

Verhalten und Abbau von Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen im Untergrund

Norbert Hüsters¹, Martin J. Gehring²

¹ Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten

² Liaoning Province Key Lab of Clean Energy und Shenyang Institute of Aeronautical Engineering, Institute of Clean Energy & Environmental Engineering, Shenyang, China; CIM Frankfurt a. M.

Abstract

High quantities of tar oil are typically found in the subsurface of former manufactured gas plants, coking plants and wood preservation plants. These organic liquids consist of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), short chain alkyl phenols (SCAP), NSO-heterocyclic compounds (NSO-HET) and BTEX. There is evidence that some PAH as well as some heterocyclic compounds may affect the hormonal system of animals and probably humans. In many cases this effect is not caused by the substance itself but by polar degradation products or metabolites.

To date the fate of these substances at tar oil contaminated sites is not totally understood. It is predicted that without any remediation measure (e.g. excavation) the liquid organic phase will remain in the subsurface over centuries or even longer. However, biological activities were observed in ground water systems at contaminated sites, the microbes using these organic substances as carbon sources. Nevertheless, degradation rates of PAHs especially under anaerobic in situ conditions are rather low. The degradation pathways of most compounds are unknown but it is very likely that different metabolites will be produced, resulting in accumulation of dead end products. Since the respective metabolites may pose a high risk to hormonal systems, there is an imperative need for detailed investigations of the ongoing processes.

1 Einleitung

Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind ubiquitär anzutreffen. Sie entstehen bei der Verbrennung von organischem Material. Die gebildete Menge und die Zusammensetzung hängen von den Ausgangsmaterialien und den jeweiligen Reaktionsbedingungen ab. Neben natürlichen Quellen, wie Waldbränden, Vulkanausbrüchen etc., sind industrielle Prozesse zu nennen, bei denen große Mengen an PAK erzeugt wurden. Dies gilt z.B. für die Herstellung von Stadtgas aus Kohle im 19. und 20. Jahrhundert. Die hier anfallenden Teeröle enthielten Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), Alkylphenole und BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol) sowie NSO-heterozyklische Verbindungen [Werner et al. 2008]. Teeröle stellten zeitweilig einen wichtigen Rohstoff für die chemische Industrie dar [Collin und Höke, 2005].

Aufgrund der Produktionsbedingungen und des Umgangs (z.B. Lagerung) mit den Produkten gelangten große Mengen an Teeröl in den Untergrund. In Deutschland sind alleine 1.300 Produktionsstätten bekannt. Hinzu kommt eine nicht genau zu beziffernde Zahl an Betrieben, in denen das Teeröl weiterverarbeitet oder verwertet wurde (z.B. Holzimprägnierwerke). Eine Sanierung dieser Standorte ist bis heute in vielen Fällen nur oberflächlich und unzureichend erfolgt.

Für eine Vielzahl von Teerölinhaltsstoffen sind karzinogene und andere toxische Effekte bekannt. Zusätzlich gibt es Hinweise auf negative Wirkungen auf das Hormonsystem von Lebewesen [z.B. Moltmann et al., 2007]. Oft geht diese Wirkung nicht von der jeweiligen Substanz selbst, sondern von deren Abbauprodukten aus [Kuch und Ballschmiter, 1999, Nishihara et al., 2000]. In diesem Beitrag wird der aktuelle Sachstand zum Stoffverhalten und zur Abbaubarkeit der Teerölinhaltstoffe PAK und NSO-Heterozyklen in Boden- und Grundwassersystemen sowie zur endokrinen Wirkung der Stoffe und ausgewählter Transformationsprodukte und Metaboliten beleuchtet.

2 Teerölyzusammensetzung

Generell gilt, die Zusammensetzung der Teeröle geht auf die chemische Struktur der verwendeten Ausgangsmaterialien (Stein- oder Braunkohle) sowie auf die Produktionsprozesse (Stadtgasproduktion, Kokerei und Kohleveredlung) zurück. Somit können die Anteile der verschiedenen Verbindungen im Teeröl stark variieren.

Bei Teerölen handelt es sich um komplexe Vielstoffgemische aus mehr als 10.000 Einzelverbindungen, von denen bisher nur einige hundert charakterisiert wurden [Meyer, 1999]. Wesentlicher Bestandteil der Teeöle sind die Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), deren Anteil bis zu 85 % betragen kann. Analytisch erfasst werden i. A. nur die 16 Verbindungen nach US EPA (EPA: Environmental Protection Agency). Neben den BTEX (Anteil ca. 1 %) und den Phenolen (ca. 1-10 %) kommen die sogenannten NSO-Heterozyklen (NSO-HET, Anteil bis zu ca. 13 %) hinzu [Werner et al., 2008], die bisher routinemäßig nicht miterfasst werden. Die NSO-HET weisen ähnliche Strukturen wie die PAK auf, enthalten aber im aromatischen Ringsystem neben Kohlenstoff ein weiteres Element wie Stickstoff (N), Schwefel (S) oder Sauerstoff (O) (s. Tabelle 1). Da die Gruppe der NSO-HET - ähnlich wie die PAK - aus vielen verschiedenen Einzelverbindungen besteht, die nicht alle analytisch zu erfassen sind, wurde im Rahmen des BMBF-Förderschwerpunktes KORA (Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden [Michels et al. 2008] eine Prioritätenliste erstellt, die sich aus 20 Substanzen bzw. Substanzgruppen zusammensetzt [Blotevogel et al 2008, Werner et al. 2008]. Grundlage für die Auswahl der Verbindungen waren deren physikalisch-chemischen Eigenschaften, deren Toxizität sowie deren Vorkommen und Verteilung im Untergrund teerölykontaminierter Standorte, jedoch nicht die eventuelle endokrine Aktivität.

