

Arbeitshilfe

**Alternative Monitoringmethoden für
Altablagerungen**

erstellt im Forschungsprojekt
INTERLAND

überarbeitet im Rahmen des Projektes NUTZRAUM

November 2011

Arbeitshilfe

Alternative Monitoringmethoden für Altablagerungen

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

Autoren überarbeitete Version:

Erwin Binner¹, Tobias Bogolte⁴, Marion Huber-Humer¹, Ena Smidt¹, Andrea Watzinger³, Bernhard Wimmer³



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



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



3..AIT Austrian Institute of Technology GmbH, Konrad-Lorenz-Straße 24, 3430 Tulln



4..TERRA Umwelttechnik GmbH, Grossmarktstrasse 7C, 1230 Wien

Gefördert aus Mitteln des
Bundesministeriums für Land- und Forstwirtschaft, Umwelt und Wasserwirtschaft
Förderungsmanagement by Kommunalkredit Public Consulting GmbH



lebensministerium.at



Vorwort

Die vorliegende Arbeitshilfe beruht einerseits auf den Ergebnissen des Forschungsprojektes NUTZRAUM (Innovative in-situ Methoden zur Sanierung von Altablagerungen und kontaminierten Standorten) und andererseits auf dem Papier das im Zuge des vorangegangenen Projektes INTERLAND (**IN**novative **TE**chnologies for **R**emediation of **LAND**fills and Contaminated Soils; <http://interland.arcs.ac.at>) erarbeitet worden war. Im Rahmen des Projektes NUTZRAUM wurden ausgewählte „INTERLAND-Leitfäden“ auf Basis der neu erarbeiteten Daten und vorhandenen internationalen Erfahrungen aktualisiert. Zugleich wurde die bisher als „Leitfäden“ bezeichneten Schriften der Nomenklatur des ÖVA (Österreichischer Verein für Altlastenmanagement, www.altlastenmanagement.at) angepasst bei der zwischen den folgenden Bezeichnungen unterschieden wird:

- Wissenschaftlich-technische Grundlagen
- Arbeitshilfe
- Technischer Leitfaden

Diese Bezeichnungen spiegeln den Entwicklungsgrad der beschriebenen Methode und die Detailtiefe des Regelwerkes wider und geben somit einen Hinweis, was der/die LeserIn von der jeweiligen Schrift erwarten kann. Unverändert geblieben ist der Anspruch der jeweiligen Autoren mit diesen Arbeiten eine Hilfestellung für die praktische Anwendung von in-situ Methoden zu geben, die auf dem derzeitigen internationalen Erkenntnisstand inklusive den im Projekt NUTZRAUM gewonnen Erkenntnissen beruht.

Damit soll ein weiterer Beitrag zur Etablierung der dargestellten Methoden als „Stand der Technik“ geleistet werden. Die vorliegende Arbeitshilfe soll daher vor allem Amtssachverständigen und Zivilingenieuren als Entscheidungshilfe dienen, ob eine bestimmte Methode für einen aktuellen Sanierungsfall prinzipiell geeignet ist. 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.

Thomas G. Reichenauer

Tulln, im Dezember 2011

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	6
2	Begriffsbestimmungen	7
3	Biotests	9
3.1	ÖkoToxizitätstests	9
3.1.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	9
3.1.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen (ERB)	10
3.1.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	11
3.1.4	Auswertung.....	12
3.1.5	Qualitätssicherung	12
3.1.6	Kosten	12
3.1.7	Interpretation und Vergleich mit konventionellen Methoden	13
3.1.8	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	13
3.2	Mikrobielle Charakterisierung (PLFA und PLEL)	14
3.2.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	14
3.2.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen.....	14
3.2.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	14
3.2.4	Meßmethode und Auswertung	14
3.2.5	Qualitätssicherung	15
3.2.6	Kosten	15
3.2.7	Interpretation.....	15
3.2.8	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	15
4	Stabilitätsparameter	16
4.1	Gasspendensumme (GS)	16
4.1.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	16
4.1.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen.....	16
4.1.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	17
4.1.4	Messung	17
4.1.5	Auswertung.....	17
4.1.6	Qualitätssicherung	17
4.1.7	Kosten	17
4.1.8	Interpretation.....	18
4.1.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	18
4.2	Atmungsaktivität (AT)	19
4.2.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	19
4.2.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen.....	19
4.2.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	19
4.2.4	Messung	19
4.2.5	Auswertung.....	19
4.2.6	Qualitätssicherung	19
4.2.7	Kosten	20
4.2.8	Interpretation.....	20
4.2.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	21
4.3	Fourier Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie	21
4.3.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	21
4.3.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen.....	22
4.3.3	Probenvorbereitung und Probenlagerung.....	23
4.3.4	Messung.....	23
4.3.5	Auswertung.....	23
4.3.6	Qualitätssicherung	27
4.3.7	Kosten	27
4.3.8	Interpretation.....	28
4.3.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	29
4.4	Vergleich von Parametern zur Charakterisierung der organischen Substanz in Altablagerungen (Feststoff)	30

5	Isotopenmethoden.....	32
5.1	Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ im Sickerwasser von Altablagerungen	32
5.1.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	32
5.1.2	Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen.....	33
5.1.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	33
5.1.4	Messung	33
5.1.5	Auswertung.....	33
5.1.6	Qualitätssicherung	33
5.1.7	Kosten	33
5.1.8	Interpretation.....	34
5.1.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	34
5.2	Emissionskontrolle mit Tritium.....	35
5.2.1	Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung	35
5.2.2	Einsatzbedingungen und Einsatzrandbereiche (ERB)	35
5.2.3	Probenlagerung und Probenvorbereitung.....	35
5.2.4	Messung	35
5.2.5	Auswertung.....	35
5.2.6	Qualitätssicherung	35
5.2.7	Kosten	36
5.2.8	Interpretation.....	36
5.2.9	Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz.....	36
6	ONLINE-Monitoring.....	37
6.1	Allgemeine Grundlagen.....	37
6.2	Technische Einrichtungen.....	37
6.2.1	Monitoringpegel	37
6.3	Verfahrensbeschreibung	39
6.3.1	Messungen	39
6.3.2	Auswertung.....	39
6.4	Einsatzbereiche und Einsatzrandbereiche (ERB).....	39
6.5	Qualitätssicherung.....	40
6.6	Kosten	40
7	Anhang.....	41
7.1	Probenahme	41
7.1.1	Feststoff	41
7.1.2	Sickerwasser	41
7.2	Abkürzungsverzeichnis	42
7.3	Referenzen.....	43
7.4	Detaillierte Verfahrensbeschreibung der Toxizitätstests	45
7.4.1	Pflanzentest.....	45
7.4.2	Algentest	45
7.4.3	Daphnienimmobilisierungstest (akut).....	46
7.5	Einsatz der Infrarotspektroskopie zur Erfolgskontrolle bei der In-situ Aerobisierung von Altablagerungen (Anwendungsbeispiel)	47
7.5.1	Verfahrensbeschreibung	47
7.5.2	Auswertung und Interpretation	47
7.5.3	Aussagekraft konventioneller Parameter und der Infrarotspektren hinsichtlich der Stabilität.....	50

1 EINLEITUNG

Ziel dieser Arbeitshilfe 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 Analysenmethoden liefern ergänzend zu den chemisch-physikalischen Methoden, die derzeit zur Bewertung von Altlasten eingesetzt werden, die in Tabelle 1 angeführte Informationen.

In der vorliegenden Arbeitshilfe werden sowohl Analysenmethoden, die bereits anwendungsreif sind, als auch solche, die derzeit in Entwicklung sind, beschrieben.

