

Technischer Leitfaden

**Alternative Monitoringmethoden für
Altablagerungen**

erstellt im Forschungsprojekt
INTERLAND

April 2006

Technischer Leitfaden

Alternative Monitoringmethoden für Altablagerungen

Autoren: Maria Tesar¹, Evita Luschützky², Marion Huber-Humer¹, Ines Fritz², Ena Smidt¹, Roman Prantl¹,
Bernhard Wimmer³



¹Institut für Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Wien, Muthgasse
107, 1190 Wien



²Institut für Umweltbiotechnologie, Universität für Bodenkultur, Wien, Konrad
Lorenz Strasse 20, 3430 Tulln



³Abteilung Umweltforschung, ARC Seibersdorf research GmbH,
2444-Seibersdorf, Österreich

Gefördert aus Mitteln des

Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft

Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH



lebensministerium.at



Vorwort

Der hier vorliegende Leitfaden wurde neben weiteren Leitfäden im Zuge des Projektes INTERLAND (INnovative TEchnologies for Remediation of LANDfills and Contaminated Soils; <http://interland.arcs.ac.at>) erstellt. Ziel dieses Projektes war es, in situ Methoden für die Sanierung von Altlasten und kontaminierten Standorten weiterzuentwickeln und die wissenschaftlichen Grundlagen zu erarbeiten, die eine fundierte Anwendung der Methoden in der Praxis ermöglichen. Die nach derzeitigem Kenntnisstand mögliche praktische Anwendung der Ergebnisse des Forschungsprojektes wird in den vorliegenden Leitfäden dargestellt. Damit soll ein Beitrag zur Etablierung der Methoden als „Stand der Technik“ geleistet werden. Die Leitfäden richten sich daher vor allem als Entscheidungshilfe an Amtssachverständige und Planer, ob eine bestimmte Methode für einen aktuellen Sanierungsfall prinzipiell geeignet ist und inwieweit sie dem Stand der Technik entspricht. Diese Information wird vor allem in den Kapiteln „Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen (ERB)“ sowie „Vorversuche“ gegeben. Darüber hinaus gibt der Leitfaden Informationen zu den Qualitätsanforderungen an die jeweilige Methode in den Kapiteln „Qualitätssicherung des Verfahrens“ und „Monitoring“. Schlussendlich werden als Entscheidungshilfe Informationen zur „Erreichbaren Restkontamination“, zu den „Kosten“ und zu „Nutzung/Nachnutzung“ gegeben.

Der Inhalt gibt ausschließlich die fachliche Meinung der Autoren wieder. Eine allgemeine technische oder rechtliche Gültigkeit oder ein diesbezüglicher Meinungsstand des Förderungsgebers kann daraus nicht abgeleitet werden.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	6
2	BEGRIFFSBESTIMMUNGEN	6
3	ÖKOTOXIZITÄTSTESTS	8
3.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	8
3.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen (ERB)	9
3.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung	10
3.3.1	<i>Feststoff</i>	10
3.3.2	<i>Sickerwasser</i>	11
3.4	Auswertung	11
3.5	Qualitätssicherung	11
3.6	Kosten	12
3.7	Interpretation und Vergleich mit konventionellen Methoden	12
3.8	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz	13
4	STABILITÄTSPARAMETER	13
4.1	Gasspendensumme (GS)	13
4.1.1	<i>Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung</i>	13
4.1.2	<i>Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen</i>	14
4.1.3	<i>Probenlagerung und Probenvorbereitung</i>	14
4.1.4	<i>Messung</i>	14
4.1.5	<i>Auswertung</i>	15
4.1.6	<i>Qualitätssicherung</i>	15
4.1.7	<i>Kosten</i>	15
4.1.8	<i>Interpretation</i>	15
4.1.9	<i>Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz</i>	16
4.2	Atmungsaktivität (AT)	17
4.2.1	<i>Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung</i>	17
4.2.2	<i>Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen</i>	17
4.2.3	<i>Probenlagerung und Probenvorbereitung</i>	17
4.2.4	<i>Messung</i>	17
4.2.5	<i>Auswertung</i>	17
4.2.6	<i>Qualitätssicherung</i>	17
4.2.7	<i>Kosten</i>	18
4.2.8	<i>Interpretation</i>	18
4.2.9	<i>Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz</i>	18
4.3	Infrarot-Spektroskopie	19
4.3.1	<i>Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung</i>	19
4.3.2	<i>Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen</i>	20
4.3.3	<i>Probenlagerung und Probenvorbereitung</i>	21
4.3.4	<i>Messung</i>	21
4.3.5	<i>Auswertung</i>	21
4.3.6	<i>Qualitätssicherung</i>	23

4.3.7	<i>Kosten</i>	24
4.3.8	<i>Interpretation</i>	25
4.3.9	<i>Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz</i>	28
4.4	Vergleich der vorgestellten Stabilitätsparameter sowie konventioneller Parameter zur Charakterisierung der organischen Substanz in Altablagerungen.....	29
5	EMISSIONSKONTROLLE (TRITIUM)	30
5.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	30
5.2	Einsatzbedingungen und Einsatzrandbereiche (ERB).....	30
5.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung	30
5.4	Messung	30
5.5	Auswertung	31
5.6	Qualitätssicherung.....	31
5.7	Kosten	31
5.8	Interpretation	31
5.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	32
6	ANHANG	33
6.1	Probenahme	33
6.1.1	<i>Feststoff</i>	33
6.1.2	<i>Sickerwasser</i>	33
6.2	Abkürzungsverzeichnis	34
6.3	Referenzen	35
6.4	Detaillierte Verfahrensbeschreibung der Toxizitätstests.....	36
6.4.1	<i>Pflanzentest</i>	36
6.4.2	<i>Algentest</i>	36
6.4.3	<i>Daphnienimmobilisierungstest (akut)</i>	37
6.5	Anwendungsbeispiel: Einsatz von Infrarotspektroskopie zur Erfolgskontrolle bei In-situ Aerobisierung von Altablagerungen	38
6.5.1	<i>Verfahrensbeschreibung</i>	38
6.5.2	<i>Einsatzbereiche und Einsatzgrenzen</i>	38
6.5.3	<i>Auswertung</i>	38
6.5.4	<i>Qualitätssicherung</i>	39
6.5.5	<i>Interpretation</i>	39

1 EINLEITUNG

Ziel dieses Leitfadens ist es, Untersuchungsmethoden vorzustellen, welche für folgende Fragestellungen im Zusammenhang mit Altlasten (Schwerpunkt Altablagerungen) angewendet werden können:

- Beurteilung des aktuellen Zustandes von Altablagerungen
- Monitoring von In-Situ Sanierungsverfahren (Prozessverlauf, Erfolgskontrolle)
- Prognose der langfristigen Entwicklung von Altablagerungen

Zur Beurteilung des aktuellen Zustandes von Altablagerungen hinsichtlich einer möglichen Gefährdung der Schutzgüter Boden, Wasser und Luft bieten sich mehrere unterschiedliche Vorgangsweisen an. Ausgehend davon, auf welche Charakteristik Wert gelegt wird - mikrobielle Reaktivität, Inhaltsstoffe, Emissionen oder eine Definition des Zustandes durch Vergleich mit den Rechtsnormen - sind die entsprechenden Methoden anzuwenden.

Aus den standardisierten chemisch-physikalischen Analysen (Normenserie ÖNORM S-2088) kann eine routinemäßige Beurteilung von Schadstoff-Gesamtgehalten und ihren eluierbaren und somit das Grundwasser gefährdenden Anteilen erfolgen. Es kann zumeist eindeutig und unzweifelhaft überprüft werden, ob die in den Rechtsnormen verankerten Grenzwerte eingehalten wurden oder ob diesbezüglich Handlungsbedarf besteht. Diese Ergebnisse lassen jedoch nicht in jedem Fall eindeutige Aussagen über das Gefährdungspotential einer Altablagerung zu.

Die beschriebenen Analysemethoden liefern ergänzend zu den chemisch-physikalischen Methoden, die derzeit zur Bewertung von Altlasten eingesetzt werden, die in Tabelle 1 angeführte Informationen.

Im vorliegenden Leitfaden werden sowohl Analysemethoden, die bereits anwendungsreif sind, als auch solche, die derzeit in Entwicklung sind, beschrieben.

Tabelle 1: Auflistung des Informationsgehaltes der in diesem Leitfaden beschriebenen Methoden:

Information	Parameter
Biologische Stabilität / Reaktivität	Atmungsaktivität ¹ , Gasspendensumme ¹ , FT-IR ²
Ökotoxizität	Biotests ¹
Identifikation von dominierenden Bestandteilen unbekannter Altablagerungen	FT-IR ²
Emissionsnachweis im Grundwasser	Tritium ¹

¹...anwendungsreife Methode

²...Methode in Entwicklung

2 BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

(Alt)ablagerungen

In diesem Leitfaden werden unter Altablagerungen sämtliche anthropogene Anschüttungen von Feststoffen verstanden, von denen eine Gefährdung für Mensch oder Umwelt ausgehen kann. Es sind sowohl in Betrieb befindliche als auch geschlossene, sowohl „wilde“ als auch dem damaligen Stand der Technik entsprechende Deponien gemeint. Der Begriff wird hier allerdings unabhängig von einer tatsächlichen Ausweisung im Altlastenatlas gemäß Altlastensanierungsgesetz verwendet.

Feststoffeinheit

Wird in diesem Leitfaden als sensorisch homogen wahrnehmbarer Abschnitt einer Ablagerung (gleiche Abfallart) verwendet.

Stabilität

In diesem Leitfaden wird Stabilität synonym für die biologische Stabilität von (Abfall)material mit organischen Bestandteilen verwendet und bezieht sich auf weitgehend abgelaufene biologische Umsetzungsprozesse. In der Deponieverordnung wird als „stabil“ (= ablagerungsfähig auf Massenabfalldeponien) Material mit $AT_4 < 7 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$ und $GS_{21} < 20 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$ definiert. Da diese Abfallqualität nach wie vor Sickerwasserbehandlung erfordert, muss übertragen auf Altablagerungsmaterial, dessen Sickerwasser in der Regel nicht gesammelt wird, dieses u.U. noch höhere Stabilitätskennwerte erreichen um eine Gefährdung insbesondere für das Grundwasser ausschließen zu können.

Destruent (Biotest)

"Mineralisierer"; Organismen die organische Substanz zu Mineralstoffen zersetzen.

EC Wert

Der EC-Wert (Effekt Konzentration) bezeichnet jene Konzentration einer Probe, bei der die Lebensleistung (z.B. Schwimmfähigkeit, Biolumineszenz, Wachstum) der Testorganismen nur 50 Prozent der aus einem nicht hemmenden Blindwertansatz erreicht.

Eluat

Ein nach der Normmethode DIN S4 und ÖNORM S 2115 hergestellter wässriger Auszug einer festen Probe, der nach 24 h Überkopfschütteln die wasserlöslichen Anteile der Proben enthält.

Konsument (Biotest)

heterotrophe Organismen (Verbraucher)

Ökotoxikologie

Wissenschaft, die sich mit der Wirkung der Schadstoffe auf die natürliche Umwelt beschäftigt. Die Ökotoxikologie setzt sich aus zwei Bereichen zusammen: Der erste untersucht das Auftreten und Verhalten der Schadstoffe in der Umwelt (Arbeitsmethoden: chemische Analysen, Modellierung). Der zweite Bereich beschäftigt sich mit der Wirkung der Schadstoffe auf Ökosysteme (Arbeitsmethoden: Feldbeobachtung, ökotoxikologische Tests).

Produzent (Biotest)

autotrophe Organismen

Redoxpotential

Das Redoxpotential dient als Maß für die Bereitschaft chemischer Verbindungen zu oxidieren bzw. reduzieren. Das Ausmaß der Reduktionskraft einer Substanz wird durch ihr Redoxpotential beschrieben. In diesem Leitfaden spielt das Redoxpotential einer zu analysierenden Probe eine entscheidende Rolle bei der Entscheidung über die Durchführbarkeit bestimmter Ökotoxizitätstests (z.B. Daphnientest).

Referenzsubstanz

In Biotests verwendete Substanz (z.B. Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$) in entsprechender Konzentration, zur Feststellung der Validität des Tests über die Sensitivität der eingesetzten Testorganismen.

Trophieebene (Biotests)

Nahrungsebene innerhalb von Ökosystemen welcher die Organismen zuzuordnen sind. In der klassischen Einteilung nach Nahrungsketten unterscheidet man Produzenten, Konsumenten und Destruenten.

3 ÖKOTOXIZITÄTSTESTS

3.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Die mögliche Vielfalt chemischer Verbindungen mit Schädigung schließt eine vollständige Erfassung auf chemisch-analytischem Weg aus, wodurch eine Abschätzung der Toxikologie oder der Ökotoxikologie unmöglich wird. Hinzu kommen zahlreiche synergistische bzw. antagonistische Wechselwirkungen, die nicht aus theoretischen Modellen abgeleitet werden können. Eine direkte Erfassung von summarischen Schädigungen auf eine Auswahl verschiedener, unterschiedlich hoch entwickelter Organismen erscheint daher als Ergänzung zur chemischen Analytik angebracht.

Dem Erstellen einer neuen Leitlinie bzw. eines Regelwerks gehen systematische Untersuchungen voraus. Diese haben konventionelle chemisch-physikalische Parameter als auch Biotests in erweitertem Umfang zu enthalten. Nur aus zahlreichen Analysen vieler Proben wird es möglich, Korrelationen zwischen den chemisch-analytischen und ökotoxikologischen Resultaten zu erfassen. Die Vorgangsweise zur Beurteilung ist auch auf andere Altablagerungen in Österreich und in Europa mit ähnlichen Rahmenbedingungen übertragbar. Die Ökotoxikologie erscheint als ein wesentlicher und somit unverzichtbarer Teil der Risikobeurteilung.

Um sowohl die Mobilität bzw. die Eluierbarkeit von Schadstoffen als indirektes Maß für eine potentielle Gefährdung des Grundwassers als auch eventuelle negative Effekte auf die Bodenqualität abschätzen zu können, ist sowohl die Durchführung aquatischer als auch terrestrischer Tests angezeigt. Wichtig ist die Anwendung von mindestens drei Biotests, wobei jeweils eine Test mit Destruenten, Produzenten und Konsumenten auszuwählen ist.

Vorgeschlagen wird eine Testbatterie bestehend aus Pflanzenkeimung und -wachstumstest (Produzenten), akutem Daphnientest (Konsumenten), Algentest (Produzenten) und Leuchtbakterientest (Destruenten). Das Monitoring kommt in der angeführten Routineanwendung ohne aufwendige chemisch-physikalische Vergleichsuntersuchungen aus. Somit ist abzusehen, dass mittels ökotoxikologischer Testverfahren kostengünstig eine zuverlässige, praxisbezogene Aussage bei zugleich vertretbarem Zeitaufwand möglich wird.

Tabelle 2: Für die Untersuchung von Abfall und Sickerwasser aus Altablagerungen empfohlene, standardisierte Testmethoden. Für aquatische Biotests ist aus den Feststoffproben entsprechend DIN S4 und ÖNORM S 2115 ein wässriges Eluat herzustellen.

Biotest	verwendete Richtlinie, Norm	Anmerkungen
Pflanzentest	OECD 208	nur für Feststoffproben
Leuchtbakterientest	ÖNORM EN ISO 11348-3 (Lumistox Dr. Lange)	
Algentest	OECD 201	auch: EN 28692 L9
Daphnientest, akut	OECD 202	auch: DIN 38412 L11 & L30

Im Anhang (Kapitel 6.4) werden jene Testsysteme im Detail beschrieben, deren Durchführung von der jeweiligen Norm abweicht. Diese Abweichung kommt durch Adaption an Bedingungen (Probenmenge) und Erfahrungen in der Analyse von Abfall, respektive Sickerwasserproben, von Altablagerungen zustande.