3 Mobilität der Teeröle und der Teerölinhaltsstoffe im Boden und Grundwasser

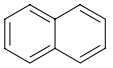
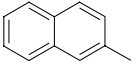
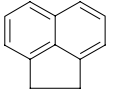
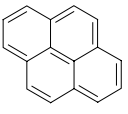
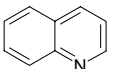
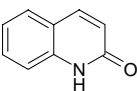
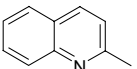
Teeröle setzen sich aus mehr oder wenig unpolaren organischen Verbindungen mit relativ geringen Wasserlöslichkeiten zusammen, deren Dichte größer ist als die des Wassers. Derartige organische Phasen werden als DNAPL (dense non aqueous phase liquids) bezeichnet. Im Unterschied zu den Leichtphasen oder LNAPL (L: light), wie z.B. Ottokraftstoffe oder Diesel, können die Teerölyphasen bei einem Eintrag in den Untergrund vertikal durch den Aquifer bis zum Grundwasserstauer transportiert werden und dort Phasenkörper ausbilden. Auf dem Weg dorthin bleiben in den Poren der Sedimente fein verteilte residuale Teerölytropfen (blobs) oder auch

zusammenhängende Teerölphasen (pools) zurück [Eberhardt und Grathwohl 2002]. An teerölbelasteten Standorten ist daher von einer Verunreinigung des gesamten Aquifers auszugehen.

Die Ausbildung von Teeröl-Pools oder -Blobs in Verbindung mit der relativ geringen Wasserlöslichkeit vieler Teerölinhaltsstoffe (s. Tabelle 1) hat zur Folge, dass das Auflösen der Phasen unter natürlichen in-situ Bedingungen ein sehr langwieriger Vorgang ist. Derartige Schadstoffphasen können nach Untersuchungen von Eberhardt und Grathwohl, 2002, hunderte wenn nicht gar tausende Jahre nach Schadstoffeintrag noch vorhanden sein.

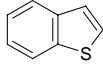
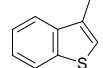
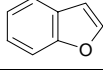
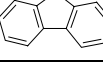
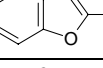
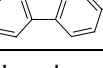
Die sich im Grundwasserbereich ausbildenden Schadstofffahnen sind für die PAK mit bis zu wenigen hundert Metern im Vergleich zu den chlorierten Kohlenwasserstoffen (Fahnenlängern von > 1.000 m) relativ kurz [Rügner und Teutsch, 2001]. Dies hängt im Wesentlichen damit zusammen, dass die PAK eine geringe Wasserlöslichkeit und gleichzeitig eine hohe Tendenz zur Sorption an der Bodenmatrix aufweisen, was sich auch in den hohen Oktanol/Wasser-Koeffizienten (k_{ow}) der Einzelverbindungen ausdrückt (s. Tabelle 1). Insbesondere PAK mit mehr als vier Ringen sind daher außerhalb von Quellbereichen kaum noch nachweisbar.

Tabelle 1: Ausgewählte Teerölinhaltsstoffe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften

Substanzen [CAS-No.]	chemische Struktur	Smp. ¹ [°C]	Sdp. ² [°C]	L ³ [mg/l]	logK _{ow} [-]	Anteil i. Teeröl ⁴ [%]
PAK						
Naphthalin [91-20-3]		80	218	31	3,36	0,68
2-Methylnaphthalin [91-57-6]		34,6	243	24,6	3,86	1,77
Acenaphthen [83-32-9]		95,3	277,2	3,57	3,92	1,6
Pyren [129-00-0]		150	393,5	0,135	4,88	2,3
N-HET						
Chinolin [91-22-5]		-15	283	6.100	2,03	0,3
Chinolin-2-on [59-31-49]		199,5	333	1.050	1,26	Metab.
2-Methylchinolin [91-63-4]		-2	247	250	2,23	≥0,5

- keine Daten verfügbar, **1** Schmelzpunkt, **2** Siedepunkt bei 1.013 hPa, **3** Löslichkeit in Wasser bei 25 °C, **4** Metab.: Metabolit

Tabelle 1: Ausgewählte Teerölinhaltsstoffe und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften (Forts.)

Substanzen [CAS-No.]	chemische Struktur	Smp. ¹ [°C]	Sdp. ² [°C]	L ³ [mg/l]	logK _{ow} [-]	Anteil i. Teeröl ⁴ [%]
S-HET						
Benzothiophen [95-15-8]		30	222	130	3,12	0,3
3-Methylbenzothiophen [1455-18-1]		36	258,1	49	3,54	-
O-HET						
Benzofuran [271-89-6]		-18	174	224	2,67	0,1
Dibenzofuran [132-64-9]		80	288	3,1	4,12	1,3
2-Methylbenzofuran [4265-25-2]		16,3	-	160	3,22	-
2-Methyldibenzofuran [60826-62-2]		45	305,5	3,2	4,26	-

- keine Daten verfügbar, **1** Schmelzpunkt, **2** Siedepunkt bei 1.013 hPa, **3** Löslichkeit in Wasser bei 25 °C, **4** Metab.: Metabolit

Die Mobilität der NSO-HET wird wesentlich durch die Heteroatome mitbestimmt. Durch das N-, S- oder O-Atom erhöht sich die Polarität der Verbindung im Vergleich zu den Strukturisomeren PAK. Eine größere Polarität ist auch mit einer erhöhten Wasserlöslichkeit verbunden. Dies verdeutlicht der Vergleich der beiden Verbindungen Naphthalin und Chinolin. Durch ein Stickstoffatom im Molekülgerüst von Naphthalin steigt die Wasserlöslichkeit von 30 mg/l auf etwa 6.100 mg/l an (s. Tabelle 1). Mit der höheren Wasserlöslichkeit sind die NSO-HET prinzipiell auch mobiler und können entsprechend längere Schadstoffbahnen als die PAK ausbilden [Zamfirescu und Grathwohl, 2001, Werner et al., 2008].

