26 Si 0,46 P 0,51 S 0,16 Cl 0,21 K 0,77 Ca 25,68 | n.b. | Na 2,01 Mg 1,77 Al 0,33 Si 0,48 P 0,51 S 1,06 Cl 3,21 K 3,84 Ca 22,84 |
| Löslichkeit getrockneter Feststoffanteil in HNO ₃ , HCl | | Gut, unter Gasbildung | n.b. | Gut, unter Gasbildung |
| Löslichkeit getrockneter Feststoffanteil in MeOH, Aceton, THF, CHCl ₃ , CCl ₄ | | Schlecht | n.b. | Schlecht |
| Analytik des flüssigen Überstandes | | | | |
| Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) Flüssigkeit | mg/l | 125 | 257 | 993 |
| Gesamter organischer Kohlenstoff (TOC) Flüssigkeit | mg/l | 133 | 256 | 1074 |
| Fluorid (IC) | mg/l | < N.G. | < N.G. | < N.G. |
| Chlorid (IC) | mg/l | 242 | 684 | 2237 |
| Nitrat (IC) | mg/l | 153 | < N.G. | < N.G. |
| Phosphat (IC) | mg/l | < N.G. | < N.G. | < N.G. |
| Sulfat (IC) | mg/l | 107 | 106 | 1586 |

n.b. = nicht bestimmt

< N.G. = kleiner Nachweisgrenze

4. Beurteilung der Ergebnisse

Die Vermutung einer rein biologisch gewachsenen Struktur (Biofilm) kann aufgrund der gewonnenen Ergebnisse aus den Untersuchungen der Proben P1, P2 und P3 ausgeschlossen werden. Hierfür sprechen insbesondere die ESEM-Untersuchungen, der hohe Glührückstand der schwammartigen Proben P1 und P3 mit ca. 26 % und vor allem die mikrobiologischen Untersuchungen.

Weiterhin weisen die Röntgenfluoreszenzanalysen für beide Proben einen hohen Calciumgehalt aus. Die gute Löslichkeit in konz. Säuren unter Gasbildung ist ein deutlicher Hinweis auf vorhandene Carbonate.

Eine weitere Annahme, dass es sich bei den untersuchten Feststoffanteil (Schwämme) hauptsächlich um gängige Kunststoffe, wie sie auch im Bereich der Deponiesicherung (Sperrfolien) oder Abdichtung eingesetzt werden, handelt, konnte anhand der spektroskopischen Ergebnisse nicht belegt werden.

Vielmehr ist es wahrscheinlich, dass sich unter bestimmten Umgebungsbedingungen aus dem Deponiesickerwasser ein schwammartiges Polymer (siehe Ergebnisse Fresenius, 2005 Deponie Dorfweiher) mit hohen anorganischen Anteilen bildet, das auf Grund der gegebenen Bedingungen auch von Mikroorganismen besiedelt wird. Die genaue Identität konnte im Rahmen der bislang durchgeführten Arbeiten nicht ermittelt werden.

Eine Erklärung der hohen TOC/DOC-Werte und der hohen Chlorid-Gehalte in der Probe P3 im Vergleich zu P1 und P2 lassen sich auf Grund der vorliegenden Datenlage nicht erklären. Ursache hierfür könnten Unterschiede im eingelagerten Deponiematerial (Abfallzusammensetzung) sein.

Von einer Durchführung weiterer Analysen auf andere Sickerwasserproben (P4 – P6) mit ähnlichem Sachverhalt wurde nach Rücksprache mit der LUBW aufgrund des nicht zu erwartenden Informationsgewinns abgesehen.

5. Vorschlag zur weiteren Vorgehensweise

Auf Grund der Datenlage ist festzustellen, dass die Ursache der „Schwammbildung“ möglicherweise nur durch einen verfahrenstechnischen Ansatz gelöst werden kann. Vorstellbar wäre ein gemeinsames Forschungsprojekt an einer ausgewählten „Modell“-Deponie. Auf diese Weise könnten sowohl in Untersuchungen am realen Standort als auch in Modellversuchen Auswirkungen auf wesentliche Parameter des Rohsickerwassers untersucht werden. Dabei wären vor allem Simulationen von standardisierten Ereignissen unter Einbeziehung von verfahrenstechnischen Veränderungen zu berücksichtigen.