Für Sickerwasserproben erübrigt sich der Pflanzentest und es sollte bevorzugt die Süßwasseralge *P. subcapitata* verwendet werden. Für Eluate aus festen Abfallproben empfiehlt sich, vorzugsweise die Bodenalge *Chlorella* sp. einzusetzen. Zusätzlich kann mit vergleichsweise geringem Aufwand parallel auch für jeden Probentyp der Biotest mit der jeweils anderen Alge angesetzt werden, wobei die dann kompletten Daten der besseren Vergleichbarkeit mit Ergebnissen anderer Proben dienen.

3.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen (ERB)

Die Entscheidung zum sinnvollen Einsatz von ökotoxikologischen Testmethoden als alternatives Monitoring von Altablagerungen hängt von verschiedenen Parametern ab. Abbildung 1 zeigt die Vorgehensweise beim Einsatz von Ökotoxizitätstests im Rahmen einer Beurteilung des von Hausmülldeponien ausgehenden Gefährdungspotentials. Für das abgebildete Schema gilt die Verdünnung einer Probe so lange durchzuführen, bis jeder Test zumindest ein Mal zur Anwendung kommt.

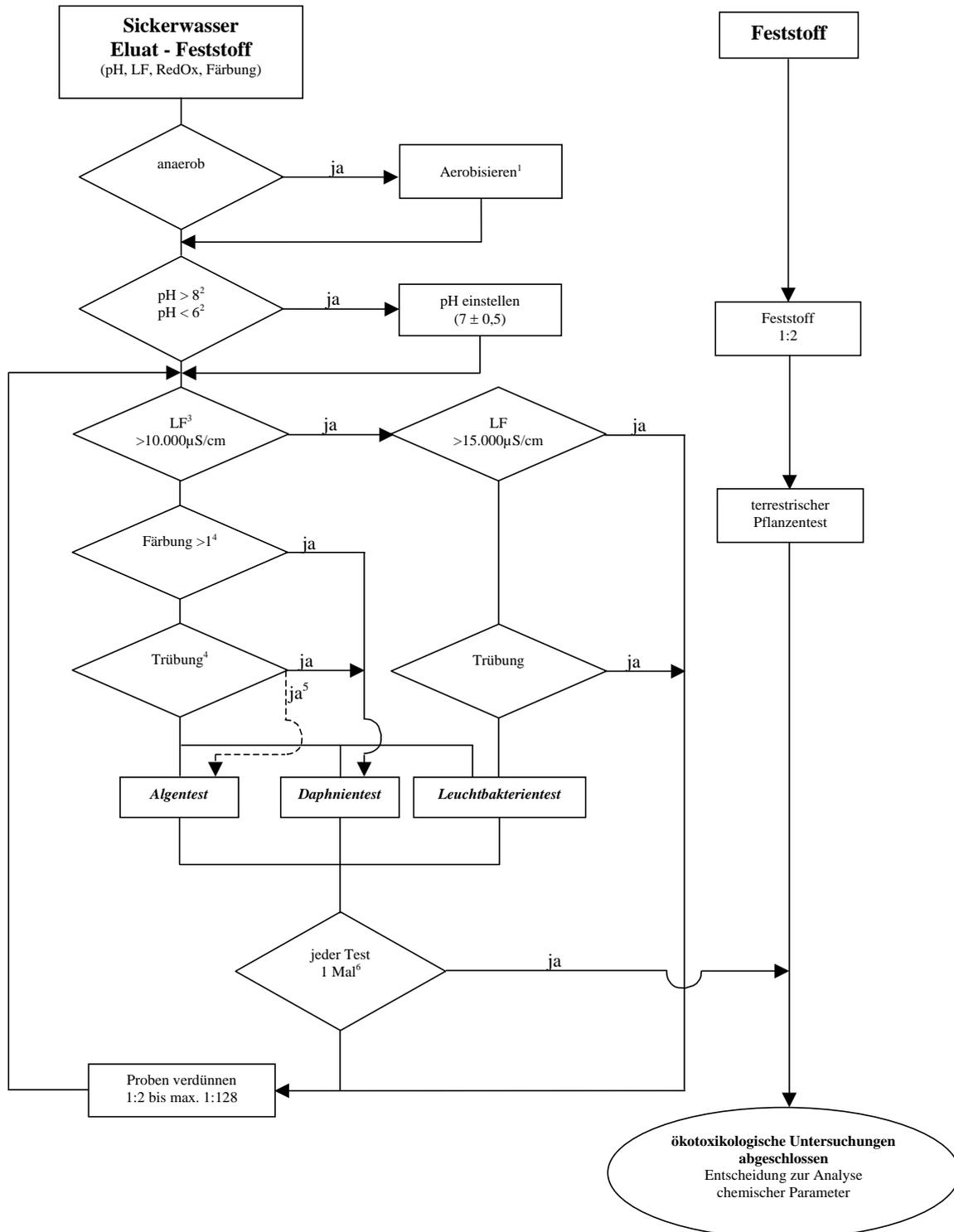


Abbildung 1: Empfehlungen für die Anwendung ökotoxikologischer Untersuchungen zur Bestimmung der von Hausmüll - Altablagerungen ausgehenden Gefahr (Gefährdungsabschätzung). Eine detaillierte Erklärung zu im Dendrogramm angeführten Indizes ist dem nachfolgenden Text zu entnehmen.

1) Sauerstoffgehalt

Der Sauerstoffgehalt einer Probe ist für die Durchführung des Daphnientests insofern von Bedeutung, als er den physiologischen Zustand der Testorganismen sehr stark beeinflusst. Um einen aeroben Zustand der wässrigen Probe zu gewährleisten werden die Proben vor Testbeginn so lange belüftet, bis maximale Sauerstoffsättigung erreicht ist (Messung des Redoxpotentials mittels RedOx-Elektrode bis zu einem stabilen Wert).

2) pH-Wert

Der "passende" pH-Wert spielt bei der Durchführung aller aquatischen Ökotoxizitätstests eine wesentliche Rolle. Beispielsweise kann es aufgrund von extremen pH-Werten (pH-Wert < 5 bzw. > 9) oder extrem hohen Salzfrachten erforderlich sein, die Testmethoden zu adaptieren. Das Auftreten von Hemmungen und toxischen Effekten sollte zweifelsfrei den Inhaltsstoffen und nicht ungünstigen Testbedingungen (also pH-Wert und / oder Salinität) zuzuordnen sein.

3) Leitfähigkeit

Der Gesamtgehalt gelöster Ionen drückt sich im Summenparameter Leitfähigkeit aus. Testorganismen werden durch hohe Ionenkonzentrationen in mehrfacher Hinsicht einem Stress ausgesetzt, welcher sich auf ihre Empfindlichkeit gegenüber toxischen oder hemmend wirkenden Substanzen ausdrückt. Die Organismen müssen einen Teil ihrer Energie in das Aufrechterhalten von Membranpotentialen und Ionengradienten investieren. Hohe Salzfrachten führen daher zu vermeintlich erhöhten toxischen Wirkungen anderer Inhaltsstoffe.

4) Trübung/Färbung

Euate und Sickerwässer weisen teilweise eine beträchtliche Färbung oder Trübung auf. Stark gefärbte Proben sind vor allem für den Algentest vorab schon so weit zu verdünnen, dass die Extinktion bei 485 nm nicht mehr als 1,0 beträgt. Bei höherer Farbintensität wird nämlich so viel Licht von der gefärbten Probe absorbiert, dass bereits alleine deshalb mit einem verringertem Algenwachstum (phototropher Organismus) zu rechnen ist. Solche physikalischen Effekte können später in der Auswertung von echten chemischen Toxizitäten nicht mehr unterschieden werden.

5) Algentest aus trüben Proben

Unter Auswahl eines geeigneten Auswerteverfahrens kann der Algentest in trüben, nicht oder wenig gefärbten Proben dennoch durchgeführt werden. Das Verfahren muss zwischen Algenzellen und ungelösten Partikeln eindeutig unterscheiden können, wie dies etwa bei der manuellen Auszählung in der Thoma-Kammer oder bei Chlorophyllmessungen der Fall ist. Beispiele für mögliche Auswerteverfahren sind in den Normen angegeben.

6) Jeder Test ein Mal

Das ökotoxikologische Bewertungsschema geht davon aus, dass jede Probe mit allen vier vorgeschlagenen Biotests analysiert wird. Nur so kann ein Toxizitätsindex errechnet werden, der zu Vergleichszwecken benötigt wird. Notwendige Verdünnungen von Proben sind daher solange weiter durchzuführen, bis jeder der vier Biotests zumindest einmal durchgeführt werden konnte. Je größer die minimal notwendige Verdünnung ist, desto ungenauer wird jedoch die ökotoxikologische Aussage.

3.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

3.3.1 Feststoff

Die Untersuchungen sind mit auf < 20 mm gesiebttem Material durchzuführen. Ist eine sofortige Verarbeitung nicht möglich, können die Proben bei +4°C bis zu 24h, bei -20°C bis zu einer Woche vor der Analyse gelagert werden. Beim Einfrieren ist mit dem Aufbrechen von Kleinstrukturen zu rechnen, was auch eine Freisetzung

ansonst nicht mobiler toxischer Inhaltsstoffe zur Folge haben kann. Wenn möglich sollte schon bei der Planung der Untersuchungen darauf Bedacht genommen werden, längere Probenlagerung zu vermeiden.

3.3.2 Sickerwasser

Es ist ohne jegliche Konservierung in Glasflaschen mit kleinem Gasraum abzufüllen. Bei Verdacht auf biologische Restreaktivität ist darauf zu achten, daß die Proben nicht in den anaeroben Zustand kippen. Für die Probenlagerung gilt Analoges wie für die Feststoffproben, jedoch erscheint Einfrieren weitaus weniger kritisch. Eingefrorene Inhalte von Behältnissen sind vor Entnahme von Teilmengen immer vollständig aufzutauen (Entmischung durch Gefrieren).

3.4 Auswertung

Aus den bisherigen Ergebnissen konnte abgeleitet werden, dass es wenig sinnvoll erscheint, weniger als die vier hier angegebenen Biotests durchzuführen. Aufgrund artspezifisch unterschiedlich ausgeprägter Sensitivitäten der Organismen wird eben genau durch die Auswahl der vier Tests ein breites Spektrum an toxischen Wirkungsmechanismen erfasst. Das Testset ist daher ähnlich zu sehen, wie die Auswahl von beispielsweise vier verschiedenen chemischen Analysenparametern, welche auch nicht ohne weiteres gegeneinander austauschbar sind. Somit stellt sich die Frage nach einer Abfolge lediglich aus organisatorischen Gründen. So empfiehlt es sich, mit der Eluatherstellung und mit den Pflanzentests möglich sofort nach Einlagen der Proben zu beginnen und zugleich die Vorkulturen für Algen- und Daphnientests vorzubereiten. Die aquatischen Biotests sind dann aus den Eluaten baldmöglichst anzusetzen.

Sofern kein besonderer Verdacht vorliegt, reicht es für den ersten Ansatz aus, die Biotests mit unverdünnten Proben anzusetzen. Ansonsten wäre der erste Testansatz als Screening anzulegen, also Verdünnungen in den Verhältnissen 1:8, 1:64 und eventuell 1:256 durchzuführen. Durch diese grobe Abstufung kann rasch ein weiterer Bereich möglicher toxischer Wirkungen erfasst werden. Ist eine genaue Bestimmung von EC-Werten (Effektkonzentrationen) erforderlich, so sind in einem zweiten Ansatz mehrere Verdünnungen im Verhältnis 1:2 anzusetzen, so dass zumindest fünf Verdünnungen im Bereich zwischen 10 und 90% Hemmung der Testorganismen liegen. Aus solchen Datenreihen können Dosis-Wirkungsbeziehungen dargestellt sowie Kurvenanpassungen und EC-Werte berechnet werden. Nachfolgend sind die entsprechenden mathematischen Gleichungen zur Kurvenanpassung nach Weibull (OECD 2003) und zur Berechnung eines EC_{50} -Wertes angegeben:

$$Eff[\%] = 100 * (a + (1 - a) * (1 - \exp(-conc./b))^c)$$

$$EC_{50} = b * \ln 2^{1/c}$$

Eff Effekt, z.B. Hemmung in Prozent

a, b, c Variable der sigmoiden Dosis-Wirkungsbeziehung, aus der Kurvenanpassung nach Weibull erhalten

conc Konzentration der Probe, bei Verdünnungen ausgedrückt als Bruchzahl (unverdünnt = 1; 1:2 = 0,5; 1:10 = 0,1 usw.)

EC_{50} Konzentration der Probe, die genau 50% Hemmung verursacht

3.5 Qualitätssicherung

Die Testdurchführungen sollten bestmöglich den Standardarbeitsvorschriften entsprechen. Abweichungen davon sollten nur in begründbaren Ausnahmefällen vorgenommen werden. Vorgenommene Adaptionen der Testbedingungen sind dem Anhang (Kapitel 6.4; Seite 36) zu entnehmen.

Grundsätzlich dienen im Folgenden angeführte Normen der Qualitätssicherung der durchgeführten Ökotoxizitätstests:

- OECD 208
- DIN 38412 L34 (LUMISTox Dr. Lange)
- OECD 201
- OECD 202

3.6 Kosten

Im Folgenden (Tabelle 3) werden die durchgeführten Biotests angeführt und auf ihre Eignung, Kosten und Dauer zur ökotoxikologischen Bewertung von Schadstoffen in Altablagerungen beurteilt bzw. bewertet.

Tabelle 3: Auflistung von Eignung, Kosten und Dauer durchgeführter Biotests zur Beurteilung des ökotoxischen Potentials von Müll (Feststoffproben, Eluate, Sickerwasser). Die Kosten sind für Analysen aus mehreren Verdünnungsstufen abgeschätzt, ein Screening kann zu etwa der Hälfte bis einem Drittel der Kosten durchgeführt werden.

Testsystem	Normen	Kosten/ Probe	Dauer	Vor- & Nachteile
Algentest (<i>P. subcapitata</i> , <i>Chlorella</i> sp.)	OECD 201	ca. 120 €	4 Tage	bedingt geeignet, da Nährstoffe (N, P) eventuell auftretende Hemmungen maskieren können
Leuchtbakterientest (<i>V. fischeri</i>)	ÖNORM EN ISO 11348-3	ca. 70 €	wenige Stunden	sehr gut als Screeningtest geeignet
Pflanzentest (<i>L. sativum</i> , <i>T. alexandrinum</i>)	OECD 208	ca. 25 €	1 bis 2 Wochen	geeignet, jedoch lange Testdauer
Daphnientest (<i>D. magna</i>)	OECD 202; DIN 38412 L30	ca. 150 €	48 h	geeignet, jedoch aufwendige Hälterung der Kultur; sensibler Testorganismus

3.7 Interpretation und Vergleich mit konventionellen Methoden

Die Ergebnisse können entweder direkt als Prozent Hemmung in den unverdünnten Proben oder auch zusätzlich als EC_{50} -Werte angegeben werden. Neben den Einzeldaten kann ein arithmetischer Mittelwert in der Art einer ökotoxikologischen Profilanalyse angegeben werden. Dieser Mittelwert, sofern er immer aus allen vier Biotests (zumindest drei für Sickerwässer) gebildet wurde, stellt ein sehr stabiles, aussagekräftiges ökotoxikologisches Ergebnis dar, das zu direkten Vergleichen herangezogen werden kann. Ein Mittelwert kleiner 10 % für die Hemmungen unverdünnter Proben und ein Mittelwert größer 0,9 für die EC_{50} -Werte bedeutet jedenfalls, dass nicht mit nennenswerten ökotoxikologischen Effekten zu rechnen ist. Das von solchen Proben ausgehende Risiko ist als gering zu bezeichnen.