Auf die Fahnenlänge haben neben den physikalisch-chemischen Eigenschaften auch die natürlicherweise im Aquifer ablaufenden biologischen Abbauvorgänge einen Einfluss. Dieser Punkt wird im Kapitel 5 behandelt.

4 Endokrine Aktivität der 16 PAK nach USEPA

Mindestens 9 der 16 PAK der USEPA-Liste müssen heute als endokrin aktiv eingestuft werden, bei weiteren 5 besteht der Verdacht bei derzeit widersprüchlicher Datenlage bzw. Bewertung (Tabelle 2). Lediglich Acenaphthylen und Benzo(g,h,i)-perylene sind nach der ausgewerteten Literatur und den wenigen durchgeführten Tests bis jetzt als nicht endokrin aktiv einzustufen.

Die meisten dieser 16 Stoffe binden an und aktivieren den Arylhydrocarbon-Rezeptor (AhR) und entfalten so Dioxin-ähnliche Wirkung. Der AhR ist der Hauptangriffsort für endokrin aktive coplanare aromatische Stoffe wie PAK, PCB, Dioxine und Furane.

Zwischen dem AhR und anderen hormonellen Wirkungspfaden bestehen jedoch komplexe Interaktionen [z. B. Murphy et al., 2007, Mortensen & Arukwe, 2007]. Die Aktivierung des AhR führt v. a. zur Induktion von Enzymen der Cytochrom P-450-Gruppe, von Glutathion-S-transferase (GST), UDP-Glucuronyltransferase und anderen, die Fremdstoffe und körpereigene Hormone wie 17 β -Estradiol metabolisieren, z. B. PAK hydroxylieren (und so deren Toxizität verstärken können) [Janošek et al., 2006]. Bei Tests an lebenden Zellen, Organen oder Tieren kann kaum festgestellt werden, ob die eigentliche Substanz oder/und ein oder mehrere Metabolite die hormonelle Wirkung entfalten. In allen Fällen in Tabelle 2, in denen es untersucht wurde, konnte keine Bindung der PAK oder Heterozyklen an den Estrogenrezeptor festgestellt werden, dennoch wirken Fluoren und 2-Hydroxybiphenyl im Transkriptionstest estrogen. Die Hydroxylierung ist also möglicherweise Voraussetzung für die estrogenische Wirkung. Alle getesteten hydroxylierten PAK wirkten im Transkriptionstest estrogen [Wenger et al., 2008].

Tabelle 2: Ergebnisse von Tests auf endokrine Wirkungen der 16 USEPA-PAK und einiger Transformationsprodukte und Metaboliten

Name [CASRN]	16 PAK USEPA - Endokrine Aktivität / auf EAS-Statusliste
Nachweislich EAS	
Naphthalin [91-20-3]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht anti-/estrogen im Transkriptionstest (2) • Nicht anti-/androgen im Transkriptionstest (3) • Absenkung der Cortison- und Estradiolspiegel im Plasma von unreifen weiblichen Forellen (4) • Veränderte Dopamin-, Serotonin- und Noradrenalinspiegel sowie von deren Metabolisierung im Hirn unreifer Forellen (5) • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • generell kein Hinweis auf endokrine Aktivität (7) • Änderung des Gewichtes der Nebennieren (8)
Fluoranthren [206-44-0]	<ul style="list-style-type: none"> • Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6)
Pyren [129-00-0]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10) • Bindung an und Antagonist gegen den Progesteron-Rezeptor B im Transkriptionstest (17)
Benzo(a)anthracen [56-55-3]	<ul style="list-style-type: none"> • Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6,13) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10) • Estrogen im Transkriptionstest (13) • Von der EU-Kommission im Jahr 2000 als mit „ungenügender Datenlage“ bewertet (20), nach dem 2. BKH-Bericht (14) von der EU-Kommission als potentiell endokrin eingestuft (Grund: strukturähnliche Substanzen sind EAS) (15), im Jahr 2004 „in Evaluation“ (16)
Chrysen [218-01-9]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (13) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10) • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (6,13) • Bindung an und Antagonist gegen den Progesteron-Rezeptor B im Transkriptionstest (17)

Benzo(b)fluoranthen [205-99-2]	<ul style="list-style-type: none"> • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9)
Benzo(k)fluoranthen [207-08-9]	<ul style="list-style-type: none"> • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (6,13) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10)
Benzo(a)pyren [50-32-8]	<ul style="list-style-type: none"> • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (6,13) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • Estrogen im Transkriptionstest (13) • Nach dem 2. BKH-Bericht (14) von der EU-Kommission als nachweislich endokrin eingestuft (estrogen: Verhornung des Vaginalepitheliums (15))
Indeno(1,2,3-cd)pyren [193-39-5]	<ul style="list-style-type: none"> • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10)
2-Hydroxychrysen [65945-06-4]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1)
2-Hydroxyphenanthren	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1)
1-Hydroxypyren [5315-79-7]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1)
Widersprüchliche Daten / Einstufung	
Acenaphthen [83-32-9]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht anti-/estrogen im Transkriptionstest (2) • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10)
Fluoren [86-73-7]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1) • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • Negativ im Estrogenrezeptor-Bindungstest (11)
Phenanthren [85-01-8]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10) • Negativ im Estrogenrezeptor-Bindungstest (11) • Nicht antiandrogen im Transkriptionstest (12)
Anthracen [120-12-7]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht anti-/estrogen im Transkriptionstest (2) • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • Als EAS in der Endocrine Exposure Team List des USEPA National Exposure Research Laboratory (NERL) (9) • In der EAS-Analytikmethode des USEPA EDRI (10) • Negativ im Estrogenrezeptor-Bindungstest (11) • Nicht antiandrogen im Transkriptionstest (12) • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (13)
Dibenz(a,h)anthracen [53-70-3]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6) • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor im Transkriptionstest (13) • TCDD-ähnliche Aktivität via Ah-Rezeptor in vitro (Ratte) (19)
2-Hydroxynaphthalin [135-19-3]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1) • Nicht estrogen im Transkriptionstest (Zellwachstum) (2)
1-Hydroxynaphthalin [90-15-3]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (1) • Nicht estrogen im Transkriptionstest (Zellwachstum) (2)