Anlagen

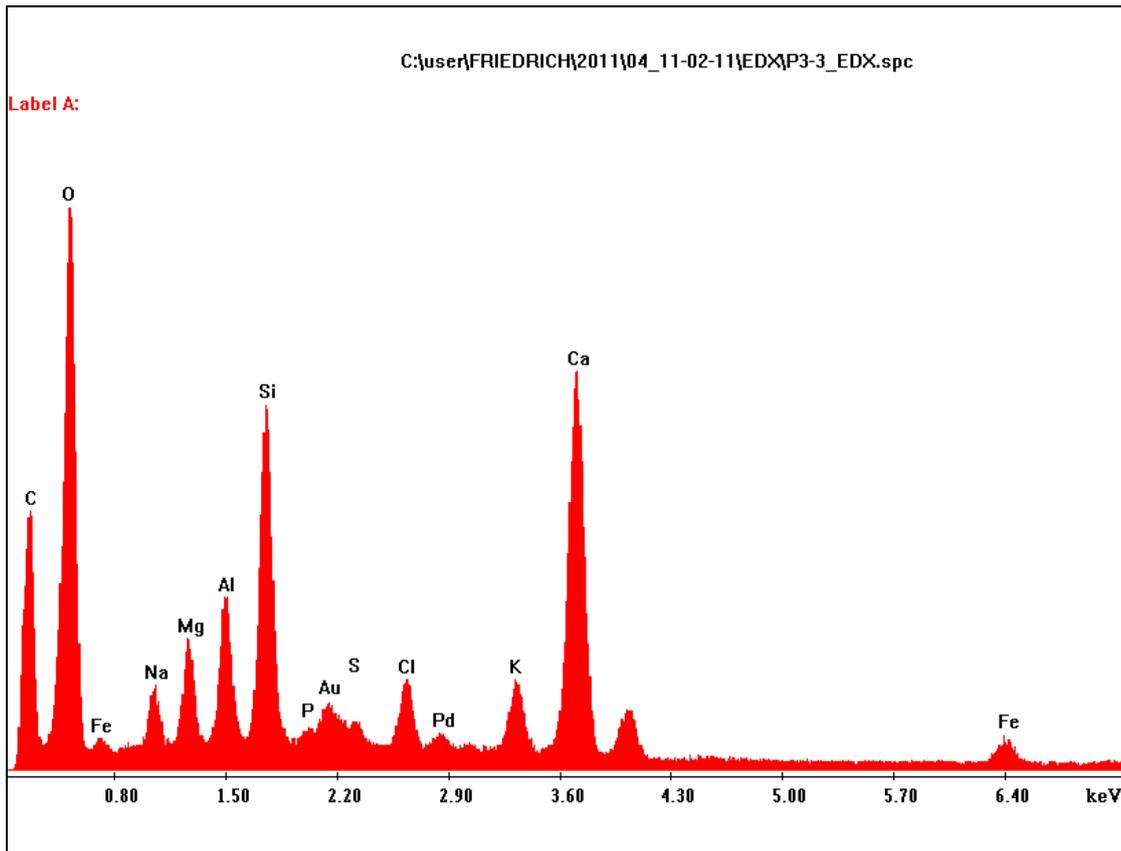


Abb.: Beispielhaftes **EDX-Spektrum** eines ausgewählten Bereiches der Probe P3/Feststoffanteil; Anteile der C-, Al-Signale könnten zum großen Teil vom ESEM-Trägermaterial stammen; Au- und Pd-Signale haben ihre Ursache in der Goldbeschichtung (Probenvorbereitung); das Spektrum lässt keine quantitativen Rückschlüsse auf die gesamte untersuchte Probe zu.

Tabelle: RFA-Analysen P1, P3 – jeweils Feststoffanteil

| Element | Probe 1 [%] | Probe 3 [%] |
|----------------|------------------------|------------------------|
| Na | 0,40 | 2,01 |
| Mg | 1,58 | 1,77 |
| Al | 0,26 | 0,33 |
| Si | 0,46 | 0,48 |
| P | 0,51 | 0,51 |
| S | 0,16 | 1,06 |
| Cl | 0,21 | 3,21 |
| K | 0,77 | 3,84 |
| Ca | 25,68 | 22,84 |
| Ti | 0,03 | 0,06 |
| V | 0,00 | No |
| Cr | 0,08 | 0,04 |
| Mn | 0,26 | 0,07 |
| Fe | 1,77 | 1,05 |
| Co | 0,00 | 0,00 |
| Ni | 0,00 | 0,00 |
| Cu | 0,01 | 0,13 |
| Zn | 0,02 | 0,08 |
| Ga | 0,00 | 0,00 |
| As | 0,00 | No |
| Br | 0,00 | 0,01 |
| Sr | 0,21 | 0,15 |
| Zr | 0,00 | 0,00 |
| Nb | 0,00 | No |
| Mo | 0,00 | 0,00 |
| Cd | 0,00 | No |
| Sn | 0,00 | No |
| Cs | 0,00 | No |
| Ba | 0,33 | 0,12 |
| Ce | 0,00 | No |
| Pb | 0,00 | No |