Für eine detaillierte Interpretation der Ergebnisse bis hin zur genaueren Definition von Gefährdungsklassen bedarf es noch weiterführender Untersuchungen. Zur Bewertung der Gefährdungsklassen hinsichtlich der Notwendigkeit der Einleitung weiterer Maßnahmen bedarf es der engen Mitarbeit der Behörde.

Bisher existiert kein Regelwerk für die Anwendung von Biotests zur Beurteilung des ökotoxikologischen Potentials von Müll. Für die in der ÖNORM Reihe S 2088-1 bis 3 geforderte Gefährdungsabschätzung für die Schutzgüter Wasser, Boden und Luft sind ausschließlich Prüf- und Maßnahmenschwelwerte für chemisch-physikalische Parameter angeführt. Durch Überschreitungen von gesetzlich festgelegten Grenzwerten können jedoch - im Gegensatz zu biologischen Testverfahren - keine Aussagen über die Schadwirkung auf die belebte Umwelt getroffen werden. Mittels biologischer Methoden können Nachteile der chemischen Analytik ausgeglichen bzw. ergänzt werden. Künftig sollten Biotests diese Lücke schließen und ergänzend zur Untersuchung chemisch-physikalischer Parameter eingesetzt werden.

3.8 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Ein erfolgreicher Einsatz biologischer Testverfahren findet bereits in der Abwasseruntersuchung (AEV Abwasseremissionsverordnung BGBl. II Nr. 263/2003), der Chemikalienprüfung, sowie bei der Beurteilung der biologischen Gewässergüte (z.B. Saprobienindex) statt. Im Bereich der

Altlastenerkundung sind hingegen nur wenige Publikationen verfügbar, in welchen die Anwendung ökotoxikologischer Methoden gefordert wird. Im Folgenden sollen die relevantesten genannt werden. Zur ökotoxikologischen Charakterisierung frischer Abfälle wurde im Jahr 2004 von der Landesanstalt für Umwelt Baden-Württemberg (LfU Baden-Württemberg, 2004) eine Verfahrensentwicklung für die Festlegung des – von der EG-Richtlinie 91/689/EWG geforderten – Gefährlichkeitskriteriums „ökotoxisch (H14)“ erstellt. Zusätzlich existiert bereits seit dem Jahr 1994 ein Handbuch, welches biologische Methoden in der Altlastenerkundung anführt (LfU Baden-Württemberg, 1994). Des weiteren ist vom Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Becker Van Slooten, 1999) ein Leitfaden zur Gefährdungsabschätzung von Sickerwässern und Eluaten belasteter Standorte verfügbar.

4 STABILITÄTSPARAMETER

In Altablagerungen ist neben anderen Kriterien der Abbauzustand der organischen Substanz, der im Folgenden als (biologischer) Stabilitätsgrad bezeichnet wird, ausschlaggebend für das (noch) vorhandene Emissionspotenzial. Unzureichend stabilisiertes Material - d.h. mikrobielle Umsetzungsprozesse sind noch möglich – kann zur Freisetzung belasteter Sickerwässer und zur Bildung gasförmiger Emissionen führen. Stabilität ist eine komplexe Eigenschaft des Abfallmaterials, die u.U. nur durch mehrere, einander ergänzende Parameter beschrieben werden kann. Einfach zu bestimmende Summenparameter, wie Glühverlust oder der gesamte organische Kohlenstoff (TOC), geben wenig Aufschluss über den Zustand (Stabilitätsgrad) der organischen Substanz.

Zur Bestimmung der biologischen Stabilität von Feststoffproben stehen u.a. biologische Tests zur Verfügung. Bei der Ermittlung der Gasspendensumme (GS) mittels Inkubationsversuch wird Abfallmaterial im Labor unter standardisierten Randbedingungen anaeroben Milieubedingungen ausgesetzt und die gebildete Gasmenge erfasst. Der Test gibt Aufschluss über das Restgasbildungspotenzial einer Altablagerung. Bei der Messung der Atmungsaktivität (AT) wird der Sauerstoffbedarf der Mikroorganismen für den Abbau der noch verfügbaren organischen Substanz einer Feststoffprobe gemessen. Eine Kombination beider Versuche kann sinnvoll sein, um auftretende lag-Phasen (Verzögerung des Einsetzens der mikrobiellen Aktivität) oder Hemmeffekte (Austrocknen, toxische Inhaltsstoffe, hemmende Stoffwechselzwischenprodukte) in einem der beiden Versuche durch die Ergebnisse des ergänzenden Tests zu identifizieren.

Die Aufnahme von Infrarotspektren von Feststoffproben (im mittleren und nahen Infrarot) erlaubt eine umfassende Charakterisierung der Zusammensetzung von komplexen Proben. Dieser Zugang ist relativ neu. In der Vergangenheit wurde in der Regel der rein analytische Weg gewählt. Komplex zusammengesetzte Proben wurden in ihre Komponenten zerlegt und diese einzeln bestimmt, wobei das Ziel auf der quantitativen Erfassung chemischer Substanzen oder Substanzgruppen lag. Das IR-Spektrum subsumiert viele chemische und physikalische Parameter, sodass es als „Fingerprint“ der Probe Rückschlüsse auf deren Eigenschaften zulässt und z.B. für die Ermittlung der biologischen Stabilität herangezogen werden kann.

4.1 Gasspendensumme (GS)

4.1.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Mittels Inkubationsversuch wird Material unter anaeroben Bedingungen hinsichtlich dessen Gasbildung getestet. Dabei werden die Deponie-Milieubedingungen im Labor nachgebildet. Zur detaillierten Durchführung existiert

bereits eine ÖNORM (S 2027-2). Die Menge des gebildeten Gases wird aufgezeichnet. Damit können Gasbildungsraten ($\text{NI kg}^{-1} \text{ TM h}^{-1}$), üblicherweise innerhalb einer Versuchsdauer von 21 oder 90 Tagen ermittelt, sowie das gesamte Gasbildungspotenzial ($\text{NI kg}^{-1} \text{ TM}$), üblicherweise innerhalb einer Versuchsdauer von 300 Tagen ermittelt, abgeschätzt werden.

4.1.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 4: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingung des Parameters Gasspendensumme

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung des Emissionspotenzials von Haus- und Gewerbemüllablagerungen	- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der anaeroben Mikroorganismen beeinträchtigen (Toxizität) - Bestimmungsgrenze: $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (In-Situ Aerobisierung)	- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der anaeroben Mikroorganismen beeinträchtigen (Toxizität) - Einsatzgrenzen in Hinblick auf die Erfolgskontrolle von In-Situ Aerobisierung (siehe Leitfaden Altlasten INTERLAND Band I) - Bestimmungsgrenze: $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$

4.1.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Laut ÖNORM S 2027-2 sind 2 Arten der Probenaufbereitung zulässig (Absiebung auf $< 20 \text{ mm}$ und Zerkleinerung auf $< 10 \text{ mm}$). Vom Siebdurchgang bzw. der zerkleinerten Probe ist mittels Mischkreuzverfahren die Analysenprobe bzw. Rückstellproben herzustellen. Ist eine sofortige Verarbeitung (innerhalb 48 h) nicht möglich, so können die Proben durch Tiefrieren (-18 bis -22°C) stabilisiert werden, wobei darauf zu achten ist, dass das Auftauen schonend erfolgt. Kurzzeitige Aufbewahrung (max. 48 Stunden) bei 4°C ist möglich.

4.1.4 Messung

Die Frischprobe wird auf Wasserkapazität angefeuchtet und in Glasreaktoren unter anaeroben Bedingungen bei 40°C inkubiert. Zur Sammlung und Mengemessung des gebildeten Gases ist ein Eudiometerrohr, welches mit einer Sperrflüssigkeit gefüllt ist, gasdicht aufgesetzt. Über ein Steigrohr verdrängt das gebildete Gas die Sperrflüssigkeit in ein Ausgleichsgefäß. Das Eudiometerrohr ist mit einer Skala versehen, die ein Ablesen des gebildeten Gasvolumens ermöglicht, wobei der durch die Wassersäule hervorgerufene unterschiedliche Innendruck rechnerisch berücksichtigt wird. Durch Einbeziehung von Außentemperatur und Luftdruck ist es möglich die gebildete Gasmenge auf Normbedingungen (0°C , 1013 mbar) zu standardisieren (s. ÖNORM S 2027-2).

4.1.5 Auswertung

Die Durchführung der Auswertung erfolgt gemäß ÖNORM S 2027-2.

Angabe des Endergebnisses:

$$GS_{21} = \sum \frac{\Delta V \cdot 100}{m \cdot wT}$$

GS Gasspendensumme in 21 Tagen Bewertungszeitraum (NI kg⁻¹ TM)

ΔV gebildete Gasmenge zwischen 2 aufeinanderfolgenden Ablesungen (Nml)

m Masse der eingewogenen Probe (g FM)

wT Trockenmasse der Probe (% FM)

4.1.6 Qualitätssicherung

Die Bestimmung wird grundsätzlich im Doppelansatz ausgeführt. Bei Überschreiten der Abweichung vom Mittelwert von 10 %, ist eine neuerliche Doppelbestimmung durchzuführen.

Für Untersuchungen von Altablagerungsmaterial wurde eine Versauerung des Probenmaterials durch Stoffwechselzwischenprodukte, die zu Minderbefunden führen kann, nicht beobachtet. Sollte dies auftreten, muss die Versuchsdauer von 21 Tagen verlängert werden.

4.1.7 Kosten

Tabelle 5: Kosten GS

Methode	Preis (€)
Analyse GS ₂₁	Doppelbestimmung (inkl. WG, pH, elektrische Leitfähigkeit) ~400
Analyse GS ₉₀	Doppelbestimmung (inkl. WG, pH, elektrische Leitfähigkeit) ~900

Exkl. Probenahme, Herstellen der Laborprobe (Sieben)

4.1.8 Interpretation

Die Bestimmung der Gasspendensumme mittels Inkubationstest ist zur Abschätzung des Restgasbildungspotenzials insofern sehr gut geeignet als dabei die natürlichen Bedingungen im Deponiekörper bestmöglich nachgebildet werden.

Für Altablagerungsmaterial (Absiebung auf < 20 mm) hat sich gezeigt, dass durch Ermittlung der Gasspendensumme über 90 Tage (GS₉₀) je nach Stabilitätsgrad 70 % (GS₉₀ < 4 NI kg⁻¹ TM, GS₂₁ < 2 NI kg⁻¹ TM) bis 85 % (GS₉₀ > 12 NI kg⁻¹ TM, GS₂₁ > 9 NI kg⁻¹ TM) des Gesamtgasbildungspotenzials erfasst werden; durch GS₂₁ nur 40 % (GS₂₁ < 2 NI kg⁻¹ TM) bis 60 % (GS₂₁ > 9 NI kg⁻¹ TM). Das Gesamtgasbildungspotenzial wurde für diese Berechnung mit GS₃₀₀ gleichgesetzt, da nach spätestens 300 Tagen, die Gasproduktion bei sämtlichen (n=6) untersuchten Proben aus Altablagerungen nur mehr unwesentlich war. Unter Berücksichtigung des Wassergehalts der Probe und des Anteils der untersuchten Fraktion (< 20 mm) an der Originalprobe kann somit das tatsächliche gesamte Gasbildungspotenzial einer Probe bzw. einer Altablagerung abgeschätzt werden.

Bei Verdacht auf bzw. bei Ermittlung von toxischen Verhältnissen mittels Biotests (s. 2) können e.v. auftretende verlängerte lag-Phasen zu Beginn des Inkubationsversuchs bei einer Versuchsdauer von 21 Tagen zu

Fehlbefunden führen. Im Lauf einer längeren Versuchsdauer ($> GS_{90}$) werden solche anfänglichen lag-Phasen jedoch weitgehend ausgeglichen.

Untersuchungen von Material aus zwei Altablagerungen (kommunale Abfälle, Ablagerungsalter 10-30 Jahre), welche nachgewiesenermaßen zu einer Belastung des Grundwassers mit organischen Inhaltsstoffen führten, ergaben Werte von maximal 11 bzw. 27 $\text{NI kg}^{-1} \text{ TM}$ für GS_{21} (Fraktion $< 20 \text{ mm}$).

Vergleichsweise dazu liegt der Grenzwert für GS_{21} , der derzeit in Österreich (Novelle (BGBl. 49/2004) der Deponieverordnung (BGBl. 164/1996)) für die Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien gefordert wird, bei 20 $\text{NI kg}^{-1} \text{ TM}$. Material, welches diesen Kriterien entspricht wird definitionsgemäß als „stabil“ bezeichnet. Dabei wird unter „stabilem“ Material solches verstanden, dessen Gesamtgasbildungspotenzial im Vergleich zu unbehandelten Siedlungsabfällen ($\sim 200 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) um mind. 90 % reduziert ist.

Dieser Grenzwert beschreibt allerdings nicht Material aus Altablagerungen dessen Potenzial hinsichtlich flüssiger Emissionen ein „umweltverträgliches“ Maß aufweist. Untersuchungen im Rahmen des Projekts INTERLAND ergaben, dass Ablagerungsmaterial, obwohl oben genannter Grenzwert im Mittel eingehalten ist, mit einer Sickerwasserbelastung an organischen Inhaltsstoffen verbunden sein können, die sofern es ungehindert in den Untergrund austreten kann.

Im Rahmen des Projekts INTERLAND durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass Altablagerungsmaterial, welches die Anforderungen für Massenabfalldeponien laut Deponieverordnung (BGBl. 164/1996) erfüllt ($GS_{21}=20 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$), die in ÖNORM S 2088-1 (Gefährdungsabschätzung Altlasten, Schutzgut Grundwasser) angeführte Eluatqualität hinsichtlich organischer Belastung nicht erfüllt. (INTERLAND Endbericht, 2006)

In Tabelle 14 wird die Gasspendensumme (GS_{21}) mit weiteren Parametern, die derzeit zur Charakterisierung der organischen Substanz von Feststoffproben aus Ablagerungen von Haus- und Gewerbemüll verwendet werden, hinsichtlich Aussage, Dauer, Durchführung der Bestimmung und Kosten verglichen.

4.1.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Für abfallrelevante Anwendungen wird die Analysemethode in folgendem Zusammenhang angewendet:

- Routinemäßige Anwendung als Teil der Normenserie S 2027 „Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologischen Abfällen“ bzw. der „Richtlinie für die mechanisch-biologische Behandlung von Abfällen“ zur Prozesskontrolle (Eigen- und Fremdüberwachung) von MBA-Anlagen (ÖNORM S 2027-2).
- Die Novelle (BGBl. 49/2004) der Deponieverordnung (BGBl. 164/1996) schreibt einen Grenzwert ($20 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) für die Ablagerungsfähigkeit von mechanisch-biologisch behandelten Siedlungsabfällen auf Massenabfalldeponien vor.
- Im Bereich Altablagerungen wird die Methode nicht routinemäßig angewandt. Es existieren erste Erfahrungen für den Einsatz zur Bewertung von Altablagerungen und im Rahmen der Erfolgskontrolle von In-situ Aerobisierungsprozessen (INTERLAND Endbericht, 2006).

4.2 Atmungsaktivität (AT)

4.2.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Als Atmungsaktivität einer Probe bezeichnet man den Sauerstoffverbrauch pro Zeiteinheit während des aeroben mikrobiellen Abbaus von verfügbarer organischer Substanz. Die Atmungsaktivität kann über die Messung des verbrauchten O₂ oder des gebildeten CO₂ ermittelt werden.