Bisher keine EAS	
Acenaphthylen [208-96-8]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht anti-/estrogen im Transkriptionstest (2) • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6)
Benzo(g,h,i)-perylen [191-24-2]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht Ah-Rezeptor-aktiv im Transkriptionstest (6)

ohne Anspruch auf Vollständigkeit; (1) Wenger et al. (2008); (2) NICEATM (2002a); (3) Araki et al. (2005); (4) Tintos et al. (2006); (5) Gesto et al. (2006); (6) Murahashi et al. (2007); (7) ECB (2003); (8) ChemCAS (1998); (9) NERL (1996); (10) USEPA (2006); (11) NICEATM (2002b); (12) NICEATM (2002c); (13) Clemons et al. (1998); (14) BKH (2002); (15) SEC(2004)1372; (16) SEC(2007)1635; (17) Jin et al. (1997); (18) Santodonato (1997); (19) Piskorska-Pliszczynska et al. (1986); (20) KOM(2001)262

Mit Ausnahme von 2-Hydroxybiphenyl ist über die mögliche endokrine Wirkung der Substanzen, die in Tabelle 3 und Tabelle 4 genannt werden und nicht zu den 16 PAK nach USEPA gehören, kaum etwas bekannt. 2-Methylnaphthalin war in einer Studie im Transkriptionstest nicht estrogen.

Tabelle 3: Ergebnisse von Tests auf endokrine Wirkungen weiterer in den Tabellen 1 und 4 aufgelisteter Stoffe

Name [CASRN]	Sonstige - Endokrine Aktivität / auf EAS-Statusliste
2-Hydroxybiphenyl [90-43-7]	<ul style="list-style-type: none"> • Estrogen im Transkriptionstest (2) • Negativ im Estrogenrezeptor-Bindungstest (11) • Von der EU-Kommission im Jahr 2000 als nachweisliche EAS bewertet (20)
2-Methylnaphthalin [91-57-6]	<ul style="list-style-type: none"> • Nicht estrogen im Transkriptionstest (2)

ohne Anspruch auf Vollständigkeit; (2) NICEATM (2002a); (11) NICEATM (2002b); (20) KOM(2001)262

5 Mikrobielle Abbauprozesse

5.1 Abbau von PAK

Es liegen bereits zahlreiche Untersuchungen zur Abbaubarkeit der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe vor. Allerdings lag der Focus der Arbeiten überwiegend auf den aeroben Prozessen und weniger auf anaeroben Vorgängen, die insbesondere für Grundwassersysteme von großer Bedeutung sind.

Als initialer Schritt erfolgt grundsätzlich zunächst eine Oxidation des Ringsystems, die als Aktivierung für den weiteren Abbau notwendig ist. Dabei entstehen z.B. Mono- oder Dihydroxyverbindungen. Dem folgt die Ringspaltung mit dem anschließenden schrittweisen Abbau der aliphatischen Kette. Sind weitere Ringe vorhanden, werden diese anschließend gespalten bis schließlich als zentrales Intermediat das Salicylat gebildet wird. Die Abbildung 1 zeigt diesen Vorgang am Beispiel des Naphthalins.

Es konnten Mikroorganismen isoliert werden, die unter aeroben Milieubedingungen 2- bis 4-Ring-PAK als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Bei den PAK mit mehr Ringsystemen bzw. höherem Molekulargewicht machen sich die geringere Wasserlöslichkeit und die damit verbundene verringerte Bioverfügbarkeit negativ im Hinblick auf die Abbauvorgänge bemerkbar. Ein vollständiger Abbau ist daher nur für niederkernige Verbindungen (z.B. Naphthalin) nachgewiesen. Vier und mehrkernige PAK werden vorwiegend cometabolisch zu teiloxidierten Transformationsprodukten umgesetzt [Werner et al. 2008].

Tabelle 4: Zusammenstellung der in Abbauversuchen und an teerölbelasteten Standorten nachgewiesenen Metabolite der PAK und Heterozyklen [aus: Werner et al., 2008]