Tabelle 1: Auflistung des Informationsgehaltes der in dieser Arbeitshilfe beschriebenen Methoden

Information	Parameter
Biologische Stabilität / Reaktivität	Atmungsaktivität ¹ , Gasspendensumme ¹ , FT-IR Spektroskopie ²
Milieubedingungen in Altablagerung (aerob/anaerob); biologische Stabilität/Reaktivität (semiquantitativ)	Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ im Sickerwasser ¹ Mikrobielle Charakterisierung (PLFA ² , PLEL ²)
Ökotoxizität	Pflanzentest ¹ Leuchtbakterientest ¹ Algentest ¹ Daphnientest, akut ¹
Identifikation von dominierenden Bestandteilen unbekannter Altablagerungen	FT-IR Spektroskopie ¹
Emissionsnachweis im Grundwasser	Tritium ¹ , $\delta^{13}\text{C}$ ¹ , $\delta^{18}\text{O}$ ¹ , Deuterium ¹

¹...anwendungsreife Methode

²...Methode in Entwicklung

2 BEGRIFFSBESTIMMUNGEN

(Alt)ablagerungen

In dieser Arbeitshilfe 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 dieser Arbeitshilfe als sensorisch homogen wahrnehmbarer Abschnitt einer Ablagerung (gleiche Abfallart) verwendet.

Stabilität

In dieser Arbeitshilfe 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 Massenabfalldponien) 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 und auch z. T. Gaserfassung bzw. Gasbehandlung erfordert, muss übertragen auf Altablagerungsmaterial, dessen Sickerwasser und Gas 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 dieser Arbeitshilfe 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 BIOTESTS

3.1 ÖkoToxizitätstests

3.1.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Die mögliche Vielfalt chemischer Verbindungen mit Schadwirkung 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 Schadwirkungen 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 ein 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 Abfällen 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 7) 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.

3.1.2 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.

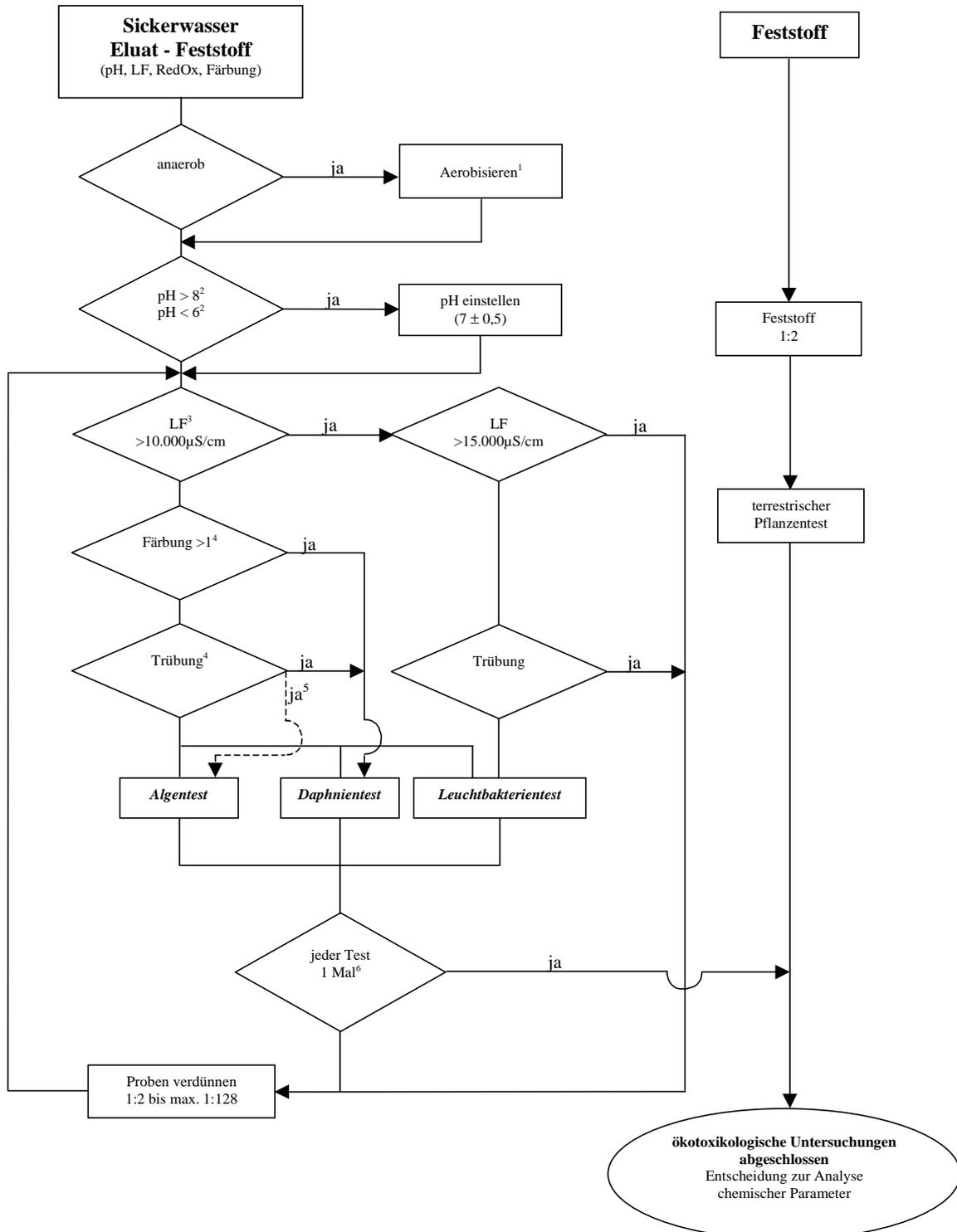


Abbildung 1: Empfehlungen für die Anwendung ökotoxikologischer Untersuchungen zur Bestimmung der von Hausmüll - Altablagerungen ausgehenden Gefahr (Gefährdungsabschätzung). Eine detaillierte Erklärung zu im Dendrogramm angeführten Indizes ist dem nachfolgenden Text zu entnehmen.

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

Eluate 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.

3.1.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

3.1.3.4 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.

3.1.3.5 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 kip-

pen. 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).

3.1.4 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 des 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 weiter 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 EC₅₀-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

3.1.5 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 7) 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

3.1.6 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 Haltung der Kultur; sensibler Testorganismus

3.1.7 Interpretation und Vergleich mit konventionellen Methoden

Die Ergebnisse können entweder direkt als Prozent Hemmung in den unverdünnten Proben oder auch zusätzlich als EC₅₀-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 EC₅₀-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 Maßnahmenschwelldwerte 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.

3.1.8 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 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). Ebenso ist vom Schweizer Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft (Becker Van Slooten, 1999) ein Leitfaden zur Gefährdungsabschätzung von Sickerwässern und Eluaten belasteter Standorte verfügbar.

3.2 Mikrobielle Charakterisierung (PLFA und PLEL)

3.2.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Der Zustand der Altablagerung spiegelt sich in der Zusammensetzung der mikrobiellen Besiedelung. Die in einer Deponie vorhandenen Eubakterien, Archaeen und Pilze werden mit Hilfe von zwei Fettsäure Analysen (i) Phospholipid fatty acids (PLFAs) and (ii) phospholipid ether lipid (PLELs) charakterisiert. Die PLFA Methode untersucht u.a. aerobe Gram positive, Gram negative Bakterien, Pilze, Aktinomyzeten und Sulfat-Reduzierer. Die PLEL Methode untersucht methanogene (Methanproduzierer) Archaeen.

3.2.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 4: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingung der PLFA und PLEL Biotests

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (z.B. In-Situ Aerobisierung)	<ul style="list-style-type: none">- (Kaum mikrobielle Organismen in der Altablagerung vorhanden)- Die Heterogenität der mikrobiellen Besiedelung verlangt ein dichtes Beprobungsnetz

3.2.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

3.2.3.4 Feststoffproben

Die naturfeuchten Proben müssen auf eine Korngröße < 20 mm gesiebt und gekühlt (ca. 4°C) transportiert und gelagert werden. Ist eine sofortige Verarbeitung (innerhalb 48 h) nicht möglich, so müssen die Proben durch Tiefrieren (-18 bis -22°C) stabilisiert werden. Störstoffe (Glas, Steine...) müssen aussortiert werden. 10-20g Probe werden für die PLFA und PLEL Analyse (Einzelbestimmung) benötigt.