4.2.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 6: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen des Parameters Atmungsaktivität

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung des Emissionspotenzials von Haus- und Gewerbemüllablagerungen	- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der aeroben Mikroorganismen hemmen (Toxizität) - Bestimmungsgrenze: 1 mg O ₂ g ⁻¹ TM
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (In-Situ Aerobisierung)	- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der aeroben Mikroorganismen hemmen (Toxizität) - Einsatzgrenzen in Hinblick auf die Erfolgskontrolle von In-Situ Aerobisierung (s. Leitfaden Altasten INTERLAND Band I) - Bestimmungsgrenze: 1 mg O ₂ g ⁻¹ TM

4.2.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Laut ÖNORM S 2027-1 sind 2 Arten der Probenaufbereitung zulässig (Absiebung auf <20 mm und Zerkleinerung auf <10 mm). Vom Siebdurchgang bzw. der zerkleinerte Probe ist mittels Mischkreuzverfahren die Analysenprobe bzw. Rückstellproben herzustellen. Ist eine sofortige Verarbeitung (innerhalb von 48 h) nicht möglich, so können die Proben durch Tiefrieren (-18 bis -22°C) stabilisiert werden, wobei darauf zu achten ist, dass das Auftauen schonend (über 24 h) erfolgt. Kurzzeitige Aufbewahrung (max. 48 Stunden) bei 4°C ist möglich. Falls nötig können Störstoffe (Glas, Steine...) aussortiert werden; die Massenanteile sind zu dokumentieren.

4.2.4 Messung

Die Bestimmung der AT erfolgt mit einem Sapromat, einem Respiromat oder einem gleichwertigen Gerät bei einer Temperatur von 20 ± 1°C. Die Atmungsaktivität kann über einen beliebigen Zeitraum erfolgen. Zumeist wird sie über einen Zeitraum von 4 (AT₄) bzw. 7 (AT₇) Tagen ermittelt (s. ÖNORM S 2027-1).

4.2.5 Auswertung

Die Durchführung der Auswertung erfolgt gemäß ÖNORM S 2027-1.

Angabe des Ergebnisses:

AT_x (mg O₂ g⁻¹ TM)

4.2.6 Qualitätssicherung

Die Bestimmung wird grundsätzlich im Doppelansatz ausgeführt. Bei Überschreiten der Abweichung vom Mittelwert von 10 %, ist eine neuerliche Doppelbestimmung durchzuführen. Bei anfänglich auftretender lag-Phase ist eine Verlängerung des Versuchs um die Dauer der lag-Phase durchzuführen.

4.2.7 Kosten

Tabelle 7: Kosten AT

Methode		Preis (€)
Analyse (inkl. pH)	Doppelbestimmung	~80
Zusatzanalyse Wassergehalt	Doppelbestimmung	~10

Exkl. Probenahme, Herstellen der Laborprobe (Sieben)

4.2.8 Interpretation

Der bei der Bestimmung der Atmungsaktivität ermittelte Sauerstoffbedarf des Materials entspricht dem Gehalt an (aerob) mikrobiell verfügbaren organischen Verbindungen. Unter der Annahme, dass keine toxischen Inhaltstoffe vorhanden sind, kann die Atmungsaktivität des Materials als Maß für das noch vorhandene Emissionspotenzial herangezogen werden. Im Gegensatz zum Gasbildungspotenzial, welches die unter anaeroben (Deponie)bedingungen gesamte mögliche Gasproduktion wird mittels Atmungsaktivität die aktuelle Aktivität des Materials bestimmt. Es ist daher von untergeordneter Bedeutung, dass die Sauerstoffzehrung bis zum Versuchsende nicht abgeschlossen ist.

Bei Verdacht auf bzw. bei Ermittlung von toxischen Verhältnissen mittels Biotests wird eine Versuchsdauer von mind. 7 Tagen empfohlen, da e.v. auftretende verlängerte lag-Phasen bei einer Versuchsdauer von 4 Tagen zu Fehlbefunden führen können.

Für MBA-Material, das in Massenabfalldeponien abgelagert wird, wird nach der derzeitigen Novelle (BGBl. 49/2004) der österreichischen Deponieverordnung (BGBl. 164/1996) ein Grenzwert von $7 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$ gefordert. Aus Untersuchungen im Rahmen des Projekts INTERLAND (Ablagerung kommunaler Abfälle mit einem Ablagerungsalter von 10-30 Jahren) wird allerdings deutlich, dass auch bei Einhalten jenes Grenzwerts (Mittelwert: $3,5 \text{ mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TM}$, Maximum: $8,8 \text{ mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TM}$) die mit dem Sickerwasser ausgetragenen Frachten an organischer Belastung zu nachweislicher Belastung des Grundwassers führen können (CSB) (INTERLAND Endbericht, 2006). Dieser Grenzwert kann jedoch nicht 1:1 herangezogen werden um die Anforderungen an Altablagerungen hinsichtlich eines unbedenklichen Emissionspotenzial zu beurteilen. Im Rahmen von INTERLAND durchgeführte Untersuchungen ergaben, dass um die in der ÖNORM S 2088-1 (Gefährdungsabschätzung Altlasten, Schutzgut Grundwasser) als unbedenklich angeführte Eluatqualität von Material aus Altablagerungen hinsichtlich organischer Inhaltsstoffe (CSB $<800 \text{ mg kg}^{-1} \text{ TM}$) der mittlere Wert für AT₄ bei $2 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM lag}$ (INTERLAND Endbericht, 2006).

In Tabelle 14 wird die Atmungsaktivität mit weiteren Parametern, die derzeit zur Charakterisierung der organischen Substanz von Feststoffproben aus Ablagerungen von Haus- und Gewerbemüll verwendet werden, hinsichtlich Aussage, Dauer, Durchführung der Bestimmung und Kosten verglichen.

4.2.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Für abfallrelevante Anwendungen wird die Analysenmethode in folgendem Zusammenhang angewendet:

- Routinemäßige Anwendung als Teil der Normenserie S 2027 „Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologischen Abfällen“ bzw. der „Richtlinie für die mechanisch-biologische Behandlung von Abfällen“ zur Prozesskontrolle (Eigen- und Fremdüberwachung) von MBA-Anlagen (ÖNORM S 2027-1).
- Die Novelle (BGBl. 49/2004) der Deponieverordnung (BGBl. 164/1996) schreibt einen Grenzwert ($7 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$) für die Ablagerungsfähigkeit von mechanisch-biologisch behandelten Siedlungsabfällen auf Massenabfalldeponien vor.
- Im Bereich Altablagerungen wird die Methode nicht routinemäßig angewandt. Es existieren erste Erfahrungen zum Einsatz im Rahmen der Dimensionierung von In-Situ Aerobisierung für die Berechnung des erforderlichen Luftbedarfs. Dazu wird die Atmungsaktivität über 42 Tage von den Feststoffproben bestimmt. Aus

der Summenlinie des Sauerstoffverbrauchs kann unter Zuhilfenahme einer Lineweaver-Burk-Linearisierung der theoretische maximale Sauerstoffbedarf AT_{\max} errechnet werden (s. Technischer Leitfaden, In-situ Verfahren zur Sicherung und Sanierung von Altablagerungen).

4.3 Infrarot-Spektroskopie

4.3.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie lässt sich die chemische Natur von komplex zusammengesetzten Materialien umfassend darstellen.

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von IR-Strahlung durch Moleküle des untersuchten Materials. Dabei werden durch Absorption von IR-Strahlung Molekül(gruppen) zu Schwingungen angeregt. Der durch bestimmte funktionelle Gruppen absorbierte Energiebetrag wird als Absorptionsbande im IR-Spektrum sichtbar. Das Infrarotspektrum ist die Aufzeichnung der Intensität der absorbierten Strahlung gegen die Wellenzahl (cm^{-1}).

Für die Analyse von Material aus Altablagerungen können grundsätzlich das mittlere Infrarot ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) – der Bereich der Grundschrwingungen – und das nahe Infrarot ($1280 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) – der Bereich der Oberton- und Kombinationsschwingungen – eingesetzt werden.

In diesem Leitfaden wird der Einsatz von Fourier Transformation-Infrarot (FT-IR)-Spektroskopie zur Analyse von Abfallproben im Allgemeinen bzw. von Material aus Altablagerungen im speziellen im Bereich des mittleren IR beschrieben. Im Gegensatz zu Reinsubstanzen kommt es bei komplexen Proben zur Überlagerung von Absorptionsbanden. Die Interpretation solcher Spektren stützt sich daher hauptsächlich auf einige Indikatorbanden, die davon nicht oder nur geringfügig betroffen sind.

Generell ist anzumerken, dass die Anwendung der Methode eine gewisse Erfahrung mit dem Einsatz von Infrarotspektroskopie zur Charakterisierung von Abfallproben erfordert.

4.3.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 8: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen der IR-Spektroskopie

Einsatzbereich	Auswertemethode	Einsatzrandbedingung
Bewertung des Stabilitätsgrads bzw. des Emissionspotenzials von Ablagerungen von Haus- und hausmüllähnlichen Abfällen	A) Auftreten von Indikatorbanden	-typ. Zusammensetzung kommunaler Abfälle erforderlich (bei hohen Anteilen spezifischer Gewerbe- oder Industrieabfälle kann eine Überlagerung der für Hausmüll-typischen Banden auftreten) -Erfahrung in der Interpretation von IR-Spektren erforderlich
	B) Intensitäten von Indikatorbanden	-Einheitliche Vermessung der Indikatorbanden für alle betrachteten Proben muss gewährleistet sein. typ. Zusammensetzung kommunaler Abfälle erforderlich (bei hohen Anteilen spezifischer Gewerbe- oder Industrieabfälle kann eine Überlagerung der für Hausmüll-typischen Banden auftreten)
	C) multivariate computer-unterstützte Auswertung	-umfassende Zahl an Referenzproben erforderlich
Erfolgskontrolle bei In-Situ Aerobisierung	A) Auftreten von Indikatorbanden	-Ausgangsreaktivität muss bestimmtes Level haben, Richtwert: TOC: min 8 % TM, AT ₄ min 7 mg O ₂ g ⁻¹ TM
	B) Intensitäten von Indikatorbanden	-Einheitliche Vermessung der Indikatorbanden für alle betrachteten Proben muss gewährleistet sein. Die Indikatorbanden dürfen nicht durch weitere Banden überlagert sein.
	C) multivariate computer-unterstützte Methoden	Umfassende Zahl an Proben erforderlich
Identifikation von dominierenden Bestandteilen von Altablagerungen unbekanntem Inhalts (z.B. Baurestmassen, Monodeponien...)	A) Auftreten von Indikatorbanden	-Spektren von Referenzmaterialien müssen verfügbar sein -Erfahrung in der Interpretation von IR-Spektren erforderlich
	B) multivariate computer-unterstützte Methoden Vergleich mit Reinsubstanzen oder definierten Abfallkomponenten z.B. mittels Spektrenbibliothek	-Spektren von Referenzmaterialien müssen verfügbar sein

4.3.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

IR Spektren lassen sich grundsätzlich von Proben aller Aggregatzustände, sowie im gelösten Zustand aufnehmen. Im Folgenden wird beispielhaft die Vorgangsweise für die Aufnahme von IR-Spektren aus Feststoffproben bzw. gefriergetrockneten Flüssigproben unter Anwendung der Kaliumbromid-Pressling Methode beschrieben.

Feststoff

Die frische Laborprobe (gesiebt <20 mm) wird luftgetrocknet, gemahlen und <0,63 mm abgesiebt. Die getrockneten, gemahlten Proben können bei Raumtemperatur gelagert werden. Es ist darauf zu achten, dass keine Feuchtigkeit zur Probe gelangt. Die aufbereitete Probe wird im Verhältnis 1:100 mit KBr (Reinheitsgrad für FT-IR) gemischt, in einem Achatmörser verrieben und zu einem Pressling verarbeitet (Druck: $7 \cdot 10^4 \text{ N cm}^{-2}$). Für Material aus Ablagerungen von Haus- und Gewerbemüll werden mit einer Probeneinwaage von 2 mg IR-Spektren erhalten, deren stärkste Banden Transmissionswerte von 10 % in der Regel nicht unterschreiten. Von Material mit einer Korngröße von <0,63 mm ist allerdings eine Teilprobe von mind. 1 g erforderlich um eine repräsentative Prüfprobe zu gewährleisten (prEN 15002:2004). Daher ist eine Mehrfachbestimmung erforderlich. Die Anzahl der erforderlichen Wiederholungen richtet sich nach den Eigenschaften bzw. der beabsichtigten Auswertemethode (s. Tabelle 9).

Flüssigproben (Sickerwasser)

Von Flüssigproben kann nach Gefriertrocknung wie von einer Feststoffprobe das IR-Spektrum aufgenommen werden. Das Volumen der zu trocknenden Flüssigprobe ist abhängig von der erwarteten Konzentrationen an Inhaltsstoffen und so zu wählen, dass ausreichend Material für die Herstellung der Presslinge vorhanden ist. Aus den bisherigen Erfahrungen mit Sickerwasser aus Altablagerungen kann eine Menge von 10 - 20 ml empfohlen werden. Der Rückstand aus der Gefriertrocknung wird durch Mörsern homogenisiert. Die so aufbereitete Probe wird wie eine Feststoffprobe zu einem Pressling verarbeitet.

Sickerwasser, das nicht sofort gefriergetrocknet werden kann, kann bei -20°C aufbewahrt werden. Gefriergetrocknete Proben können bei Raumtemperatur aufbewahrt werden.

4.3.4 Messung

Generell können IR-Spektren im Durchstrahlverfahren (Transmissionsmodus) oder mittels Reflexionstechniken, wie z.B. der ATR (abgeschwächte Totalreflexion) oder der DRS (diffuse Reflexionsspektroskopie) aufgenommen werden.

Im Folgenden wird die Vorgangsweise bei Anwendung der Messung im Transmissionsmodus näher beschrieben. Dieser wurde im Rahmen der Untersuchungen des Projekt INTERLAND eingesetzt und hat sich für die Analyse von Material aus Altablagerungen bewährt.

Die Messung erfolgt unmittelbar anschließend an die Probenvorbereitung unter Umgebungsbedingungen. Eine Auflösung von 4 cm^{-1} und 32 Scans, die gemittelt werden, führen zu zufriedenstellenden Ergebnissen. Die stärkste auftretende Bande sollte eine Transmission von 10 - 15 % aufweisen.

4.3.5 Auswertung

Bei Verwendung der KBr-Presslingtechnik ergeben sich durch bedingte Reproduzierbarkeit der Schichtdicke, des Aufmahlgangs der Probe, sowie der Konzentrationsinhomogenität im Pressling gewisse Einschränkungen für quantitative Messungen. Im Folgenden sind unterschiedliche Möglichkeiten der Spektrenauswertung von Abfallmaterial bzw. Material aus Altablagerungen beschrieben.

A) Auftreten von Indikatorbanden

Banden, die im Absorptionsspektrum sichtbar sind, werden als vorhanden gewertet, wenn sie als deutlich erkennbare Banden oder als Schulter ausgebildet sind. Die Lage der Maxima (cm^{-1}) sowie die Gestalt (deutlich, scharf, breit, Schulter) (s. Abbildung 2) der Bande werden dokumentiert.

Bei schwachen Banden kann die Lage durch Betrachtung der 2. Ableitung des Absorptionsspektrums präzisiert werden. Grundsätzlich kann die Identifizierung einzelner Banden durch Vergleich mit Spektren von Reinsubstanzen, mit Spektren von Reinsubstanzen in Kombination mit der zu analysierenden Probe (Matrixeffekte) oder mit Spektren von bekannten Probenbestandteilen (z.B. Papier) erfolgen. Für Altablagerungen im speziellen kann weiters die Zusammenstellung an bereits gut dokumentierten Indikatorbanden (Tabelle 11 und Tabelle 12) zur Interpretation herangezogen werden.

Endergebnis: Ja/Nein Matrix für das Auftreten von Indikatorbanden.

Für die Interpretation kann wie in

Abbildung 3 beschrieben vorgegangen werden.