PAK-Metabolite		Heterozyklen-Metabolite	
Ausgangs- verbindung	Metabolit	Ausgangs- verbindung	Metabolit
Naphthalin	2-Naphthoat Naphthyl-2-methylsuccinat 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoat 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthoat 1-Naphthol 2-Naphthol	N-Heterozyklen	
		Chinolin	2-Chinolinon Dihydro-2-chinolinon 1-Methyl-2-chinolinon
		Isochinolin	1-Isochinolinon
		3-Methylchinolin	3-Methyl-2-chinolinon
		4-Methylchinolin	4-Methyl-2-chinolinon 1,4-Dimethyl-2-chinolinon
2-Methyl- naphthalin	2-Naphthoat Naphthyl-2-methylsuccinat 1,2,3,4-Tetrahydro-2-naphthoat 5,6,7,8-Tetrahydro-2-naphthoat	6-Methylchinolin	6-Methyl-2-chinolinon 6-Methyldihydro-chinolinon
		7-Methylchinolin	7-Methyl-2-chinolinon 7-Methyl-dihydro-chinolinon
Fluoren	1-Indanon 9-Fluorenon 2-Hydroxy-9-Fluorenon	8-Methylchinolin	8-Methyl-2-chinolinon 8-Methyldihydro-chinolinon
		Phenanthridin	6(5H)-Phenanthridinon
Acenaphthen	Acenaphthenoat Acenaphthenol	Acridin	9(10H)-Acridinon
Acenaphthylen	Acenaphthylenoat	S-Heterozyklen	
		Benzothiophen	2-Carboxybenzothiophen 5-Carboxybenzothiophen Dihydrocarboxybenzothiophen
Inden	1-Indanon Indenoat (2 Isomere)	Dibenzothiophen	Dibenzothiophensulfon 2-Hydroxybiphenyl
		O-Heterozyklen	
		Benzofuran	Benzofurancarbonsäure (2 Isomere)
		9H-Xanthen	Xanthenon
		Dibenzofuran	2-Hydroxydibenzofuran

Eine vollständige Mineralisierung zu Wasser und Kohlendioxid ist nicht in jedem Fall zu erwarten bzw. in den wenigsten Fällen tatsächlich nachweisbar. Dagegen konnten eine Reihe von Metabolite im Grundwasser kontaminierter Standorte oder in laborativen nachgewiesen werden (s. Tabelle 4). Unklar ist bisher, wie das weitere Abbauverhalten für diese Stoffe aussieht. Untersuchungen mit ¹⁴C-markierten Substanzen zeigen, dass u. U. sogenannte nicht extrahierbare Rückstände (neR) gebildet werden können. Das bedeutet, dass die Substanzen in die Huminstoffmatrix des Untergrundes eingebaut werden und somit als „Schadstoff“ nicht mehr vorliegen. Dieser Vorgang ist aufgrund des aufwendigen Versuchsaufbaus bisher nur für wenige Substanzen untersucht [Mahro et al. 2003, Berghoff et al., 2007].

5.2 Abbau von NSO-Heterozyklen

Da die Stoffgruppe der NSO-HET bisher bei der Altlastenbearbeitung kaum Berücksichtigung fand, waren diese Verbindungen auch nur in wenigen Fällen bei den Untersuchungen einbezogen. Dementsprechend ist die Datenlage noch sehr gering. Durch den Einbau des Heteroatoms im Molekülgerüst erhöht sich die Polarität der Verbindung. Damit steigen die Wasserlöslichkeit und somit die Bioverfügbarkeit. Eine hohe Bioverfügbarkeit ist die Voraussetzung für eine gute Abbaubarkeit.

Insgesamt zeigt sich, dass die Stickstoff- und die Sauerstoff-Heterozyklen besser abbaubar sind als die Schwefelverbindungen. So können eine Reihe von Mikroorganismen N- und O-Verbindungen als alleinige Kohlenstoff- und Energiequelle nutzen. Für die S-Heterozyklen Thiophen und Benzothiophen ist bislang lediglich ein cometabolischer Abbau beschrieben. Bisher im Grundwasser oder bei Abbaubersuchen im Labor nachgewiesene Metabolite zeigt die Tabelle 4.

Prinzipiell ist der initiale Abbauprozess mit denen der PAK vergleichbar. Zunächst erfolgt eine Ringaktivierung, z.B. durch Bildung von Mono- oder Dihydrox-Verbindungen oder Mono oder Diketo-Verbindungen. Die Ringspaltung kann bei einigen Heterozyklen wie Benzothiophen und Chinolin sowohl am homozyklischen wie auch am heterozyklischen Ring geschehen. Die Abbildung 3 zeigt beispielhaft die postulierten initialen Abbauschritte für den aeroben und anaeroben Abbau von Chinolin, da für diese Verbindung relativ umfangreiche Untersuchungen vorliegen.

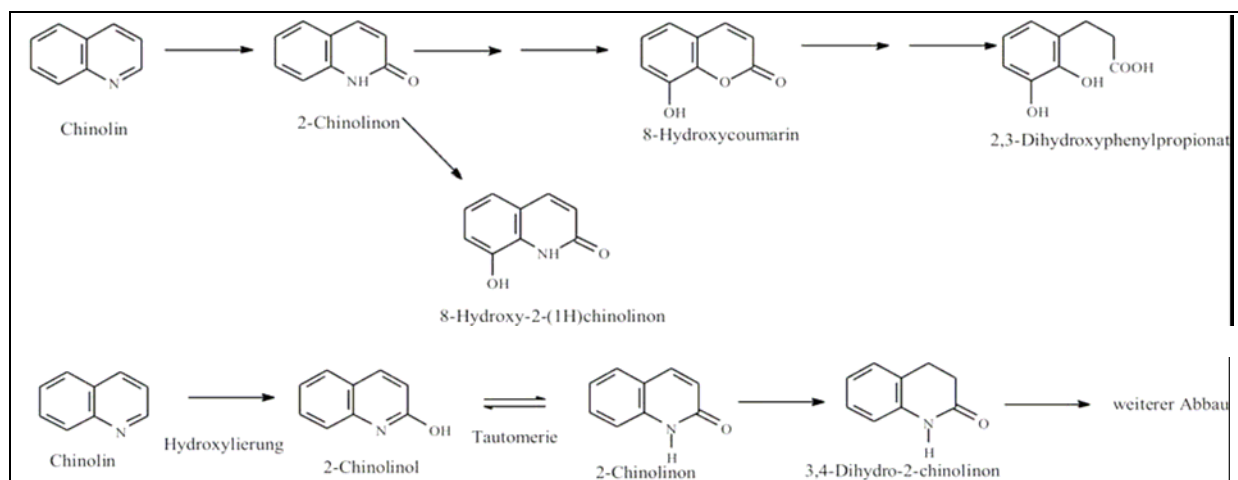


Abbildung 3: Postulierter aerober Abbau von Chinolin über den 8-Hydroxycoumarinweg [Fetzner, 1998] oben und anaerober Abbau von Chinolin durch *Desulfobacterium indolicum* unter sulfatreduzierenden Bedingungen [Johansen et al., 1997] unten. [aus: Werner et al., 2008]