3.2.3.5 Sickerwasser

Das gesammelte Sickerwasser muss gekühlt (ca. 4°C) transportiert werden. 50-100 mL Proben werden nach Ankunft im Labor gefroren (-18 bis -22°C) und anschließend gefriergetrocknet. Die gefriergetrocknete Probe wird bis zur PLFA und PLEL Analyse (Einzelbestimmung) bei -18 bis -22°C aufbewahrt.

3.2.4 Meßmethode und Auswertung

Die Extraktionsmethode erfolgt wie kurz beschrieben: Gesamtlipid werden mit einem 1:2:0:8 Verhältnis (v/v) aus Chloroform, Methanol und Citratpuffer (Bligh & Dyer, 1959; Frostegård et al. 1991) von ca. 20 g Material bzw. von ca. 50 ml gefriergetrocknetem Sickerwasser extrahiert. Silikat Extraktions-säulchen (ISOLUTE, Separtis) werden für die Separierung von polaren Fetten in Fettsäuren mittels Methanol verwendet. An dieser Stelle werden die Proben in zwei Aliquote aufgeteilt. Ein Aliquot wird für die PLFA (Frostegård et al. 1991) und das andere für die PLEL (Gattinger et al., 2002) Methode verwendet.

Für die PLFA Analyse wird die Fettsäure Fraktion in Fettsäuremethylester (FAME) mittels einer basischen Methylierung konvertiert. Die Extraktion wird unter einem Strom von Stickstoff bei 40 Grad Celsius getrocknet und mit 100 µl Isooktane rückgelöst. 2 µl der Proben werden in einen Hewlett Packard 5890 II Gas Chromatographen mit FID Detektor injiziert. Helium wird als Trägergas verwendet. Die Analysen erfolgen bei einer Injektionstemperatur von 280°C und einer FID Temperatur von 320°C. Das Temperaturprogramm startet bei 70°C, welches für 2 Minuten bei dieser Temperatur gehalten wird, dann erfolgen ein Anstieg auf 160°C mit 15°C/ min und dann ein Anstieg auf 280°C mit 2°C/min. Die chromatographischen Retentionszeiten wird mittels der externen Standards 13:0 und 19:0 und eines Backmixes (Sigma-Aldrich) ermittelt. Die Fettsäurenomenklatur von Frostegård et al. (1991) wird verwendet: Gram positive Bakterien (i14:0; i15:0; a15:0; i16:0; i17:0; a17:0), Gram negative Bakterien (cy17:0, cy19:0, 16:1ω7c und 18:1ω7c), Aktinomyzeten (10Me16:0, 10Me17:0 und 10Me18:0) und Pilze (18:2ω6,9 und 18:1ω9c).

Für die PLEL werden Etherkernlipide mittels Säurehydrolyse extrahiert und eine Inkubation bei 105°C für 18 Stunden durchgeführt. Die in Hexan gelösten Proben wird unter einem Stickstoffstrom bei 40°C getrocknet und die Etherbindungen wird mittels HI (hydriodic acid, 57%) während einer 18-stündigen Inkubation bei 100°C aufgetrennt. Reduzierte PLELs werden mittels Zinkpulver und Essigsäure nach Panganamala et al. (1971) extrahiert. Die Stickstoff getrockneten und die in 100 µl internen Standard gelösten Proben werden in den Gaschromatographen injiziert. Die individuellen PLELs werden mittels Massenspektrographie, dem internen Standard 19:0 und einem externen TRPH Mix (Florida, U.S.A.) bestimmt.

3.2.5 Qualitätssicherung

Auf Grund der Heterogenität von Altablagerungen gepaart mit einer relativ geringen analysierten Probenmenge ist eine Mehrfachbeprobung der Altablagerung zwingend. Bei einer geringen Anzahl von Mikroorganismen muss die Einwaage (Feststoff) sowie das Sickerwasservolumen erhöht werden.

3.2.6 Kosten

Tabelle 5: Kosten PLFA und PLEL Bestimmung

		Preis incl. MWSt. (€)
PLFA	Doppelbestimmung	~300
PLEL	Doppelbestimmung	~600

Exkl. Probenahme, inkl. Probenvorbereitung

3.2.7 Interpretation

Eine Charakterisierung der Mikroorganismen anhand von PLFA und PLEL Muster sind sehr gut geeignet um mikrobielle Reaktionen in Folge von Sanierungsmaßnahmen zu beobachten (Prozessmonitoring). In Folge ist eine Probennahmen vor der geplanten Sanierung und in abnehmender Intervallen nach der Sanierung unabdingbar.

Im NUTZRAUM-Endbericht (2011) zeigte sich, dass die mikrobielle Zusammensetzung und deren Diversität die Heterogenität des Feststoffs widerspiegeln. Eine geringe Reaktivität des Altablagerungsmaterials bedingte auch eine geringe Anzahl an Mikroorganismen und eine geringe mikrobielle Diversität.

Nach der Belüftung konnte tendenziell eine höhere Biomasse (auf Basis der gemessenen mikrobiellen Gruppen) sowie eine Abnahme von methanogenen Bakterien und cyclischen PLFAs gekoppelt mit einer Zunahme von Gram positiven Bakterien und Pilzen beobachtet werden. Gelegentliches Auftreten von anaeroben Mikroorganismen nach einer Belüftung konnte auf den hohen Wassergehalt in den betroffenen Proben zurückgeführt werden. Eine unvollständige Aerobisierung konnte somit nachgewiesen werden. Weiters zeigte sich, dass die Mikroorganismen im wenig reaktiven Material auf eine Veränderung der Umweltbedingungen (Sauerstoffzufuhr) stärker reagierten als im aktiven Material (NUTZRAUM-Endbericht, 2011).

Mit Hilfe der PLFA und PLEL Untersuchungen gelang es auch drei Phasen (1) anaerob, (2) Belüftungsstart und (3) verlängerte Belüftungsphase zu definieren (Mellendorf et al. 2010). Es zeigte sich, dass der PLFA und PLEL Biotest relativ sensitiv die Veränderungen der Belüftungsbedingungen widerspiegelt und daher auch wichtige Zusatzinformationen zu den konventionellen chemisch-physikalischen und biologischen Untersuchungsmethoden liefert, um den Prozess der In-situ Aerobisierung verfolgen und beschreiben zu können.

3.2.8 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Im Bereich Altablagerungen wird die PLFA und PLEL Biotest Methode nicht routinemäßig angewandt. Im Rahmen des Projektes für Abfall- und Altablagerungsmaterialien (NUTZRAUM) konnte der neue Biotest erfolgreich eingesetzt werden (NUTZRAUM-Endbericht, 2011).

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. relevante mikrobielle Umsetzungsprozesse sind noch möglich – kann zur Freisetzung belasteter Sickerwässer und zur Bildung gasförmiger Emissionen führen. Stabilität ist eine komplexe Eigenschaft des Abfallmaterials, die in der Regel 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 Inkubationsversuchs 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 ist sinnvoll, 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 festzustellen.

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 Infrarotspektrum 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 (VORNORM S 2027-2). Die Menge des gebildeten Gases wird aufgezeichnet. Damit können Gasbildungsraten ($\text{NI kg}^{-1} \text{ TM h}^{-1}$) und auch Gasspendensummen ($\text{NI kg}^{-1} \text{ TM}$) 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 6: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingung des Parameters Gasspendensumme

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung des Emissionspotenzials von Haus- und Gewerbemüllablagerungen	<ul style="list-style-type: none">- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der anaeroben Mikroorganismen beeinträchtigen (Toxizität)- pH-Wert außerhalb eines Bereiches 6,0 bis 9,0- Bestimmungsgrenze: $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (In-Situ Aerobisierung)	<ul style="list-style-type: none">- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der anaeroben Mikroorganismen beeinträchtigen (Toxizität)- pH-Wert außerhalb eines Bereiches 6,0 bis 9,0- Einsatzgrenzen in Hinblick auf die Erfolgskontrolle von In-Situ Aerobisierung- Bestimmungsgrenze: $0,1 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$

4.1.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Laut ÖNORM VORNORM S 2027-2 sind die naturfeuchten Proben auf eine Korngröße < 20 mm abzusieben oder auf < 10 mm zu zerkleinern. Von der aufbereiteten Probe sind mittels Mischkreuzverfahrens die Analysenprobe und die Rückstellproben herzustellen. Ist eine sofortige Verarbeitung (innerhalb 48 h) nicht möglich, so müssen die Proben durch Tiefrieren (-18 bis -22°C) stabilisiert werden, wobei darauf zu achten ist, dass das Auftauen schonend erfolgt. Kurzzeitige Aufbewahrung (max. 24 Stunden) bei 4°C ist möglich. Falls nötig dürfen beim Zerkleinern Störstoffe (Glas, Steine...) aussortiert werden; die Massenanteile sind zu dokumentieren.