Der Vorteil dieser Art der Auswertung liegt in ihrer raschen Durchführung; Erfahrung in der Interpretation von IR-Spektren von komplex zusammengesetzten Proben ist allerdings erforderlich. Eine Auflistung möglicher Fragestellungen, die mit dieser Auswertemethode bearbeitet werden kann, findet sich in Tabelle 8.

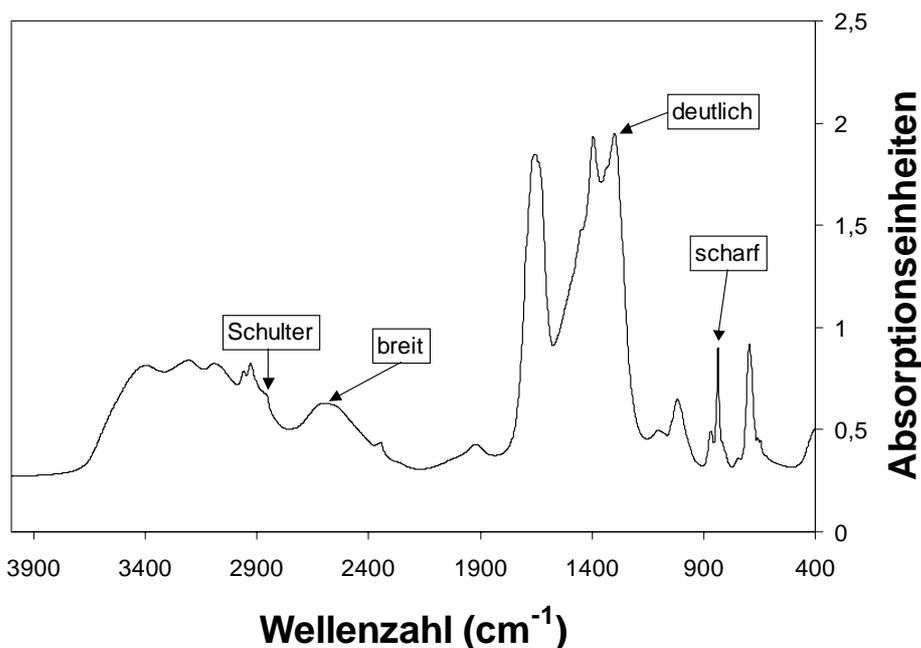


Abbildung 2: Gestalt von Banden im IR-Absorptionsspektrum

B) Intensitäten von Indikatorbanden:

Aufgrund der bei komplexen Proben üblicherweise auftretenden Überlagerungen von Banden kann eine Integration der Banden-Fläche selten sinnvoll angewandt werden. Für bestimmte Fragestellungen (z.B. Prozessverläufe) kann jedoch die Veränderung der maximalen Absorbanz von bestimmten Indikatorbanden (Bandenhöhe) bzw. deren Verhältnis zueinander betrachtet werden.

Da es sich bei Ablagerungsmaterial um komplex zusammengesetztes und unter Umständen sehr inhomogenes Material handelt muss geprüft werden, ob eine einheitliche Art der Vermessung zur Bestimmung der Intensität im Bandenmaximum für alle zu betrachtenden Proben möglich ist.

Im Anhang (Kap. 6.5) ist beispielhaft der Einsatz des Werts des Verhältnisses der maximalen Absorptionsintensität bei 2925 / 1630 cm^{-1} als Kennwert für den Stabilisierungsgrad angeführt.

Endergebnis: Wert für maximale Absorption einer Indikatorbande (Absorptionseinheiten) oder Wert für Verhältnis von Intensitäten definierter Indikatorbanden (dimensionslos).

Zur Anwendung dieser Auswertemethode ist Erfahrung in der Interpretation von IR-Spektren von Abfallproben nicht unbedingt erforderlich. Ein weiterer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass eindeutige (Grenz)werte definiert werden können.

C) Multivariate computerunterstützte Methoden

Der Einsatz multivariater Methoden ermöglicht die Einbeziehung der Information ganzer Wellenzahlenbereiche (nicht nur einzelner Banden) zur Interpretation.

Weiters können so auch geringe spektrale Unterschiede zur Charakterisierung bestimmter Eigenschaften herangezogen werden.

Beispielsweise können Clusteranalysen oder Spektrenbibliotheken zur Klassifizierung von Proben eingesetzt werden. Voraussetzung für eine solche Anwendung ist allerdings eine ausreichend große Zahl an Referenzproben (je nach Fragestellung: mind. 70), die für die Erstellung von Spektrenbibliotheken bzw. für die Bildung von Modellen zur Klassifikation herangezogen werden können.

4.3.6 Qualitätssicherung

Tabelle 9: Maßnahmen der Qualitätssicherung für IR-Messungen

Auswertung	Anzahl der Messwiederholungen	Klarheit des Presslings
A) Auftreten von Indikatorbanden	Mind. 2 Wiederholungen	Leichte Trübung stört nicht
B) Intensität von Indikatorbanden	Mind. 3 Wiederholungen	Spektren von trüben Presslingen dürfen nicht verwendet werden, da dies durch enthaltene Feuchte bedingt sein kann. <i>O-H-gruppen des Wassers absorbieren im Bereich 4000 – 400 cm^{-1}), was zu einer Verfälschung der vermessenen Indikatorbanden führen kann. Mögliche Ursachen für Wasser in der Probe sind unzureichend getrocknetes KBr oder zu hohe Luftfeuchte.</i>
C) multivariate computerunterstützte Methoden	Mind 3 Wiederholungen .	Spektren von trüben Presslingen dürfen nicht verwendet werden, da dies durch enthaltene Feuchte bedingt sein kann. <i>O-H-gruppen des Wassers absorbieren im Bereich 4000 – 400 cm^{-1}), was zu einer Verfälschung der vermessenen Indikatorbanden führen kann. Mögliche Ursachen für Wasser in der Probe sind unzureichend getrocknetes KBr oder zu hohe Luftfeuchte.</i>

4.3.7 Kosten

Tabelle 10: Kosten IR-Spektroskopie

Methode		Preis (€)
Probenaufbereitung Feststoffprobe	Lufttrocknen, mahlen	~45
Probenaufbereitung Flüssigprobe	Gefriertrocknen, mörsern	~25
Analyse	Einfachmessung	~40

Exkl. Probenahme, Herstellen der Laborprobe (Sieben)

4.3.8 Interpretation

Die beiden folgenden Tabellen geben eine Übersicht über in IR-Spektren von Material aus Altablagerungen relevante Indikatorbanden und den jeweiligen funktionellen Gruppen bzw. Verbindungsklassen, welchen diese zugeordnet werden können.

Tabelle 11: Übersicht über die wichtigsten Indikatorbanden, deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen von organischen Verbindungsklassen, die in Altablagerungen von Relevanz sind, sowie deren Information bei Auftreten in Spektren von Feststoff-, sowie Eluatproben von Material aus Altablagerungen.

Bande			
Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe bzw. Verbindungsklasse	Information bei Auftreten in Spektren von Feststoffproben	Information bei Auftreten in Spektren von Eluatproben
>3000	N-H; Amide	-	Organische reduzierte N-Verbindungen vorhanden, Hinweis auf anaerobes Milieu
2930-2920	C-H; aliph. Methylengruppe	Organische Verbindungen vorhanden	Organische Verbindungen vorhanden
2960	C-H; aliph. Methylgruppe	Organische Verbindungen vorhanden	Organische Verbindungen vorhanden
2870	C-H; aliph. Methylgruppe	Organische Verbindungen vorhanden	Organische Verbindungen vorhanden
2850	C-H; aliph. Methylengruppe	Organische Verbindungen vorhanden	Organische Verbindungen vorhanden
2570-2550	S-H; Thiolgruppe	-	Hinweis auf anaerobes Milieu
1740-1720	C=O; Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren, Ester	Reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
1680-1620	C=O; Karboxylate, Amide	Reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
	C=C; arom. Verbindungen, Alkene	u.U.reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
1560-1530	N-H; Amide	Reaktives Material	Organische reduzierte N-Verbindungen vorhanden, Hinweis auf anaerobes Milieu
1515-1505	aromatische Strukturen; Lignin	Schwer abbaubares organisches Material	-
1430-1425	COO ⁻ ; Karbonsäuren	Reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
1165-1160	C-O-C; Polysaccharide	Hinweis auf hohe Gehalte an Zellulose	Organische Verbindungen vorhanden
1320	C-N; Amine	Reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
1260-1240	C-O; Carbonsäuren	Reaktives Material	Organische Verbindungen vorhanden
	C-N; Amide		
1080	C-O-C; Polysaccharide	Hinweis auf hohe Gehalte an Zellulose	Organische Verbindungen vorhanden

Tabelle 12: Übersicht über die wichtigsten Indikatorbanden, deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen von anorganischen Verbindungen bzw. Verbindungsklassen, die in Altablagerungen von Relevanz sind, sowie deren Information bei Auftreten in Spektren von Feststoff-, sowie Eluatproben von Material aus Altablagerungen. Generell sind Banden von anorganischen Verbindungen bzw. Verbindungsklasse **scharf** ausgeprägt (s. Abbildung 2).

Bande			
Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe bzw. Verbindungsklasse	Information bei Auftreten in Spektren von Feststoffproben	Information bei Auftreten in Spektren von Eluatproben
3695	SiO-H, Tonminerale	Silikatisches Material	-
3650	Kaolinit	Kaolinhaltiges Material	-
3620	SiO-H, Tonminerale	Silikatisches Material	-
2520	C-O; Karbonat	Karbonathaltiges Material	-
1430-1425	C-O; Karbonat	Karbonathaltiges Material	-
1400-1384	N-O; Nitrat	Hinweis auf aerobes Milieu	Hinweis auf aerobes Milieu
1140-1180	S-O; Sulfat	Sulfatreiches Material	Hinweis auf aerobes Milieu
1080	Si-O-Si; Quarz	Silikatisches Material	-
1030	Si-O; Tonminerale	Silikatisches Material	-
875	C-O; Karbonat	Karbonathaltiges Material	-
798	Quarz	Silikatisches Material	-
712	C-O; Karbonat	Karbonathaltiges Material	-
610-680	S-O; Sulfat	Sulfatreiches Material	Hinweis auf aerobes Milieu

Für die Interpretation von IR-Spektren aus Altablagerungen ist generell Erfahrung mit IR-Spektren von komplexen Proben erforderlich. Das folgende Schema (Abbildung 3) bietet eine Hilfestellung zur Vorgangsweise für die Interpretation einer Feststoff-Einzelprobe.

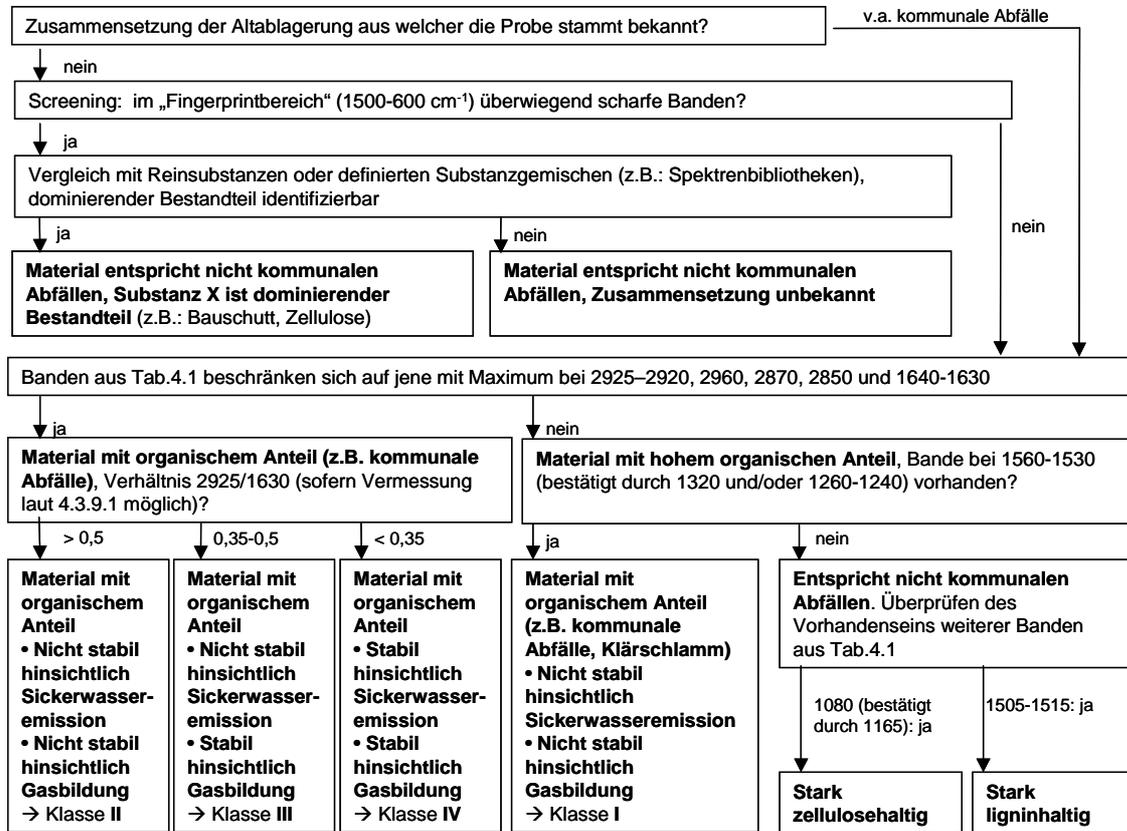


Abbildung 3: Interpretationsschema zur Beurteilung von Einzelproben aus Ablagerungen unbekanntes Inhalts bzw. zur Beurteilung der Stabilität von Ablagerungen von Abfällen mit hohem organischen Anteil. Die Angaben zu Banden beziehen auf die Wellenzahl (cm⁻¹) der Maxima. Die Angaben zu den Klassen beziehen sich auf jene in Tabelle 14 beschriebenen „Stabilitätsklassen“

In Tabelle 13 wird FT-IR Spektroskopie mit weiteren Parametern, die derzeit zur Charakterisierung der organischen Substanz von Feststoffproben aus Ablagerungen von Haus- und Gewerbemüll verwendet werden, hinsichtlich Aussage, Dauer, Durchführung der Bestimmung und Kosten verglichen.

4.3.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Die Infrarot-Spektroskopie zur Charakterisierung komplexer Umweltproben wurde bisher im Rahmen der Grundlagenforschung für folgende Fragestellungen angewandt: Bestimmung des Abbaugrades des organischen Anteils verschiedener Materialien, wie z. B. Boden, Material aus mechanisch-biologischer Restmüll-Vorbehandlung, Kompost, Klärschlamm.

Die Standardisierung für routinemäßige abfallrelevante Anwendungen befindet sich im Entwicklungsstadium:

- Beurteilung des Stabilitätsgrads von Material aus Altablagerungen kommunaler Abfälle
- Identifikation von Material unbekannter Zusammensetzung: Identifikation von Schlämmen aus der Papierindustrie als Hauptkomponente einer Altablagerung (z.B.: Smidt und Schwanninger, 2005)
- Prozesskontrolle Kompostierung und Qualitätskontrolle von Kompostendprodukten (z.B. Smidt et al., 2002): möglich, es existieren keine Leitfäden, die Methode wird noch nicht routinemäßig angewandt
- Prozesskontrolle mechanisch-biologische Restmüllbehandlung (z.B. Smidt und Schwanninger, 2005): möglich, es existieren keine Leitfäden, die Methode wird noch nicht routinemäßig angewandt
- Prozesskontrolle Klärschlammbehandlung möglich, es existieren keine Leitfäden, die Methode wird noch nicht routinemäßig angewandt
- Erfolgskontrolle In-Situ Aerobisierung von Altablagerungen

Im Anhang zu diesem Leitfaden sind unter 7.5 die Möglichkeiten des Einsatzes von IR-Spektroskopie für die Erfolgskontrolle von In-Situ-Aerobisierung von Altablagerungen kommunaler Abfälle näher beschrieben.