Für den S-Heterozyklus Dibenzothiophen ist bekannt, dass das Heteroatom unter aeroben Bedingungen als einzige Schwefel-Quelle genutzt werden kann. Dies wird auch als Biodesulfurisation bezeichnet (s. Abbildung 4), wobei die Verbindung 2-Hydroxybiphenyl als Metabolit entsteht.

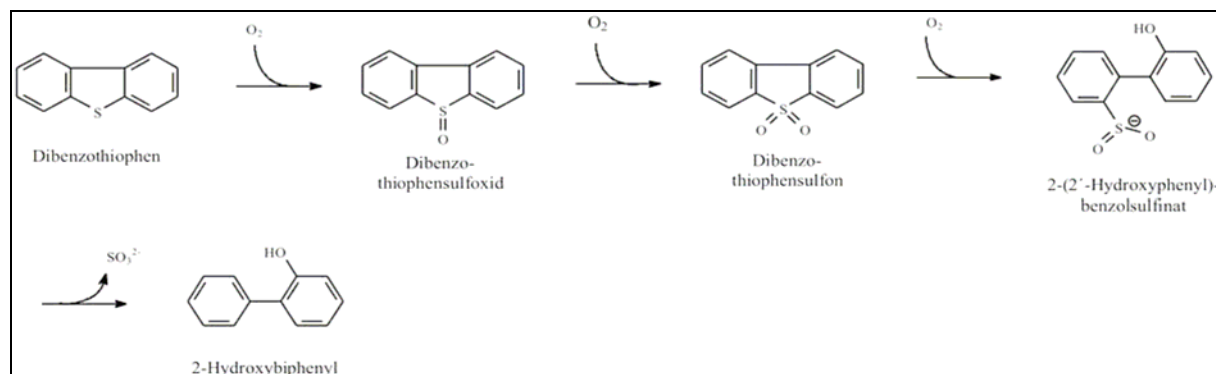


Abbildung 4: Biodesulfurisation von Dibenzothiophen: Oxidation des S-Heteroatoms [Bressler et al., 1998, aus: Werner et al., 2008]

Ebenfalls einen Einfluss auf die biologische Abbaubarkeit zyklischer Aromaten haben die Substituenten. Unpolare Alkylsubstituenten erhöhen in der Regel die Persistenz, während polare funktionale Gruppen wie Carboxylsubstituenten die biologische Abbaubarkeit fördern [Fedorak und Westlake, 1981, Kuhn und Suflita, 1989, Pereira et al., 1987]. Besonders persistent sind solche NSO-Heteroaromaten, bei denen das Heteroatom selbst oder das benachbarte Kohlenstoffatom durch einen Alkylsubstituenten blockiert ist, da an dieser Position oftmals der enzymatische Angriff erfolgt [Reineke et al., 2005, Reineke et al., 2008]. Beobachtet wurde darüber hinaus auch eine inhibierende Wirkung durch Heterozyklen auf den Abbau von PAK und umgekehrt.

6 Zusammenfassung

Eine intensive Auseinandersetzung mit den im Boden und Grundwasser unter in-situ Bedingungen ablaufenden Abbauprozessen an teerölbelasteten Standorten hat erst in den letzten Jahren begonnen. Die Datenlage für die PAK und vor allem für die heterozyklischen Verbindungen reicht für eine abschließende Bewertung noch nicht aus. Relativ gut untersucht ist lediglich der Abbau der PAK unter aeroben Bedingungen. Aber auch diese Untersuchungen ergaben, dass häufig polare Metabolite entstehen, deren Verbleib im Boden nicht immer sicher nachweisbar ist. Insbesondere die große Anzahl an Teerölinhaltsstoffen und die unter verschiedenen Milieubedingungen möglichen Abbauewege und Abbauprodukte erschweren eine Aufklärung der Prozesse.

Wie die Tabelle 2 zeigt, sind an den teerölbelasteten Standorten gerade die polaren Metabolite nachweisbar, von denen potenziell eine endokrine Wirkung ausgeht. Für viele dieser Verbindungen ist deren weiterer Verbleib im Untergrund nicht nachgewiesen. Auch vor dem Hintergrund der Langlebigkeit derartiger Grundwasserverunreinigungen besteht noch ein erheblicher Forschungsbedarf, um eine Gefährdungsabschätzung zu ermöglichen, die auf einer gesicherten wissenschaftlichen Basis beruht.

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Förderschwerpunktes „KORA“ vom Bundesministerium für Bildung und Forschung gefördert, Förderkennzeichen: 02WN0301. Herzlichen Dank an die vielen Kolleginnen und Kollegen, die in den Projekten und bei der Erstellung des Leitfadens tatkräftig mitgearbeitet haben.