4.1.4 Messung

Die Frischprobe wird auf Wasserkapazität angefeuchtet und in Glasreaktoren unter anaeroben Bedingungen bei 40°C inkubiert. Zur Sammlung und Mengennessung 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 Raumtemperatur und Luftdruck ist es möglich die gebildete Gasmenge auf Normbedingungen (0°C, 1013 mbar) zu standardisieren (s. ÖNORM VORNORM S 2027-2).

4.1.5 Auswertung

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

Angabe des Endergebnisses:

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

GS₂₁ Gasspendensumme in 21 Tagen Bewertungszeitraum (NI kg⁻¹ TM)

ΔV gebildete Gasmenge zwischen 2 aufeinanderfolgenden Ablesungen (Nml)

m Masse der eingewogenen Probe (g FM)

w_T 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. Bei anfänglich auftretender lag-Phase ist eine Verlängerung des Versuchs um die Dauer der lag-Phase durchzuführen.

Bei 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 7: Kosten Gasspendensumme

		Preis incl. MWSt. (€)
Analyse GS ₂₁	Doppelbestimmung (inkl. WG, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit)	~550
Analyse GS ₉₀	Doppelbestimmung (inkl. WG, pH-Wert, elektrische Leitfähigkeit)	~1.200

Exkl. Probenahme und Herstellen der Laborprobe (zerkleinern)

4.1.8 Interpretation

Die Bestimmung der Gasspendensumme mittels Inkubationstests 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 (GS_{90}) je nach Stabilitätsgrad 70 % ($GS_{90} < 4 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$, $GS_{21} < 2 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) bis 85 % ($GS_{90} > 12 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$, $GS_{21} > 9 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) des Gesamtgasbildungspotenzials erfasst werden; durch GS_{21} werden 40 % ($GS_{21} < 2 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) bis 60 % ($GS_{21} > 9 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) erfasst). Das Gesamtgasbildungspotenzial wurde für diese Berechnung mit GS_{300} 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 Gasbildungspotenzial einer Altablagerung abgeschätzt werden.

Bei Verdacht auf Hemmungseffekte 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. Bei Verdacht auf Hemmung kann kurz vor Versuchsende durch Zugabe von Zellulose eine solche ausgeschlossen werden (keine Hemmung → Gasspende steigt an).

Der Grenzwert für GS_{21} , der derzeit in Österreich in der Deponieverordnung (BGBl. II Nr. 39/2008) für die Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien festgelegt ist, liegt 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 der Projekte INTERLAND und NUTZRAUM ergaben, dass Ablagerungsmaterial, obwohl oben genannter Grenzwert im Mittel eingehalten ist, dennoch mit einer Sickerwasserbelastung an organischen Inhaltsstoffen verbunden sein kann; d.h. die Anforderungen hinsichtlich Gasbildung für Massenabfalldeponien laut Deponieverordnung können erfüllt sein ($GS_{21} < 20 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$), die in ÖNORM S 2088-1 (Gefährdungsabschätzung Altlasten, Schutzgut Grundwasser) angeführte Eluatqualität hinsichtlich organischer Belastung werden allerdings nicht erreicht (INTERLAND Endbericht, 2006). Im Projekt NUTZRAUM konnte durch ca. 2-jährige Belüftung unter optimierten Bedingungen in DSR-Versuchen im Labor ein Altablagerungsmaterial (vorwiegend kommunale Abfälle, Ablagerungsdauer ca. 15-30 Jahre) zu einem sowohl hinsichtlich Gasbildung ($GS_{21} = 0,1 \text{ NI/kg TM}$) als auch Sickerwasserbelastung ($\text{NH}_4\text{-N} = 0 \text{ mg/l}$; $\text{NO}_3\text{-N} < 170 \text{ mg/l}$; $\text{BSB}_5 < 1 \text{ mg O}_2/\text{l}$; $\text{CSB} < 95 \text{ mg O}_2/\text{l}$; $\text{LF} < 4,3 \text{ mS/cm}$) „inreaktiven“ Material stabilisiert werden. Weitere fünf im Rahmen des Projektes NUTZRAUM untersuchten Alt-/Ablagerungsmaterialien, welche in Säulenversuchen im Labor unter optimierten Bedingungen mehrere Monate belüftet und bewässert wurden, zeigten ebenfalls nur mehr geringe GS_{21} -Werte im Feststoff (0,1 bis 0,4 NI/kg TM), jedoch noch höhere CSB-Werte (300 bis 1.950 $\text{mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TM}$) im Eluat (NUTZRAUM-Endbericht, 2011).

4.1.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Für abfallrelevante Anwendungen wird die Analyseverfahren in folgendem Zusammenhang angewendet:

- Routinemäßige Anwendung als Teil der Vornormenserie S 2027 „Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologische vorbehandelten Abfällen“ bzw. der „Richtlinie für die mechanisch-biologische Behandlung von Abfällen“ zur Prozesskontrolle (Eigen- und Fremdüberwachung) von MBA-Anlagen (ÖNORM VORNORM S 2027-2).
- Die Deponieverordnung (BGBl. II Nr. 39/2008) schreibt einen Grenzwert ($20 \text{ NI kg}^{-1} \text{ TM}$) für die Ablagerungsfähigkeit von mechanisch-biologisch vorbehandelten Siedlungsabfällen auf Massenabfalldeponien vor.
- Im Bereich Altablagerungen wird die Methode nicht routinemäßig angewandt. Es existieren bereits Erfahrungen für den Einsatz zur Bewertung von Altablagerungen und im Rahmen der Erfolgskontrolle von In-situ Aerobisierungsprozessen (INTERLAND Endbericht, 2006; NUTZRAUM Endbericht, 2011).

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 Bestimmung des verbrauchten O₂ oder des gebildeten CO₂ ermittelt werden.

4.2.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 8: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen des Parameters Atmungsaktivität

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung des Emissionspotenzials von Haus- und Gewerbemüllablagerungen	<ul style="list-style-type: none">- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der aeroben Mikroorganismen hemmen (Toxizität)- pH-Wert außerhalb eines Bereiches 6,0 bis 9,0- Bestimmungsgrenze: 1 mg O₂ g⁻¹ TM
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (In-Situ Aerobisierung)	<ul style="list-style-type: none">- Kontaminationen, welche die Tätigkeit der aeroben Mikroorganismen hemmen (Toxizität)- pH-Wert außerhalb eines Bereiches 6,0 bis 9,0- Einsatzgrenzen in Hinblick auf die Erfolgskontrolle von In-Situ Aerobisierung- Bestimmungsgrenze: 1 mg O₂ g⁻¹ TM

4.2.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Laut ÖNORM Vornorm S 2027-1 sind die naturfeuchten Proben auf eine Korngröße < 20 mm abzusieben oder auf < 10 mm zu zerkleinern.. Von der aufbereiteten Probe sind mittels Mischkreuzverfahren die Analysenprobe und die Rückstellproben herzustellen. Ist eine sofortige Verarbeitung (innerhalb von 48 h) nicht möglich, so müssen 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. 24 Stunden) bei 4°C ist möglich. Falls nötig dürfen beim Zerkleinern 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 Atmungsaktivitätsmessung kann über einen beliebigen Zeitraum erfolgen. Zumeist wird sie über einen Zeitraum von 4 (AT₄) bzw. 7 (AT₇) Tagen ermittelt (s. ÖNORM VORNORM S 2027-1).