4.4 Vergleich der vorgestellten Stabilitätsparameter sowie konventioneller Parameter zur Charakterisierung der organischen Substanz in Altablagerungen

Tabelle 13: Vergleich von Parametern zur Beschreibung der organischen Substanz in Ablagerungen, +...geeignet, -...ungeeignet

Parameter	Kosten (~€)	Durchführung					Informationsgehalt			Eignung zur Prozesskontrolle In-Situ Aerobisierung	
		(Aufbereitung, WG / Messung, Interpretation)	Aufbereitung der Laborprobe (gesiebt < 2 cm (Dauer))	Messung (Dauer)	Prüfmenge	Probenlagerung	Eigenschaften des Materials, die die Messung beeinträchtigen können	Stabilitätsgrad bzw. Emissionspotenzial	Identifikation von Hauptkomponenten		Aussage (an)aerob
FT-IR Spektroskopie	55 / 65		Lufttrocknen, Mahlen (4-6 Tage)	1h	2-20 g TM	Raumtemperatur	-	+	+	+	
TOC, Glühverlust	55 / 60		Lufttrocknen, Mahlen (4-6 Tage)	1 Tag	2-20 g TM	Raumtemperatur	-	-	-	-	Der absolute C-austrag lässt sich besser aus den C-Frachten der Abluft ermitteln
Atmungsaktivität	10 / 80	keine	4-7 Tage	1 kg FM	-20°C	toxische Substanzen, die die aerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+	-	-	+	
Gaspendensumme	10 / min 400	keine	min 21 Tage abhängig von Stabilitätsgrad, Versauerungspotenzial	5 kg FM	-20°C	toxische Substanzen, die die anaerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+	bildet tatsächliches Emissionspotenzial (gasförmig am besten ab)	-	-	+
CSB	20 / 30	Elution (2 Tage)	1,5 Tage (Einsatz tox. Chemikalien nötig)	1 kg FM	-20°C Frischmaterial oder Eluat	Anorgan., oxidierbare Substanzen im Eluat (z.B. Sulfide)	+/- zum Monitoring von Prozessen geeignet, zur Beurteilung der Stabilität einer Einzelprobe nur bedingt geeignet	-	-	+	für Material aus Ablagerungen im niedrigeren Emissionsbereich bessere Auflösung als FT-IR, GS, AT
TOC im Eluat	20 / 32	Elution (2 Tage)	1 Tag	1 kg FM	-20°C Frischmaterial oder Eluat	Hohe Leitfähigkeit	+/- zum Monitoring von Prozessen geeignet, zur Beurteilung der Stabilität einer Einzelprobe nur bedingt geeignet	-	-	+	für Material aus Ablagerungen im niedrigeren Emissionsbereich bessere Auflösung als FT-IR, GS, AT
BSB	20 / min 35	Elution (2 Tage)	5 Tage	1 kg FM	-20°C Frischmaterial	toxische Substanzen, die die aerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+/- zum Monitoring von Prozessen geeignet, zur Beurteilung der Stabilität einer Einzelprobe nur bedingt geeignet	-	-	+	für Material aus Ablagerungen im niedrigeren Emissionsbereich bessere Auflösung als FT-IR, GS, AT
NH ₄ , NO ₃	20 / 30	Elution (2 Tage)	0,5 Tage	1 kg FM	-20°C Frischmaterial oder Eluat	-	-	-	+	+/- Hinweis auf Milieubedingungen zur Bestimmung der Stabilität bedingt geeignet	

5 EMISSIONSKONTROLLE (TRITIUM)

5.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Tritium (^3H), ein radioaktives Isotop des Wasserstoffs (Halbwertszeit 4500 Tage) kommt natürlich in nur sehr geringer Konzentration vor (10^{-15} % des gesamten Wasserstoffes). Bei oberirdischen Atombombentests in der 2. Hälfte des 20. Jahrhunderts wurde Tritium in der Atmosphäre verteilt und gelangte über den Niederschlag auch in das Grundwasser. Daher ist es möglich, in einem bestimmten Rahmen die Tritiumgehalte zur Altersbestimmung des Grundwassers heranzuziehen. Nach einem Maximum der Tritiumgehalte in Niederschlägen zwischen 1960 und 1970 sind diese bis heute allerdings wieder weitgehend auf ein beinahe natürliches Niveau abgeklungen. Als Maßeinheit für Tritium dient die sogenannte „Tritiumeinheit“ (TE), was einer Konzentration von einem Tritiumatom auf 10^{18} Wasserstoffatomen entspricht. Derzeit betragen die Tritiumgehalte in den Niederschlägen und in oberflächennahen Grundwässern ca. 10 bis 15 TE.

Im Zuge von Messungen des Tritiumgehalts an Hausmüllsickerwässern wurde festgestellt, dass diese im Vergleich zu rezenten Niederschlägen einen erhöhten Gehalt von Tritium aufweisen. So konnten Werte von über 2000 TE nachgewiesen werden. Aufgrund dieser Werte kann Tritium, unter Berücksichtigung der hydrogeologischen Bedingungen, als Markierung eines potenziellen Eintritts von Deponiesickerwasser in das umgebende Grundwasser verwendet werden.

5.2 Einsatzbedingungen und Einsatzrandbereiche (ERB)

Erhöhte Tritiumgehalte im Sickerwasser konnten bis dato nur bei Hausmülldeponien nachgewiesen werden. Im Sickerwasser reiner Gewerbemülldeponien wurden diese nicht gefunden. Tritium als Tracer zum Nachweis, ob eine Verlagerung von Müllsickerwässern ins Grundwasser stattfindet, kann also prinzipiell nur dann eingesetzt werden, wenn die Tritiumgehalte der Müllsickerwässer eindeutig erhöht sind.

Sind die Gehalte von Tritium im Sickerwasser sowie die Aquifermächtigkeit und die Strömungsgeschwindigkeit des Grundwassers bekannt, so kann über Verdünnungsrechnungen die ins Grundwasser eintretende Sickerwassermenge abgeschätzt werden.

5.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Die Beprobung von Grundwasser ist nach allgemeinen Regeln ohne spezielle Vorkehrungen durchzuführen. Das Probengefäß ist gasdicht zu verschließen. Um Platzen des Probenahmebehälters durch Volumsänderung bei steigender Temperatur zu vermeiden, sollen dieser niemals ganz voll gefüllt werden. Ansonsten sind keine weiteren Vorkehrungen für den Probentransport und die Probenlagerungen vorzusehen. Das Probenahmedatum ist zu notieren, um den radioaktiven Zerfall zwischen Probenahme und Messung bei der Berechnung der Tritiumwerte berücksichtigen zu können.

Um die Messung verfälschende Einflüsse zu beseitigen, wird die Probe zunächst destilliert. Muss eine geringe spezifische Tritiumaktivitätskonzentration erwartet werden, durchlaufen die Proben weiters die elektrolytische Anreicherung, um eine hinreichende Genauigkeit und Nachweisgrenze einhalten zu können. Bei Sickerwasserproben aus Mülldeponien ist dieser Schritt allerdings nicht erforderlich.

5.4 Messung

Die Messung von Tritium erfolgt mittels Flüssigkeitszintillationsspektrometer. Dazu werden die aufbereiteten Proben mit Szintillator vermischt und in ein Messgerät gestellt. Die Messzeit je Probe beträgt etwa 600 Minuten.

Die Angabe des Ergebnisses erfolgt in Tritiumeinheiten (TE) inklusive der Angabe der Messunsicherheit. Eine Tritiumeinheit entspricht $0,11919 \text{ Bq kg}^{-1}$.

5.5 Auswertung

s. 5.8

5.6 Qualitätssicherung

Die Messung von Tritium kann nur in speziell dafür ausgerüsteten Laboratorien durchgeführt werden, wie in Österreich z.B. das Tritiumlabor der ARC Seibersdorf research GmbH. Dieses Tritiumlabor ist gemäß ISO 9001 zertifiziert und akkreditiert für die folgenden Fachgebiete:

Grundwasser, Oberflächenwasser (ICS 13.060.10), Abwasser (ICS13.060.30), Untersuchung von Wasser auf chemische Substanzen (ICS 13.060.50), Untersuchung von Wasser auf physikalische Eigenschaften (ICS 13.060.60), Strahlungsmessung (ICS 17.240)

Weiters erfolgt eine regelmäßige Teilnahme an internationalen Ringversuchen.

5.7 Kosten

Folgende Kosten sind zu berücksichtigen:

Mehrmalige Probenahme von Sickerwasser aus der Deponie sowie von Grundwasser oberstromig und abstromig der Deponie, wobei hier auch mögliche jahreszeitliche Schwankungen berücksichtigt werden sollten.

Charakterisierung der Grundwasserverhältnisse im Umfeld der Deponie falls diese nicht bereits bekannt sind.

Tritiumanalytik: Anzahl der Tritiummessungen je nach Größe der Deponie, der Grundwassersituation bzw. der angestrebten Genauigkeit der Beweissicherung. Mit einem Minimum von 10 Messungen pro Deponie ist zu rechnen.

Analytikkosten pro Probe (exklusive Probenahme):

ohne Anreicherung	mit Anreicherung
€100.-	€ 130.-

5.8 Interpretation

Bei der Auswertung der Messergebnisse muss berücksichtigt werden, dass ältere Grundwässer ebenfalls erhöhte Tritiumgehalte aufweisen können (auf Grund der Anreicherung durch die Atombombentests). Es ist daher die hydrogeologische Situation rund um die zu untersuchende Deponie unbedingt bei der Interpretation der Daten mit einzubeziehen. Am aussagekräftigsten sind Differenzwerte im selben oberflächennahen Grundwasserleiter abstromig und oberstromig zur Deponie.

Tritium als Bestandteil des Wassers selbst ist als idealer Tracer zu bezeichnen, da es sich in seinen chemisch/physikalischen Eigenschaften de facto nicht von den übrigen Wasserstoffisotopen unterscheidet und so direkt den Wasserfluss verfolgbar macht. Im Gegensatz dazu können die bei konventionellen Untersuchungen analysierten hydrochemischen Inhalts- bzw. Schadstoffe (z.B. Stickstoffverbindungen, Phosphorverbindungen, Schwermetalle, etc.) adsorbiert, ausgefällt oder abgebaut werden. Weiters kann eine konventionelle Schadstoffanalytik niemals als eindeutiger Beweis einer Grundwasserkontamination durch Müllsickerwässer gewertet werden, da stets alternative Quellen für die Herkunft dieser Stoffe möglich sind. Wird hingegen Tritium

in einem Müllsickerwasser vorgefunden und erhöhte Tritiumgehalte im Grundwasser abstromig gemessen, so ist das als ein eindeutiger Beweis zu werten.

5.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Das häufige Auftreten erhöhter Tritiumwerte in Sickerwässern von Hausmülldeponien wurde an Hand diverser Messungen auch im Zuge des Projektes INTERLAND eindeutig nachgewiesen. Spendingwimmer (2004) konnte erstmals bei einer Massenabfalldeponie in Oberösterreich Tritiummessungen zur Beweissicherung praktisch nutzen. Da keine erhöhten Tritiumkonzentrationen im Grundwasser nachgewiesen werden konnten, wurde bewiesen, dass kein Eintritt von Müllsickerwasser aus der Deponie in das Grundwasser erfolgt.

6 ANHANG

6.1 Probenahme

6.1.1 Feststoff

Gewinnung der Einzelprobe

Feststoffproben aus Altablagerungen können durch Schürfe oder Bohrungen entnommen werden. Dabei sollte darauf geachtet werden, dass das entnommene Material entsprechend der sensorischen Ansprache nach gleichartigen, als homogen zu bezeichnenden Feststoffeinheiten in Haufen ausgebreitet wird. Die sensorische Beurteilung des Materials der jeweiligen Entnahmestelle sollte dokumentiert werden, insbesondere Geruch, Farbe, Abfallart (sofern erkennbar), auf jeden Fall ist mit einem Foto zu dokumentieren. Die jeweilige Einzelprobe sollte unmittelbar nach Erreichen der Endtiefe aus einem oder mehreren (aus einer homogenen Feststoffeinheit stammenden) Haufen gewonnen werden. Es ist darauf zu achten, dass ausreichend Feinmaterial entnommen wird, ohne die Repräsentativität der Probe zu vermindern. Vor allem bei Altablagerungen kann es aufgrund der Inhomogenität des Materials leicht passieren, dass bestimmte, augenscheinlich für die spätere Analyse besser geeigneten Fraktionen überproportional entnommen werden. Das gesamte entnommene Material, sowie die Grobfraction sind qualitativ zu beschreiben.

Die erforderliche Probenmenge richtet sich nach der Inhomogenität der Ablagerung, der Anzahl an Entnahmestellen sowie der zu bestimmenden Parameter. Als Richtwert kann eine Mindestmenge von 20 kg Material á Einzelprobe angegeben werden.

Herstellung der frischen Laborprobe

Da bekannt ist, dass jene Umsetzungsprozesse, die für das Emissionspotenzial von Altablagerungen aufgrund von organischen Inhaltsstoffen von Bedeutung sind im Feinanteil des Feststoffs ablaufen, wird für die weitergehende Untersuchung im Labor Material < 20 mm verwendet. Die Originalprobe wird durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 20 mm gesiebt, wobei leicht (also ohne Hilfsmittel) zerdrückbare Aggregate durch das Sieb gedrückt werden. Um eine spätere Hochrechnung auf den gesamten Deponiekörper zu ermöglichen wird der Masseanteil des Siebdurchgangs an der gesamten Einzelprobe bestimmt.

Eine qualitätsgesicherte Feststoffprobenahme beinhaltet die Erstellung von Probenahmeprotokollen, sowie von Lageplänen der Feststoffentnahmestellen. Detaillierte Informationen dazu finden sich in z.B. ÖNORM S 2091, prEN 14899:2004)

6.1.2 Sickerwasser

Die Probenahme ist an die vorhandene Sickerwassererfassung anzupassen. In Zisternen gesammeltes Sickerwasser ist durch Schöpfen oder Pumpen zu entnehmen, ungelöste Feststoffe aus einem Bodensatz sind nach Möglichkeit zu vermeiden. Aus Rohren fließende, nicht weiter gesammelte Sickerwässer sind bevorzugt mittels automatischem Probennahmesystem zu gewinnen. Schöpfintervalle und -mengen sind den Gegebenheiten vor Ort anzupassen.

Es ist ohne jegliche Konservierung mit kleinem Gasraum in Glasflaschen abzufüllen. Bei Verdacht auf biologische Restaktivität ist darauf zu achten, dass die Proben nicht in den anaeroben Zustand kippen.