Literatur

- Araki, N., Ohno, K., Nakai, M., Takeyoshi, M., Iida, M. (2005): Screening for androgen receptor activities in 253 industrial chemicals by in vitro reporter gene assays using AR-EcoScreen cells. *Toxicology in Vitro*, 19/6, 831-842.
- Berghoff, A., Wienberg, R., Farahbakhsh, M., Dethlefsen, F., Mahro, B. (2007): Vergleich und Bewertung standortbezogener Mikrokosmen-Untersuchungen zur Identifizierung und kinetischen Beschreibung der den mikrobiellen Abbau von PAK im Grundwasser bestimmenden Prozesse, Schlussbericht, Projekt 2.7 im BMBF Förderschwerpunkt KORA, Förderkennzeichen 02WN0436
- BKH (RPS BKH Consultants B.V.) (2002): Endocrine Disruptors: Study on Gathering Information on 435 Substances with Insufficient Data. Report on behalf of the European Commission, in Assoc. with DHI Water & Environment, Denmark, and Kiwa Water Research, The Netherlands.
- ChemCAS (1998): Naphthalene. <http://www.chemcas.com/msds/cas/msds79/91-20-3.asp>, ohne Angabe der Datenquelle, Zugriff 26.02.2009
- Clemons, J. H., Allan, L. M., Marvin, C. H., Wu, Z., McCarry, B. E., Bryant, D. W., Zacharewski, T. R. (1998): Evidence of Estrogen- and TCDD-Like Activities in Crude and Fractionated Extracts of PM10 Air Particulate Material Using in Vitro Gene Expression Assays. *Environmental Science & Technology*, 32/12, 1853-1860.
- Dethlefsen, F., Mahro, B., Blotevogel, J., Reineke, A.-K., Hollender, J., Held, T. (2008): Identifikation NSO-heterocyclischer Prioritätsstoffen zur Erkundung und Überwachung Teeröl-kontaminierter Standorte, *Grundwasser*, 13, 147-157
- Bressler, D. C., Norman, J. A., Fedorak, P. M. (1998): Ring cleavage of sulphur heterocycles: how does it happen?, *Biodegradation*, 8, 297-311
- Collin, G., Höke, H. (2005): Tar and Pitch, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Weinheim
- Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs, *Journal of Contaminant Hydrology*, 59 (1-2), 45-66
- ECB (European Chemicals Bureau, Institute for Health and Consumer Protection) (2003): European Union Risk Assessment Report: Naphthalene. Document no. EUR-202-049-5.
- Fedorak, P. M., Westlake, D. W. S. (1981): Microbial degradation of aromatics and saturates in Prudhoe Bay crude oil as determined by gas capillary chromatography, *Can. J. Microbiol.*, 27, 432-442
- Fetzner, S. (1998): Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 49, 237-250
- Gesto, M., Soengas, J. L., Tintos, A., Míguez, J. (2006): Effects of acute and prolonged naphthalene exposure on brain monoaminergic neurotransmitters in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Comparative Biochemistry and Physiology C: Toxicology & Pharmacology*, 144/2, 173-183.
- Jin, L., Tran D. Q., Ide, C. F., McLachlan, J. A., Arnold, S. F. (1997): Several Synthetic Chemicals Inhibit Progesterone Receptor-Mediated Transactivation in Yeast. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 233/1, 139-146.
- KOM(2001)262: Zur Umsetzung der Gemeinschaftsstrategie für Umwelthormone - Stoffe, die im Verdacht stehen, sich störend auf das Hormonsystem des Menschen und der wildlebenden Tiere auszuwirken - KOM(1999)706.
- Janošek, J., Hilscherová, K., Bláha, L., Holoubek, I. (2006): Environmental xenobiotics and nuclear receptors - Interactions, effects and in vitro assessment. *Toxicology in Vitro*, 20/1, 18-37.
- Kuch, H., Ballschmiter, K. (1999): Hormonell wirksame Verbindungen in der Umwelt Baden-Württembergs, Akademie für Technikfolgenabschätzung in Baden-Württemberg, Arbeitsbericht Nr. 151/September
- Kuhn, E. P., Sufliata, J. M. (1989): Microbial degradation of nitrogen, oxygen and sulfur heterocyclic compounds under anaerobic conditions: Studies with aquifer samples. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8(12), 1149-1158