4.2.5 Auswertung

Die Auswertung erfolgt gemäß ÖNORM Vornorm 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 9: Kosten Atmungsaktivität (AT₄)

		Preis incl. MWSt. (€)
Analyse (inkl. pH-Wert)	Doppelbestimmung	~110
Zusatzanalyse Wassergehalt	Doppelbestimmung	~20

Exkl. Probenahme und Herstellen der Laborprobe (zerkleinern)

4.2.8 Interpretation

Der bei der Bestimmung der Atmungsaktivität ermittelte Sauerstoffbedarf des Materials charakterisiert den 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 abschätzt, 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 hemmende Stoffwechselprodukte wird eine Versuchsdauer von mind. 7 Tagen empfohlen, da ev. auftretende verlängerte lag-Phasen (> 4 Tage) bei einer Versuchsdauer von 4 Tagen zu Fehlbefunden führen können. Weiters kann bei Verdacht auf Hemmung kurz vor Versuchsende Zellose zugegeben werden. Wenn dadurch der Sauerstoffverbrauch ansteigt, ist eine Hemmung auszuschließen.

Für MBA-Material, das in Massenabfalldeponien abgelagert wird, ist in der österreichischen Deponieverordnung (BGBl. II Nr. 39/2008) ein Grenzwert von $7 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$ festgelegt. 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: $3,5 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$, Maximum: $8,8 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$) die mit dem Sickerwasser ausgetragenen Frachten an organischer Belastung (CSB) sowie N-Frachten noch relevant sein können (INTERLAND Endbericht, 2006). Dieser Grenzwert kann daher nicht alleine herangezogen werden, um die Anforderungen an Altablagerungen hinsichtlich eines unbedenklichen Emissionspotenzials 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). Ergebnisse des Projektes NUTZRAUM von 5 unterschiedlichen Alt-/Ablagerungsmaterialien, welche in Säulenversuchen im Labor unter optimierten Bedingungen belüftet wurden, zeigten dass die AT₄-Werte nach im Feststoff nach mehreren Monaten Belüftung zwischen $0,3$ und $2,1 \text{ mg O}_2 \text{ g}^{-1} \text{ TM}$ lagen während die CSB-Werte im Eluat zwischen 300 und $1.950 \text{ mg O}_2 \text{ kg}^{-1} \text{ TM}$ schwankten. Das zeigt wiederum, dass die Aussage von Eluat- sowie Sickerwasserparametern nicht mit jener von Reaktivitätsparametern gleichzustellen ist; Reaktivitätsparameter liefern eine konkrete Aussage zum noch vorhandenen Emissionspotential der organischen Substanz, während sowohl Eluat- als auch Sickerwasserparameter auch die bereits gebildeten bzw. noch vorhandenen Stoffwechsel(zwischen)produkte, die z.B. noch an der Abfallmatrix anhaften, widerspiegeln. Daher kann auch bereits weitgehend stabilisierter organischer Abfallfeststoff noch höhere Gehalte an auslaugbaren Stoffwechselprodukten, die sich in erhöhten CSB-, BSB₅- und NH₄- bzw. NO₃-Werten abbilden, aufweisen. Die Entwicklung dieser Parameter unterliegt vor allem einer Auswaschdynamik und ist daher hauptsächlich von den physikalischen Eigenschaften der Matrix und der Infiltrations- bzw. Auslaugrate abhängig.

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 angewandt:

- Routinemäßige Anwendung als Teil der Vornormenserie S 2027 „Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologische vorbehandelten Abfällen“ bzw. der „Richtlinie für die mechanisch-biologische Behandlung von Abfällen“ zur Prozesskontrolle (Eigen- und Fremdüberwachung) von MBA-Anlagen (ÖNORM VORNORM S 2027-1).
- Die Deponieverordnung (BGBl. II Nr. 39/2008) 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 für die Berechnung des erforderlichen Luftbedarfs im Rahmen von In-Situ Aerobisierungen. Dazu wird von Feststoffproben die Atmungsaktivität über 42 Tage bestimmt. Aus der Summenlinie des Sauerstoffverbrauchs kann unter Zuhilfenahme einer Lineweaver-Burk-Linearisierung der theoretische maximale Sauerstoffbedarf AT_{\max} errechnet werden (Ritzkowski et al, 2002); s. auch Arbeitshilfe „In-situ Verfahren zur Sicherung und Sanierung von Altablagerungen“).

4.3 Fourier Transform Infrarot (FT-IR) Spektroskopie

4.3.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Die Infrarot-Spektroskopie zeigt aufgrund der individuellen chemischen Zusammensetzung einen charakteristischen Fingerprint von komplex zusammengesetzten Materialien.

Die Infrarotspektroskopie beruht auf der Absorption von Infrarotstrahlung durch das untersuchte Material. Die funktionellen Gruppen der Inhaltsstoffe werden durch die Infrarotstrahlung zu Schwingungen angeregt. Der zur Anregung notwendige Energiebetrag wird als Absorptionsbande im Infrarotspektrum sichtbar. Das Infrarotspektrum ist die Aufzeichnung 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 Grundschnwingungen – und das nahe Infrarot ($14.000 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) – der Bereich der Oberton- und Kombinationsschnwingungen – eingesetzt werden.

In dieser Arbeitshilfe wird der Einsatz der Infrarotspektroskopie zur Analyse von Abfallproben im Allgemeinen, bzw. von Material aus Altablagerungen im Speziellen beschrieben. Die Anwendung konzentriert sich auf den mittleren Infrarotbereich, auf die Presslingstechnik mit Kaliumbromid und die ATR-Technik (Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion).

Im Gegensatz zu Reinsubstanzen kommt es bei komplexen Proben zur Überlappung 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 Erfahrung mit dem Einsatz von Infrarotspektroskopie zur Charakterisierung von Abfallproben erfordert.

4.3.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Eine allgemeine Voraussetzung für die Bewertung einer Deponie ist die ausreichende Probenzahl, die nach statistischen Grundsätzen ermittelt werden muss. Die Art der Probenahme spielt eine wesentliche Rolle. Wird bereits auf der Deponie gesiebt und gelangt nur Material < 20 mm zur Analyse, so fehlt in der Regel ein großer Teil der Kunststoffe, Kartonagen, Papier und Textilien. Wird die gesamte Probe verwendet, ist der Einfluss dieser Materialien auf die Spektrencharakteristik zu beachten.

Tabelle 10: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen der FT-IR-Spektroskopie

Einsatzbereich	Auswertemethode	Einsatzrandbedingung
Bewertung des Stabilitätsgrades bzw. des Emissionspotenzials von Ablagerungen von Haus- und hausmüllähnlichen Abfällen	A) Auftreten von Indikatorbanden	<ul style="list-style-type: none"> - typ. Zusammensetzung kommunaler Abfälle erforderlich (hohe Anteile von Kunststoffen können eine höhere Reaktivität vortäuschen) - Erfahrung in der Interpretation von Infrarotspektren erforderlich
	B) Intensitäten von Indikatorbanden (Vermessung der Bandenhöhen) C) Berechnung des Verhältnisses bestimmter Bandenhöhen	<ul style="list-style-type: none"> - Einheitliche Vermessung der Indikatorbanden für alle betrachteten Proben muss gewährleistet sein. - typ. Zusammensetzung kommunaler Abfälle ist erforderlich (hohe Anteile von Kunststoffen können eine höhere Reaktivität vortäuschen)
	D) multivariate computerunterstützte Auswertung	<ul style="list-style-type: none"> - Große Probenanzahl erforderlich
Erfolgskontrolle bei In-Situ Aerobisierung	A) Auftreten von Indikatorbanden; Vergleich der Intensitäten zu Beginn und nach der In-situ-Aerobisierung	
	B) multivariate computerunterstützte Methoden	<ul style="list-style-type: none"> - Große Probenanzahl erforderlich
Identifikation von dominierenden Bestandteilen von Altablagerungen unbekanntem Inhalts (z.B. Baurestmassen, Monodeponien...)	A) Auftreten von Indikatorbanden	<ul style="list-style-type: none"> - Spektren von Referenzmaterialien müssen verfügbar sein - Erfahrung in der Interpretation von Infrarotspektren erforderlich
	B) Vergleich mit Reinsubstanzen oder definierten Abfallkomponenten z.B. mittels Spektrenbibliothek	<ul style="list-style-type: none"> - Spektren von Referenzmaterialien müssen verfügbar sein

4.3.3 Probenvorbereitung und Probenlagerung

Infrarotspektren lassen sich grundsätzlich von Proben in allen Aggregatzuständen aufnehmen. Die Vorgangsweise bei der Anwendung der „Kaliumbromid-Pressling“ Methode wird in der ÖNORM S 2125 („FTIR-Messung von Abfällen“) beschrieben.