6.2 Abkürzungsverzeichnis

AEV	Abwasseremissionsverordnung
AT _x	Atmungsaktivität über x Tage
BSB _x	biologischer Sauerstoffbedarf über x Tage
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
FT-IR	Fourier Transform Infrarot
FM	Frischmasse
GS _x	Gasspendensumme im Inkubationsversuch nach x Tagen
GV	Glühverlust
TM	Trockenmasse
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
WG	Wassergehalt

6.3 Referenzen

- BGBI. Nr. 164/1996 Deponieverordnung
- BGBI. Nr. 263/2003 Abwasseremissionsverordnung (AEV) Deponiesickerwasser
- BGBI. Nr. 299/1989 Altlastensanierungsgesetz
- EN 12457-2:2002 Charakterisierung von Abfällen – Auslaugung – Übereinstimmungsuntersuchungen für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen – Teil 2: einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits/Feststoffverhältnis von 10l/kg und einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)
- EN 13370: Charakterisierung von Abfällen – Analyse von Eluat – Bestimmung von Ammonium, AOX, Leitfähigkeit, Hg, Phenolindex, TOC, leicht freisetzbarem CN⁻, F⁻
- EN ISO 11732:1997 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Ammoniumstickstoff mit der Fließanalyse (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion
- EN ISO 13395:1996 Wasserbeschaffenheit – Bestimmung von Nitritstickstoff, Nitratstickstoff und der Summe von beiden mit der Fließanalytik (CFA und FIA) und spektrometrischer Detektion
- Günzler, H., Gremlich, H.-U. (2003): IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Wiley-VCH Verlag, Weinheim
- OECD (1984). Guideline for Testing of Chemicals. Alga, Growth Inhibition Test. Test Guideline No 201. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France
- OECD (1984). Guideline for Testing of Chemicals. *Daphnia* sp., Acute Immobilisation Test and Reproduction Test. Test Guideline No 202. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France
- OECD (1984). Guideline for Testing of Chemicals. Terrestrial Plants, Growth Test. Test Guideline No 208. Organization for Economic Cooperation and Development. Paris, France
- ÖNORM EN ISO 11348-3 (1999). Wasserbeschaffenheit. Bestimmung der Hemmwirkung von Wasserproben auf die Lichtemission von *Vibrio fischeri* (Leuchtbakterientest). Teil 3: Verfahren mit gefriergetrockneten Bakterien.
- ÖNORM S 2023 (1986) Untersuchungsmethoden und Güteüberwachung von Komposten
- ÖNORM S 2027-1 (2002), Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen, Teil 1: Atmungsaktivität (AT₄)
- ÖNORM S 2027-2 (2002), Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen, Teil 2: Gasspendensumme im Inkubationsversuch (GS₂₁)
- ÖNORM S 2088-1 (1997) Altlasten, Gefährdungsabschätzung für das Schutzgut Grundwasser
- ÖNORM S 2091 (in Vorbereitung), Altlasten – Feststoffprobenahme, Entnahme von Feststoffen von Altablagerungen und Altstandorten
- prEN 14899:2004 Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen: Rahmen für die Vorbereitung und Anwendung eines Probenahmeplans
- prEN 15002:2004 Charakterisierung von Abfallproben – Herstellung von Prüfmengen aus der Laboratoriumsprobe
- prEN 13137:1999 Charakterisierung von Abfall – Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) in Abfall, Schlämmen und Sediment
- prEN 14346:2001 Charakterisierung von Abfällen – Bestimmung des Trockenrückstandes und Wassergehalts
- Smidt, E., Lechner, P. (2003): Assessment of Organic Matter Stabilization in Old Landfills and Deposits Using FT-IR Spectroscopy and Thermogravimetry. SARDINIA 2003 – Ninth International Waste Management and Landfill Symposium. 6.-10. Oktober, Italien.
- Smidt, E., Lechner, P., Schwanninger, M., Haberhauer, G., Gerzabek, M. (2002): Characterization of Waste Organic Matter by FT-IR Spectroscopy: Application in Waste Science, Applied Spectroscopy 56 (2), 1170 – 1175.
- Smidt, E., Schwanninger, M. (2005): Characterization of Waste Materials Using FT-IR Spectroscopy - Process Monitoring and Quality Assessment, Spectroscopy Letters 38 (3),
- Spendlingwimmer, R (2004): Isotopenhydrologische Indikatoren zur Bewertung des Gefährdungspotenzials durch Müllsickerwässer, e.I.b.w. Umwelttechnik 2/2004,20 - 22

6.4 Detaillierte Verfahrensbeschreibung der Toxizitätstests

6.4.1 Pflanzentest

Testspezies	<i>Lepidium sativum</i> (Gartenkresse) und <i>Trifolium alexandrinum</i> (Alexandrinerklee)
Testdauer	7 bis 14 Tage
Testequipment	<p><i>Testgefäße</i> - rechteckige Plastikschaalen (ca. 9 x 15 cm, ca. 4 cm Höhe)</p> <p><i>Drainagesubstrat</i> - 180 g Quarzsand (vorgewaschener, getrockneter Aquariensand mit 2-3 mm Korngröße)</p> <p><i>Vergleichssubstrat</i> - 150 g einer Mischung aus Aussaaterde und Tennismehl (1-3 mm) im Verhältnis 1:1 Gew.</p> <p><i>Samenanzahl pro Testgefäß</i> - 100 Samen; vorzugsweise mittels Samenzählgerät vor Versuchsbeginn abgezählt und in Glasfläschchen abgefüllt bereitgestellt</p> <p><i>Testkonditionen</i> - klimatisierter Pflanzentestraum (relative Luftfeuchte: 60%, Temperatur: 25°C, Tag/ Nachtzyklus: 16/8 Stunden bei mindestens 4000 Lux Beleuchtungsstärke)</p> <p><i>Gießen</i> (während der Testdauer dreimal pro Woche mit deionisiertem Wasser)</p> <p><i>Replikate</i>: Dreifachbestimmung der jeweiligen Verdünnung; Vierfachbestimmung des Blindwertes</p>
Auswertung / Test-report	<p>Dokumentation von Wuchs und Färbung der Pflanzen und anschließende Ernte</p> <p>Ermittlung Anzahl Pflanzen und Frischgewicht (Biomasse) durch Wägung auf $\pm 0,001$ g</p> <p>Aus dem Vergleich der in den Probenmischungen festgestellten Pflanzenanzahl und Biomasse mit denen im Blindwert kann die Hemmung der Pflanzenkeimung und des Pflanzenwachstums berechnet werden.</p> <p>% Keimrate = $\text{Anz}_p \cdot 100 / \text{Anz}_{\text{BW}}$</p> <p>Anz_p Anzahl Pflanzen in der Probe</p> <p>Anz_{BW} Anzahl Pflanzen im Blindwert</p> <p>% Biomasse = $\text{AW}_p \cdot 100 / \text{AW}_{\text{BW}}$</p> <p>A_{WP} Auswaage Pflanzenbiomasse in der Probe</p> <p>A_{WBW} Auswaage Pflanzenbiomasse im Blindwert</p>

6.4.2 Algentest

Testspezies	<i>Pseudokirchneriella subcapitata</i> (Süßwassergrünalge) und <i>Chlorella</i> sp. (Bodengrünalge)
Testdauer	72 Stunden
Testequipment	<p><i>Testgefäße</i> - Zellkultur - Mikrotiterplatten (24 well á 2ml Volumen)</p> <p><i>Inokulum</i> - Herstellung durch steriles Überimpfen aus der Algen-Stammhaltung in 50 ml Algenmedium (ATCC), drei Tage vor dem geplanten Testbeginn, bei 22°C am beleuchteten Schüttler inkubiert. Nach 72 Stunden sind die Algen in der exponentiellen Wachstumsphase und zeigen die geforderte, zumindest 30 fache Zellvermehrungsrate im Biotest. Der Testansatz wird auf genau 10⁴ Zellen/ml eingestellt.</p> <p><i>Referenzsubstanz</i> - Kaliumdichromat K₂Cr₂O₇ (0,25 mg/l und 0,75 mg/l) in Doppelbestimmung</p>

	<p>Verdünnungsmedium - Aqua dest.</p> <p><i>Replikate:</i> Dreifachbestimmungen der jeweiligen Verdünnung; Doppelbestimmung des Blindwertes und der beiden Referenzsubstanzkonzentrationen</p>
Auswertung / Test-report	<p>Die Auswertung erfolgt entweder durch Zellzählung in der Thoma-Kammer oder durch Absorptionmessung bei 485 nm (Spektralphotometer) nach 24, 48 und 72 Stunden.</p> <p>Bei der Untersuchung gefärbter Eluate und der Auswertung mittels Absorptionmessung ist von jeder gewählten Probenverdünnung auch ein unbeimpfter Ansatz zur Farbkorrektur mitzuführen.</p> $A_1 = (M_1 - M_0) \cdot t_1 / 2$ $A_2 = (M_1 + M_2 - (2 \cdot M_0)) \cdot (t_2 - t_1) / 2$ $A_3 = (M_2 + M_3 - (2 \cdot M_0)) \cdot (t_3 - t_2) / 2$ $A = A_1 + A_2 + A_3$ <p>M_n Ergebnis der Zellzahlbestimmung bzw. Messwert einer indirekten Auswertemethode z.B. (Extinktion) nach n Stunden Testdauer</p> <p>t_n Auswertezeit: n Stunden nach Versuchsbeginn</p> <p>A Fläche unter der Wachstumskurve, relative Zahl, die Größenordnung der Werte ist von der Auswertemethode (Zellzahl lt. Thoma-Kammer bzw. photometrische Extinktion) und der Einheit der Zeitangabe (Stunden oder Tage) abhängig, innerhalb eines Tests sind immer das gleiche Auswerteverfahren und gleiche Zeiteinheiten anzuwenden</p> $\% \text{ Hemmung} = (A_{BW} - A_{Pr}) \cdot 100 / A_{BW}$ <p>A_{BW} Fläche unter der Wachstumskurve im Blindwert</p> <p>A_{Pr} Fläche unter der Wachstumskurve in der Probe</p>

6.4.3 Daphnienimmobilisierungstest (akut)

Testspezies	Daphnia magna STRAUS 1820
Testdauer	48 Stunden
Testequipment	<p><i>Testgefäße</i> - Zellkultur - Makro-Titerplatten (6 well á 9ml Volumen)</p> <p><i>Blindwertsubstanz</i> - Aquarienwasser aus der Stammhaltung</p> <p><i>Testkonditionen</i> - Temperatur - 22°C; 16/8 Stunden Tag-Nacht-Zyklus</p> <p><i>Replikate:</i> Sechsfachbestimmung (mit je 3 Daphnien/well)</p>
Auswertung / Testreport	<p>Bestimmung der Gesamtzahl und der Anzahl beweglicher Daphnien sowohl nach 24 h (zur Kontrolle) als auch zu Testende (nach 48 h).</p> <p>Die Hemmwirkung in Prozent unbeweglicher Individuen relativ zur Zahl der überlebenden Daphnien der Blindwertansätze wird ausgewertet:</p> $\% \text{ Hemmung} = (N_0 - N_P) \cdot 100 / N_{BW}$ <p>N_0 Anzahl Daphnien zum Zeitpunkt Null (Teststart)</p> <p>N_P Anzahl schwimmfähige Daphnien in den Probenansätzen</p> <p>NBW Anzahl schwimmfähige Daphnien im Blindwertansatz</p>

6.5 Anwendungsbeispiel: Einsatz von Infrarotspektroskopie zur Erfolgskontrolle bei In-situ Aerobisierung von Altablagerungen

6.5.1 Verfahrensbeschreibung

Untersuchungen an mehreren Altablagerungen ($n = 12$) ergaben, dass in IR-Spektren deren Feststoffproben jene Banden, die typisch für frische kommunale Abfälle sind (1320 , $1260-1240$ oder $1560-1530\text{ cm}^{-1}$) und die sich bisher beispielsweise als gut geeignet zur Beschreibung der fortschreitenden Stabilisierung kommunaler Abfälle im Zuge einer mechanisch-biologischen Behandlung herausstellten, nur in vereinzelt Proben auftraten.

Es stellte sich auch heraus, dass jenes Material, obwohl die Qualitätsanforderungen, wie sie beispielsweise an MBA-Material hinsichtlich Gasbildung (GS) gestellt werden, eingehalten sind, dennoch nachgewiesenermaßen eine Umweltgefährdung (Grundwasserkontamination) aufgrund erhöhter Frachten organischer Inhaltsstoffe im Sickerwasser darstellen.

Die im Folgenden beschriebene Vorgangsweise zum Einsatz von FT-IR zur Ermittlung der Verringerung des Emissionspotenzials im Zuge von In-situ Aerobisierung von Altablagerungen berücksichtigt daher neben dem Auftreten/Nichtauftreten oben genannter Banden in IR-Spektren auch die Veränderungen der Intensitäten bestimmter Indikatorbanden. Konkret hat sich das Verhältnis der rel. Höhen der Banden mit einem Maximum bei 2925 cm^{-1} und jener mit einem Maximum bei 1630 cm^{-1} als möglicher Parameter herausgestellt.

6.5.2 Einsatzbereiche und Einsatzgrenzen

	Auswertemethode	Einsatzgrenzen
Deponiekörper (Feststoff)	A) Auftreten/Nichtauftreten von Indikatorbanden	keine
	B) Intensität von Indikatorbanden	Proben, bei denen die rel. Bandenhöhen nicht mit den unter Auswertung beschriebenen Basislinien ermittelt werden können, und solche wo die Banden bei 2925 und 1630 cm^{-1} von weiteren Banden überlagert werden.
Sickerwasser (Flüssigproben)	A) Auftreten/Nichtauftreten von Indikatorbanden	keine

6.5.3 Auswertung

Feststoffproben

A) Auftreten/Nichtauftreten von Indikatorbanden

Indikatorbande		
Wellenzahl (cm^{-1})	typ. Gestalt	Bestätigung durch zusätzliche Bande
$1560-1530\text{ cm}^{-1}$	deutlich	Maximum bei 1320 cm^{-1} oder $1260-1240\text{ cm}^{-1}$ vorhanden
1080 cm^{-1}	deutlich oder Schulter	Zumindest Schulter bei $1165-1160\text{ cm}^{-1}$

B) Intensität von Indikatorbanden

Die relativen Bandenhöhen im Absorptionsspektrum werden wie in (Abbildung 4) ermittelt. Das Verhältnis der Bandenhöhen wird aus den jeweiligen Höhen (in Absorptionseinheiten) berechnet und dimensionslos angegeben.

Proben, für deren Spektren die Lage der beschriebenen Basislinie nicht zutrifft, oder solche, die im Derivativspektrum (2. Ableitung des Absorptionsspektrums) zusätzliche Banden im Bereich 1705 cm⁻¹ bis 1605 cm⁻¹ aufweisen, dürfen nicht in die Auswertung einbezogen werden.