- Johansen, S. S., Licht, D., Arvin, E., Mosbaek, H., Hansen, A. B. (1997): Metabolic pathways of quinine, indole and their methylated analogs by *Desulfobacterium indolicum* (DSM 3383), *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 47, 292-300
- LABO (2005): Positionspapier: „Berücksichtigung natürlicher Schadstoffminderungsprozesse bei der Altlastenbearbeitung“, Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz, Ständiger Ausschuss Altlastenausschuss - ALA, Ad-hoc Unterausschuss „Natural Attenuation“
- Mahro, B. (2003): Entwarnung beim Thema „Gebundene Rückstände“ - ein Resümee der Arbeit des BMBF-Forschungsverbundes 5, *Altlasten Spektrum*, 12, 144-150
- Meckenstock, R. U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H. H., Schink, B. (2000): Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture, *Applied and Environ. Microbiol.*, 66, No.7, 2743-2747
- Meyer, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont: Wechselwirkungen, Metabolitenbildung und Ansätze zur ökotoxikologischen Metabolitenbewertung, Dissertation, Institut für Biochemie und Lebensmittelchemie - Abteilung Lebensmittelchemie - der Universität Hamburg
- Michels, J., Stuhmann, M., Frey, C., Koschitzky, H.-P. (Hrsg.) (2008): Methodensammlung, Natürliche Schadstoffminderung bei der Sanierung von Altlasten. VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, DECHEMA e.V. Frankfurt, www.natural-attenuation.de, ISBN-13 978-3-89746-092-0
- Mortensen, A., Arukwe, A. (2007): Interactions Between Estrogen- and Ah-Receptor Signalling Pathways in Primary Culture of Salmon Hepatocytes Exposed to Nonylphenol and 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl (Congener 77). *Comparative Hepatology*, 6/1, 2.
- Moltmann, J. F., Liebig, M., Knacker, T., Keller, M., Scheurer, M., Ternes, T. (2007): Gewässerrelevanz endokriner Stoffe und Arzneimittel - Neubewertung des Vorkommens, Erarbeitung eines Monitoringkonzeptes sowie Ausarbeitung von Maßnahmen zur Reduzierung des Eintrages in Gewässer, Umweltbundesamt, Abschlußbericht F+E-Vorhaben, FKZ 20524205
- Murahashi, T., Watanabe, T., Kanayama, M., Kubo, T., Hirayama, T. (2007): Human Aryl Hydrocarbon Receptor Ligand Activity of 31 Non-substituted Polycyclic Aromatic Hydrocarbons as Soil Contaminants. *Journal of Health Science*, 53/6, 715-721.
- Murphy, K. A., Quadro, L., White, L. A. (2007): The Intersection Between the Aryl Hydrocarbon Receptor (AhR)- and Retinoic Acid-Signaling Pathways. *Vitamins & Hormones*, 75, 33-67.
- NERL (USEPA National Exposure Research Laboratory) (1996): Endocrine Exposure Team List, October 24, 1996 from Tammy Jones, cited in: Keith, L. H. (1998): Environmental Endocrine Disruptors. *Pure and Applied Chemistry*, 70/12, 2319-2326.
- NICEATM (2002a): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Estrogen Receptor Transcriptional Activation Assays. National Institute for Health Publication no. 03-4505
- NICEATM (2002b): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Estrogen Receptor Binding Assays. National Institute for Health Publication no. 03-4504.
- NIEATM (2002c): Current Status of Test Methods for Detecting Endocrine Disruptors: In Vitro Androgen Receptor Transcriptional Activation Assays. National Institute for Health Publication no. 03-4507.
- Nishihara, T., Nishikawa, J., Kanayama, T., Dakeyama, F., Saito, K., Imagawa, M., Takatori, S., Kitagawa, Y., Hori, S., Utsumi, H. (2000): Estrogenic Activities of 517 Chemicals by Yeast Two-Hybrid Assay, *Journal of Health Science*, 46(4), 282-298
- Reineke, A.-K., Blotvogel, J., Held, T., Hollender, J. (2005): Projekt 2.1: Heterocyclische Aromaten und andere teerölytische Schadstoffe im Grundwasser – Vorkommen, Abbaupotenzial und Bewertung - In: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V. (Hrsg.): Tagungshandbuch 2. Statusseminar Förderschwerpunkt KORA: 73-81; 22.-23. November 2005, Frankfurt a.M.
- Reineke, A., Preiss, A., Elend, M., Hollender, J. (2008): Detection of methylquinoline transformation products in microcosm experiments and in tar oil contaminated groundwater using LC-NMR, *Chemosphere*, 70: 2118-2126
- Rügner, H., Teutsch, G. (2001): Literature Study "Natural Attenuation of Organic Pollutants in Groundwater" (INCORE) WP 6a, Final Report, Contract No. EVK1-CT-1999-00017

- Pereira, W. E., Rostad, C. E., Updegraff, D. M., Bennett, J. L. (1987): Fate and movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals, *Environ. Toxicol. Chem.*, 6, 163-176
- Piskorska-Pliszczynska, J., Keys, B., Safe, S., Newman, M.S. (1986): The cytosolic receptor binding affinities and ahh induction potencies of 29 polynuclear aromatic hydrocarbons. *Toxicology Letters*, 34/1, 67-74.
- Safinowski, M. (2005): Anaerobic biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, Dissertation, Eberhard-Karls-Universität Tübingen
- Santodonato, J. (1997): Review of the Estrogenic and Antiestrogenic Activity of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Relationship to Carcinogenicity. *Chemosphere*, 34/4, 835-848.
- SEC(2004)1372: COMMISSION STAFF WORKING DOCUMENT on implementation of the Community Strategy for Endocrine Disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife.
- SEC(2007)1635: Commission Staff Working Document on the implementation of the 'Community Strategy for Endocrine Disruptors - a range of substances suspected of interfering with the hormone systems of humans and wildlife'.
- Tintos, A., Gestó, M., Míguez, J., Soengas, J. L. (2006): Naphthalene treatment alters liver intermediary metabolism and levels of steroid hormones in plasma of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 66/2, 139-147.
- USEPA (US Environmental Protection Agency) (2006): EDRI Federal Project Inventory: Analytical Methods for Measuring Endocrine Disruptors in the Environment. <http://www.epa.gov/edrlupvx/inventory/EXP-JONE.html>, zuletzt geändert 02.03.2006, Zugriff 26.02.2009
- Wenger, D., Gerecke, A. C., Heeb, N. V., Schmid, P., Hueglin, C., Naegeli, H., Zenobi, R. (2008): In vitro estrogenicity of ambient particulate matter: contribution of hydroxylated polycyclic aromatic hydrocarbons. *Journal of Applied Toxicology*, online first, <http://dx.doi.org/10.1002/jat.1400>
- Werner, P., Börke, P., Hüsers, N. (2008): Leitfaden Natürliche Schadstoffminderung bei Teeröhlaltlasten, im BMBF-Förderschwerpunkt KORA. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58 ISBN 978-3-934253-50-6.
- Zamfirescu, D., Grathwohl, P. (2001): Occurrence and attenuation of specific organic compounds in the groundwater plume at a former gasworks site, *J. Contaminant Hydrology*, 53, 407-427

Lizenz

Dieses Werk ist nach Creative Commons Lizenz „Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland“ lizenziert. Weitere Informationen siehe (jeweils Zugriff 18.09.2008):

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/> und
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/legalcode>



Dem Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pirna, sowie dem Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Pirna, ist die kommerzielle Nutzung gestattet.