Feststoffproben

Proben von Altablagerungsmaterialien, die bei der Trocknung auf 105 °C erhitzt wurden, können ohne Veränderung über einen längeren Zeitraum gelagert werden. Luftgetrocknete reaktive Proben und gefriergetrocknete Sickerwässer und Eluate weisen nach wenigen Monaten Veränderungen auf, die im Spektrum sichtbar werden. Eine Lagerung unter Luftabschluss oder im tiefgekühlten Zustand wird daher empfohlen.

Flüssigproben (Sickerwasser)

Von Flüssigproben kann direkt (bei ausreichender Konzentration der Komponenten) oder nach Gefrier Trocknung das Infrarotspektrum aufgenommen werden. Wird die Probe gefriergetrocknet, ist das Volumen der Flüssigprobe so zu wählen, dass nach Trocknung ausreichend Material für die Messung vorhanden ist. Aus den bisherigen Erfahrungen mit Sickerwasser aus Altablagerungen kann eine Menge von 10 bis 20 ml empfohlen werden. Die gefriergetrocknete Probe wird durch Mörsern homogenisiert. Das so aufbereitete Material wird wie eine Feststoffprobe behandelt, d.h. zu einem Pressling verarbeitet oder mit der ATR-Technik unmittelbar gemessen.

4.3.4 Messung

Generell können Infrarotspektren im Durchstrahlverfahren (Transmissionsmodus) oder mittels Reflexionstechniken, wie z.B. der ATR (Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion) oder der DRS (diffuse Reflexionsspektroskopie) aufgenommen werden.

Messungen im Transmissionsmodus wurden im Rahmen der Untersuchungen des Projektes INTERLAND eingesetzt. Bei weiteren Untersuchungen an Altablagerungen und im Rahmen des Projektes NUTZRAUM wurde die ATR-Technik angewandt. Sie bietet den Vorteil, dass die feingemahlene Probe unmittelbar gemessen wird, was zu einer zusätzlichen Zeitersparnis (Herstellen des Presslings entfällt) führt. Die Charakteristik der Spektren ist hinsichtlich der auftretenden Indikatorbanden ähnlich. Direkt vergleichbar sind die Spektren der unterschiedlichen Messtechniken allerdings nicht. Das heißt, dass computerunterstützte Auswertungen für jede Messtechnik getrennt vorgenommen werden müssen.

4.3.5 Auswertung

Grundsätzliche Anleitungen zur Auswertung der im mittleren Infrarotbereich aufgenommenen Spektren von Abfällen finden sich in der ÖNORM S2125. Im Folgenden sind unterschiedliche Möglichkeiten der Spektrenauswertung von Abfallmaterial bzw. Material aus Altablagerungen beschrieben. Der Schwerpunkt liegt auf der Beurteilung des Belüftungserfolges einer In-situ Aerobisierung.

A) Identifikation von Indikatorbanden

Als Indikatorbanden werden jene Banden bezeichnet, die im Infrarotspektrum von Abfällen deutlich sichtbar auftreten und funktionellen Gruppen zugeordnet werden können. Abhängig von der funktionellen Gruppe und der Konzentration erscheinen die Banden in unterschiedlicher Form und Intensität, deutlich erkennbar oder als Schulter. Die Lage der Maxima (Wellenzahl cm^{-1}) sowie die Gestalt (deutlich, scharf, breit, Schulter) der Bande erlauben die Zuordnung zu einer oder bei Überlappung zu mehreren funktionellen Gruppen, die in diesem Wellenzahlbereich absorbieren (Abbildung 2).

Bei schwachen Banden kann die Lage durch Betrachtung der 2. Ableitung des Absorptionsspektrums präzisiert werden. Grundsätzlich erfolgt die Identifizierung einzelner Banden mithilfe von Literaturangaben, durch Vergleich mit Spektren von Reinsubstanzen oder Spektren von Reinsubstanzen in Kombination mit der zu analysierenden Probe zur Erkennung von Matrixeffekten oder durch Spektren von bekannten Probenbestandteilen (z.B. Papier, Baurestmassen, Kunststoffe etc.). Für Altablagerungen im Speziellen können weiters die bereits gut dokumentierten Indikatorbanden (Tabellen 11 und 12) zur Interpretation herangezogen werden.

Nach visueller Beurteilung der Spektren entsteht eine Ja/Nein Matrix für das Auftreten von Indikatorbanden. Der Vorteil dieser Art der Auswertung liegt in ihrer raschen Durchführung; Erfahrung in der

Interpretation von Infrarotspektren von komplex zusammengesetzten Proben ist allerdings erforderlich. Eine Auflistung möglicher Fragestellungen, die mit dieser Auswertemethode bearbeitet werden kann, findet sich in Tabelle 10.

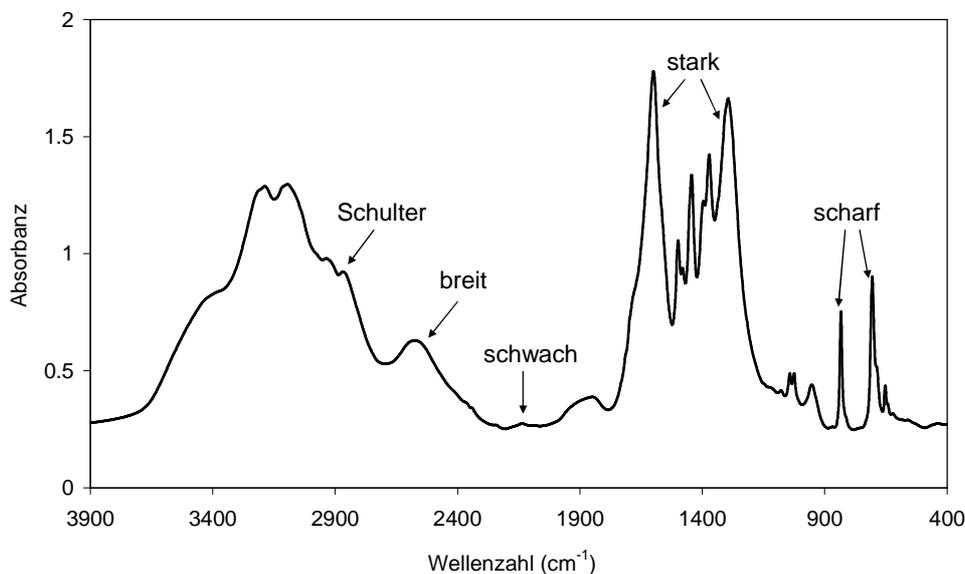


Abbildung 2: Beschreibung der Banden im Infrarotspektrum

Die beiden folgenden Tabellen geben eine Übersicht über relevante Banden in Infrarotspektren, die bei Material aus Altdeponierungen eine Rolle spielen, sowie die jeweiligen funktionellen Gruppen bzw. Verbindungsklassen, welchen diese Banden zugeordnet werden können. Funktionelle Gruppen, die Stoffwechselprodukte repräsentieren, weisen auf Reaktivität hin und verschwinden zum Großteil mit fortschreitendem Abbau der organischen Substanz. Sie sind in der Tabelle „fett“ gekennzeichnet. Ein Maß für die Reaktivität ist die Intensität der Banden organischer Komponenten. Nicht alle Banden organischer Moleküle verschwinden vollständig, sondern zeigen nur eine Abnahme der Bandenhöhe bis zu einem konstanten Niveau, wie zum Beispiel die aliphatische Methylenbande. Diese Entwicklung hängt von dem Verhalten der einzelnen Verbindungen ab. Die aliphatische Methylenbande ist Bestandteil leicht und schwer abbaubarer Substanzen. Die Intensität der Banden, die anorganischen funktionellen Gruppen zugeordnet werden, nimmt aufgrund der relativen Anreicherung anorganischer Komponenten während des biologischen Abbaus zu. Hohe Anteile an Karbonaten weisen auf Baurestmassen hin.