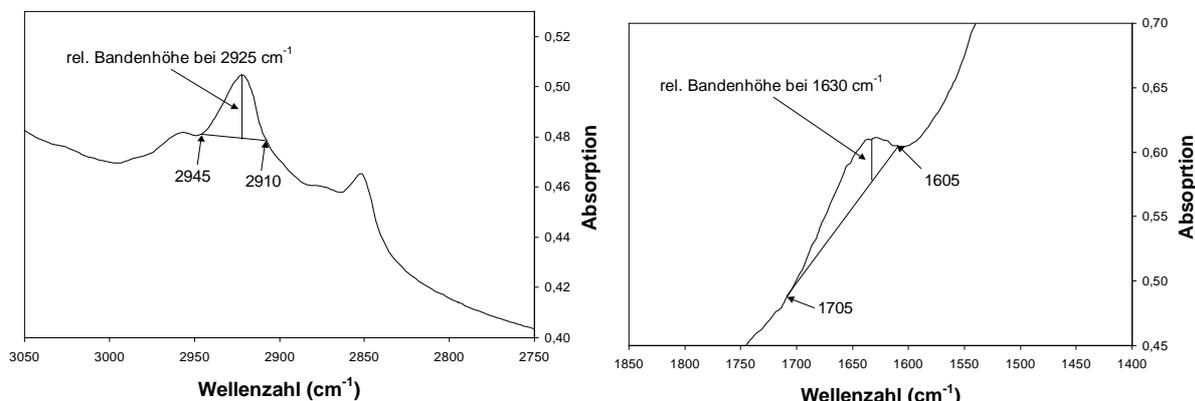


Abbildung 4: Lage der Basislinie für die Vermessung der Höhen der Banden mit einem Maximum bei Wellenzahlen von 2925 und 1630 cm⁻¹

Sickerwasser

A) Auftreten/Nichtauftreten von Indikatorbanden

Indikatorbande		
Wellenzahl (cm ⁻¹)	typ. Gestalt	Bestätigung durch zusätzliche Bande
> 3000	breit (mehrere)	keine scharfe Bande bei 1400 cm ⁻¹ (Nitrat)
2570-2550	breit	keine scharfe Bande bei 1140 cm ⁻¹ (Sulfat)
2925	deutlich	Bande bei 2850 cm ⁻¹

6.5.4 Qualitätssicherung

Auswertemethode	Anzahl der Analysenwiederholungen	Klarheit des Presslings
A) Auftreten/Nichtauftreten von Indikatorbanden	1: wenn mehr als 1 Analysenprobe zur Beschreibung einer homogenen Feststoffeinheit vorliegen. 2: wenn nur 1 Analysenprobe zur Beschreibung einer homogenen Feststoffeinheit vorliegt .	Leichte Trübung stört nicht
B) Intensität von Indikatorbanden	3 Wiederholungen je Analysenprobe (rel. Standardabweichung < 10 %)	Insbesondere für die Berechnung dieses Verhältnisses dürfen Messungen von trüben Presslingen nicht herangezogen werden, da dies durch enthaltene Feuchte bedingt sein kann. <i>O-H-gruppen aus Wasser absorbieren u.a. bei einer Wellenzahl von 1635 cm⁻¹, was zu einer Verfälschung der rel. Bandenhöhe bei 1630 cm⁻¹ führen kann. Mögliche Ursachen für Wasser in der Probe sind unzureichend getrocknetes KBr oder zu hohe Luftfeuchte.</i>

6.5.5 Interpretation

Feststoff

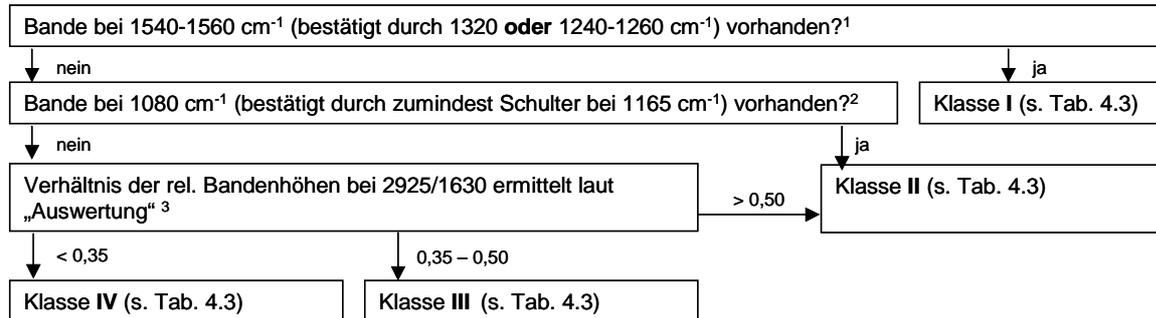
Um eine Beurteilung einer Altablagerung hinsichtlich ihres Emissionspotenzials bzw. der Reduktion desselben nach erfolgreicher Aerobisierung vornehmen zu können, kann über die Eigenschaften des IR-Spektrums die Feststoffprobe einem gewissen Stabilitätsgrad zugeordnet werden. Die folgende Tabelle gibt eine Beschreibung

dieser „Stabilitätsklassen“ unter Verwendung der oben beschriebenen Kenngrößen des FT-IR Spektrums, sowie von konventionellen Parametern, ermittelt mit den im Rahmen des Projekts INTERLAND verfügbaren Proben

Tabelle 14: Übersicht über „Stabilitätsklassen“ für Material aus Ablagerungen von kommunalen Abfällen, bezogen auf Material < 20 mm, charakterisiert durch die beschriebenen Kenngrößen des FT-IR Spektrums, sowie durch konventionelle Parameter.

Klasse	I	II	III	IV
Allg. Beschreibung	nicht stabil hinsichtlich Gasbildung nicht stabil hinsichtlich Sickerwasseremission Sehr reaktiv, entspricht nahezu frischem Hausmüll	nicht stabil hinsichtlich Gasbildung nicht stabil hinsichtlich Sickerwasseremission	stabil hinsichtlich Gasbildung nicht stabil hinsichtlich Sickerwasseremission	stabil hinsichtlich Gasbildung stabil hinsichtlich Sickerwasseremission
Beschreibung in Bezug zu geltenden Rechtsvorschriften und Normen	DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien nicht eingehalten ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter überschritten AEV Deponiesickerwasser Grenzwerte (insbesondere CSB, NH ₄) weder für Direkt- noch für Indirekteinleitung eingehalten	DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien nicht zwingend eingehalten ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter überschritten AEV Deponiesickerwasser Grenzwerte (insbesondere CSB, NH ₄) weder für Direkt- noch für Indirekteinleitung eingehalten	DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien eingehalten ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter überschritten nicht zwingend überschritten AEV Deponiesickerwasser Grenzwerte (insbesondere CSB, NH ₄) weder für Direkt- noch für Indirekteinleitung werden eingehalten	DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien eingehalten ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter nicht überschritten AEV Deponiesickerwasser Für aerobisierte Deponien werden die Anforderungen für NH ₄ nachhaltig erreicht. Werte für CSB müssen auch für Sickerwasser aus Deponien, bei denen Aerobisierung zu keiner weiteren Verbesserung führt, nicht zwingend die Grenzwerte für Direkteinleitung erreichen.
IR Bande 1240-1260 cm ⁻¹	deutlich, als Schulter oder nicht ausgebildet	als Schulter oder nicht ausgebildet	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
IR Bande bei 1320 cm ⁻¹	deutlich, als Schulter oder nicht ausgebildet	als Schulter oder nicht ausgebildet	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
IR Bande 1540 cm ⁻¹	deutlich, als Schulter oder nicht ausgebildet	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
Bandenverhältnis 2925 /1630	irrelevant	>0,50	0,35-0,50	< 0,35
TOC	Irrelevant, (> 70 g kg ⁻¹ TM)	irrelevant	irrelevant	irrelevant, (< 10 g kg ⁻¹ TM)
AT ₄	> 7 mg O ₂ g ⁻¹ TM	2-7 mg O ₂ g ⁻¹ TM	1-2,5 mg O ₂ g ⁻¹ TM	< 1,3 mg O ₂ g ⁻¹ TM
GS ₂₁	> 14 NI kg ⁻¹ TM	2-14 NI kg ⁻¹ TM	1-5,5 NI kg ⁻¹ TM	< 1 NI kg ⁻¹ TM
CSB (Eluat)	> 10000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	3000-30000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	150-4000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	< 800 mg O ₂ kg ⁻¹ TM
BSB ₅ (Eluat)	> 3000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	1000-5000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	50-2000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	< 100 mg O ₂ kg ⁻¹ TM
NH ₄ (Eluat)	> 1000 mg kg ⁻¹ TM	400-3000 mg kg ⁻¹ TM	200-1000 mg kg ⁻¹ TM	<500 mg kg ⁻¹ TM
LF (Eluat)	> 2000 µS cm ⁻¹	1000-4500 µS cm ⁻¹	500-2000 µS cm ⁻¹	< 1500 µS cm ⁻¹

Um eine Einzelprobe aufgrund der Eigenschaften ihres FT-IR Spektrums entsprechend dieser Klassifizierung zuordnen zu können kann wie in folgendem Interpretationsschema dargestellt vorgegangen werden.



1. Bande bei 1540 - 1560 cm⁻¹

Bei dieser Wellenzahl absorbieren N-H-Gruppen in sekundären Amiden. Die Bande tritt üblicherweise in frischem Haus- und Gewerbemüll, Klärschlamm, sowie Material mit hohen Gehalten an mikrobieller Biomasse auf. Ihr Vorhandensein ist mit sehr reaktivem Material verbunden. Spektren von Abfallmaterial dessen organische Anteile mittels mechanisch-biologischer Behandlung oder Kompostierung stabilisiert wurden, weisen diese Bande nicht mehr auf. Das Vorhandensein dieser Bande in Spektren von Proben korreliert beispielsweise mit einem Wert für AT₄ von > 9 mg O₂ g⁻¹ TM (Komposte, MBA-Material, Altablagerung von Haus- und Gewerbemüll).

Proben bei denen diese Bande auftritt werden jedenfalls der Stabilitätsklasse I (Tab 4.3) zugeordnet.

Spektren von Proben, die aus ausreichend belüftetem Material gewonnen wurden, weisen diese Bande nicht auf.

2. Bande bei ~1080 cm⁻¹

Sofern diese Bande durch eine Bande oder zumindest eine Schulter bei ~ 1165 cm⁻¹ bestätigt wird, kann davon ausgegangen werden, dass es sich um Absorption von C-O-C Bindungen aus Polysacchariden handelt. Bei Material aus Ablagerungen von Haus- und hausmüllähnlichen Abfällen stammen diese meist aus Zellulose.

Das Auftreten dieser Bande ist jedenfalls mit einer noch hohen Reaktivität (Klasse I oder II (AT₄ von > 4,5 mg O₂ g⁻¹ TM und GS₂₁ von > 10 NI kg⁻¹ TM) in Verbindung zu setzen.

In frischem Haus- und Gewerbemüll ist diese Bande jedenfalls (zumindest als Schulter) ausgebildet.

Nichtauftreten der Bande bedeutet umgekehrt allerdings nicht zwingend, dass das Material stabil (hinsichtlich Sickerwasseremissionen) ist.

3. Verhältnis der Banden bei 2925 cm⁻¹ / 1630 cm⁻¹

Die beiden Banden treten in Spektren von Material, das organische Substanz enthält – also auch in Ablagerungen von kommunalen Abfällen, immer auf.

Bei der Wellenzahl von ~2925 cm⁻¹ kommt es bereits bei sehr geringen Gehalten an TOC (20 g kg⁻¹ TM) zur Absorption durch C-H Schwingungen von aliphatischen Methylengruppen.

Die Absorption bei einer Wellenzahl von ~1630 cm⁻¹ kann C=O Schwingungen aus Carboxylaten und Amiden, sowie C=C Schwingungen in Alkenen und aromatischen Verbindungen zugeordnet werden.

Im Zuge des fortschreitenden Abbaus von organischen Molekülen in abgelagerten Abfällen kommt es sowohl zu einer Abnahme der Bande bei 2925 cm⁻¹ als auch jener bei 1630 cm⁻¹.

Da die Intensität der Bande bei 2925 cm⁻¹ jedoch rascher abnimmt, als jene bei 1630 cm⁻¹ kann das enger werdende Verhältnis der Intensitäten der beiden Banden mit einer relativen Anreicherung von schwerer abbaubaren bzw. schwerer verfügbaren organischen Substanzen in Verbindung gebracht werden.

Bei Verdacht auf erhöhte Gehalte an Mineralölkohlenwasserstoffen (Geruch) ist dies durch Bestimmung des KW-Gehaltes zu überprüfen um eine dadurch erhöhte Intensität der Bande bei 2925 cm⁻¹ zu identifizieren.

Das heißt, zunehmender Stabilisierungsgrad durch relative Anreicherung schwerer abbaubarer Verbindungen führt zu einem niedrigeren Wert für das Verhältnis der rel. Bandenhöhen 2925 /1630.

Dies kann man sich zur Beobachtung der Veränderung des Emissionspotenzials von aerobisiertem Altablagerungsmaterial (welches bereits so stabil ist, dass Banden bei 1540 cm⁻¹, 1320 cm⁻¹ oder 1260-1240 cm⁻¹ nicht mehr auftreten) zunutze machen.

Bisherige Untersuchungen zeigten, dass der Bereich dieses Verhältniswerts für Material aus Altablagerungsmaterial bei maximal 1,2 und minimal 0,2 (stark ausgewaschene bzw. wenig organisches Material enthaltende Allasten) liegt.

Aufgrund von Untersuchungen an Aerobisierungsversuchen ergab sich folgende Zuordnung dieses Verhältniswerts zu den erwähnten „Stabilitätsklassen“:

- $2925/1630 > 0,5 \rightarrow$ Stabilitätsklasse I oder II (abhängig vom Auftreten von Banden bei 1530-1560, 1320 oder 1240-1260 cm⁻¹). Das Material kann durch Aerobisierung mit Sicherheit noch deutlich stabilisiert werden.
- $2925/1630 = 0,35-0,5 \rightarrow$ Stabilitätsklasse III
- $2925/1630 < 0,35 \rightarrow$ Stabilitätsklasse IV

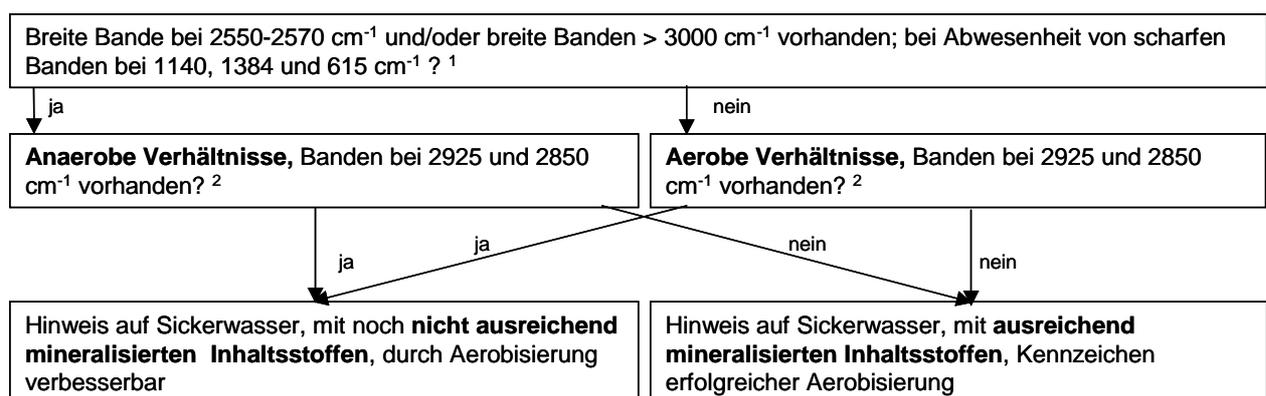
In den untersuchten Altablagerungen lag das Verhältnis $< 0,35$, wenn es sich um stark ausreagierte Ablagerungen handelte. Unter idealen (Labor)versuchsbedingungen werden durch Aerobisierung Werte um 0,3 erreicht.

Vorschlag Sanierungszielwert für Aerobisierung : $2925/1630 = 0,35$

(Unter der Voraussetzung, dass sich das Auftreten von Banden aus Tabelle 11 auf jene bei 2925 bzw. 2960, 2870, 2850 und 1670-1620 cm⁻¹ beschränken)

Sickerwasser

Sofern In-Situ Aerobisierung an Ablagerungen mit Sickerwasserfassung angewandt wird, können durch Screening von Sickerwasserproben mittels FT-IR folgende Schlüsse gezogen werden.



¹ Bande bei 2550 - 2570 cm⁻¹

Die breite Bande bei 2550-2570 kann S-H Schwingungen von Thiolgruppen zugeordnet werden und tritt bei anaeroben Verhältnissen auf. Bestätigt wird dies durch das Nichtauftreten von Banden bei 1140, 1384 und 615 cm⁻¹. Diese treten in Spektren von Sickerwasser mit aeroben Verhältnisses auf (Sulfat, Nitrat). Übergangsstadien zwischen eindeutig aeroben bzw. anaeroben Zuständen, in denen sowohl Banden bei 2550-2570 als auch jene bei 1140, 1384 oder 615 cm⁻¹ auftreten, sind möglich.

² **Banden bei 2925 und 2960 cm⁻¹**

Das Auftreten dieser Banden, die aliphatischen Methylen- und Methylgruppen zugeordnet werden, kann mit Sickerwasser in Verbindung gebracht werden, dessen Inhaltstoffe unzureichend mineralisiert sind. Erfolgreiche Aerobisierung führt zu Nichtauftreten dieser Banden.

Da es sich um eine qualitative Aussage handelt kann aus dem Auftreten der Banden nicht auf die Konzentration an organischen Inhaltsstoffen (DOC, CSB) ges