Tabelle 11: Übersicht über die wichtigsten Indikatorbanden und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen organischer Verbindungsklassen, die in Altablagerungen relevant sind

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe bzw. Verbindungsklasse	Hinweis auf:
>3000	N-H; Amide, Amine	reaktives Material, Stoffwechselprodukt
2930-2920	C-H; aliph. Methylengruppe	organische Verbindungen
2960	C-H; aliph. Methylgruppe	organische Verbindungen
2870	C-H; aliph. Methylgruppe	organische Verbindungen
2850	C-H; aliph. Methylengruppe	organische Verbindungen
2570-2550	S-H; Thiolgruppe	reaktives Material, Stoffwechselprodukt
1740-1720	C=O; Aldehyde, Ketone, Carbonsäuren, Ester	reaktives Material, Stoffwechselprodukt
1680-1620	C=O; Carboxylate, Amide	reaktives Material
	C=C; arom. Verbindungen, Alkene	u.U. reaktives Material
1560-1530	N-H; Amide	reaktives Material
1515-1505	aromatische Strukturen; Lignin	schwer abbaubares organisches Material
1430-1425	COO⁻; Carbonsäuren	reaktives Material
1165-1160	C-O-C; Polysaccharide	hohe Gehalte an Zellulose
1320	C-N; Amine	reaktives Material, Stoffwechselprodukt
1260-1240	C-O; Carbonsäuren C-N; Amide	reaktives Material
1080	C-O-C; Polysaccharide	hohe Gehalte an Zellulose

Tabelle 12: Übersicht über die wichtigsten Indikatorbanden und deren Zuordnung zu funktionellen Gruppen anorganischer Verbindungen bzw. Verbindungsklassen, die in Altablagerungen relevant sind

Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe bzw. Verbindungsklasse	Hinweis auf:
3695	SiO-H, Tonminerale	silikatisches Material
3695 + 3650 + 3620	Kaolin	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
1140-1180	S-O; Sulfat	sulfatreiches Material
1080	Si-O-Si; Quarz	silikatisches Material
1030	Si-O; Tonminerale	silikatisches Material
875	C-O; Karbonat	karbonathaltiges Material
798 und 779	Quarz	silikatisches Material
712	C-O; Karbonat	karbonathaltiges Material
610-680	S-O; Sulfat	sulfatreiches Material

B) Intensitäten von Indikatorbanden:

Die Auswertung der Spektren erfolgt auf unterschiedliche Weise. Es kann die Fläche oder die Höhe der Bande mit der im Gerät integrierten Software vermessen werden. Aufgrund der bei komplexen Proben üblicherweise auftretenden Überlappungen von Banden kann eine Integration der Fläche unter einer Bande selten sinnvoll angewandt werden. Für bestimmte Fragestellungen (z.B. Prozessverläufe) liefert jedoch die Bandenhöhe und ihre Veränderung mit fortschreitendem Abbau der organischen Substanz eine aussagekräftige Information. Auch das Verhältnis der Höhen ausgewählter Indikatorbanden zueinander spiegelt den Prozessverlauf wider.

Da es sich bei Ablagerungsmaterial um komplex zusammengesetztes und unter Umständen sehr unterschiedliches Material handelt, muss geprüft werden, ob eine einheitliche Art der Vermessung zur Bestimmung der Intensität im Bandenmaximum für alle zu betrachtenden Proben möglich ist. Diese Prüfung findet erst bei der Vermessung statt. Eine einheitliche Vermessung ist möglich, wenn sich die Basislinie über denselben Wellenzahlbereich erstreckt (siehe Anhang Abbildung 6).

Um Veränderungen in einer Abfallmatrix festzustellen, wie das bei der In-situ Aerobisierung der Fall ist, kann das Verhältnis der Bandenhöhen 2925 cm⁻¹ zu 1630 cm⁻¹ als Kennwert für den Belüftungserfolg herangezogen werden. Vermessen wird bei der maximalen Bandenintensität, die in einem geringen Bereich schwanken kann (siehe Bandenposition in Tabelle 11). Wird organische Substanz abgebaut, so nimmt die aliphatische Methylenbande durch den Abbau organischer Moleküle stärker ab als die Bande bei 1630 cm⁻¹, die neben der C=O Schwingung der Carboxylate auch C=C Schwingungen von Alkenen und Aromaten repräsentiert. Eine Abnahme des Quotienten 2920/ 1630 kann daher als Abbau der organischen Substanz, in diesem Fall als Belüftungserfolg angesehen werden. Dieser Quotient liefert allerdings nur eine Aussage innerhalb eines Prozesses. Unabhängige Einzelproben können damit nicht bewertet werden, da ein Quotient allein ja keine Aussage über die Bandenintensität (sprich Reaktivität) liefert.

Zur Anwendung dieser Auswertemethode ist Erfahrung in der Interpretation von Infrarotspektren von Abfallproben nicht unbedingt erforderlich.

C) Multivariate computerunterstützte Methoden

Der Einsatz multivariater Methoden ermöglicht die Einbeziehung der Information des gesamten Spektrums oder von ausgewählten Wellenzahlbereichen (nicht nur einzelner Banden) zur Interpretation.

Grundsätzlich erlauben multivariate Verfahren eine Klassifizierung nach bestimmten Gesichtspunkten (z. B: Stabilität, Reaktivität) oder eine Parametervorhersage, wenn sich der Parameter im Spektrum abbildet (z. B: der Atmungsaktivität oder Gasspendensumme). Klassifizierung heißt in diesem Fall Zuordnung zu einer definierten Gruppe. Zur Beurteilung des Belüftungserfolges wäre z. B. das Kriterium der Klassifizierung die Stabilität (abnehmende Reaktivität).

Weiters ist durch den Einsatz multivariater statistischer Methoden die Vorhersage von Parametern aus dem Spektrum möglich, sofern sich diese darin abbilden. Der Zahlenwert für den jeweiligen Parameter kann mit Hilfe von Vorhersagemodellen ermittelt werden.

Für die routinemäßige Anwendung der FTIR-Spektroskopie ist die Entwicklung von Modellen eine Voraussetzung, mit deren Hilfe die Auswertung automatisiert werden kann. Aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung von Ablagerungen ist eine große Probenanzahl verschiedener Deponietypen erforderlich, um die Allgemeingültigkeit der Modelle zu gewährleisten.

4.3.6 Qualitätssicherung

Die Qualität der Spektren kann unmittelbar überprüft werden. Details über die Vorgangsweise sind in der ÖNORM S 2125 beschrieben.

4.3.7 Kosten

Tabelle 13: Kosten FT-IR-Spektroskopie

		Preis incl. MWSt. (€)
Probenaufbereitung Feststoffprobe	lufttrocknen, mahlen	~115
Probenaufbereitung Flüssigprobe	gefriertrocknen, mörsern	~30
Analyse	Doppelbestimmung	~50

Exkl. Probenahme und Herstellen der Laborprobe (zerkleinern);

4.3.8 Interpretation

In Tabelle 20 im Anhang wurde eine Einteilung in Stabilitätsklassen aufgrund des Bandenverhältnisses 2925 (2920)/ 1630 vorgenommen. Sie zeigt die prinzipielle Vorgangsweise bei einer Bewertung des Belüftungserfolges am Beispiel eines Deponietyps.

Um eine Altablagerung hinsichtlich ihres Emissionspotenzials bzw. der Reduktion desselben nach erfolgreicher Belüftung zu beurteilen, wird das Spektrum der Feststoffprobe aufgenommen. Der Feststoffprobe kann über die Eigenschaften ihres Infrarotspektrums ein gewisser Stabilitätsgrad zugeordnet werden. Um das Spektrum dahingehend interpretieren zu können, muss in einem ersten Schritt die Reaktivität, die sich im Spektrum aufgrund spezifischer Banden abbildet, mit Referenzanalysen bewertet werden. Grundsätzlich ist anzumerken, dass das Infrarotspektrum die chemische Zusammensetzung des Feststoffes widerspiegelt. Daher kommen nur solche Analysen als Referenz in Frage, die den Feststoff charakterisieren (z.B. TOC, AT₄, GS₂₁). Feststoff-, Eluat- und Sickerwasserparameter sind nicht unmittelbar vergleichbar, da sie in Hinblick auf die organische Substanz unterschiedliche Abbaustadien des Deponiematerials darstellen. Eluat und Sickerwasser enthalten hauptsächlich Substanzen, die bereits aus dem Abbau der organischen Substanz stammen und durch Matrixeffekte noch im Deponiematerial vorhanden sind, während der Feststoff die noch für den Abbau verfügbare Substanz (Potenzial) repräsentiert.

Da diese Einteilung auf den Daten der Untersuchungen vor allem eines Deponietyps beruht, wird für eine allgemeine Anwendung eine weniger detaillierte Gruppeneinteilung empfohlen (z. B. Bandenverhältnis im Feststoff > 0,5 und < 0,5). In Abbildung 3 ist eine mögliche Vorgehensweise bei der Interpretation der Information aus FT-IR-Spektren für die Beurteilung einer Einzelprobe aus Altablagerungen dargestellt.

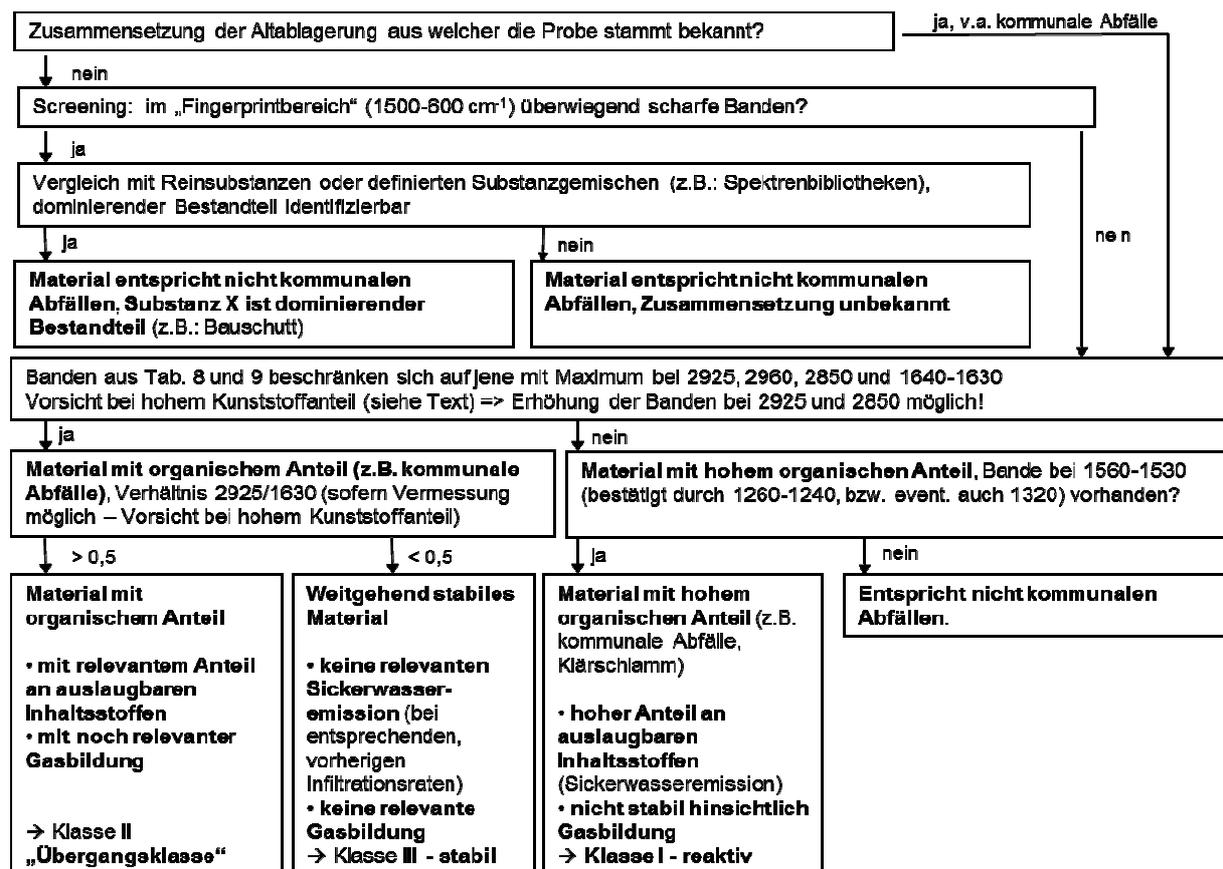


Abbildung 3: Interpretationsschema zur Beurteilung von Einzelproben aus Ablagerungen unbekanntem Inhalts bzw. zur Beurteilung der Stabilität von Ablagerungen von Abfällen mit hohem organischem Anteil. Die Angaben zu Banden beziehen auf die Wellenzahl (cm⁻¹) der Maxima. Die Angaben zu den Klassen beziehen sich auf jene in Tabelle 20 beschriebenen „Stabilitätsklassen“

Anmerkung zur Bewertung des Belüftungserfolges auf der Basis des Infrarotspektrums:

Ein hoher Anteil an Kunststoffen beeinflusst vor allem die aliphatischen Methylenbanden (durch C-H Schwingungen des Kunststoffes). Ob die Probe größere Mengen an Kunststoff enthält, hängt von der Art der Probenahme ab (Aufbereiten der Gesamtprobe oder Absieben < 20 mm vor Ort).

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. Altablagerungen, 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)
- Kontrolle des Kompostierprozesses und Qualitätskontrolle von Kompostendprodukten (z.B. Smidt et al., 2002)
- Abbau von Klärschlämmen durch anaerobe und aerobe Stabilisierung (Smidt und Parravicini, 2009)
- Prozesskontrolle der mechanisch-biologischen Restmüllbehandlung und Kontrolle des deponiefähigen MBA-Materials (z.B. Böhm et al. 2010)
- Erfolgskontrolle In-Situ Aerobisierung von Altablagerungen (Tesar et al., 2007)

In ÖNORM S2125 („FTIR-Messung von Abfällen“) sind die Probenaufbereitung, Aufnahme der Spektren bereits standardisiert beschrieben sowie Vorschläge zur Auswertung der Spektren gegeben.

Im Anhang zu dieser Arbeitshilfe ist unter Kapitel 7.5 eine Vorgangsweise beim Einsatz der Infrarotspektroskopie zur Erfolgskontrolle der In-Situ-Aerobisierung von Altablagerungen kommunaler Abfälle näher beschrieben.

4.4 Vergleich von Parametern zur Charakterisierung der organischen Substanz in Ablagerungen (Feststoff)

Tabelle 14: Vergleich von Parametern zur Beschreibung der organischen Substanz in Ablagerungen, +...geeignet, -...ungeeignet, 0... kein Einfluss

Parameter	Kosten (~ €)	Durchführung					Informationsgehalt		Eignung zur Prozesskontrolle bei der In-Situ Aerobisierung
		Aufbereitung der Laborprobe < 20 mm (Dauer)	Messung (Dauer)	Prüfmenge	Probenlagerung	Eigenschaften des Materials, die die Messung beeinträchtigen können	Stabilitätsgrad bzw. Emissionspotenzial	Identifikation von Abfallfraktionen (Bauschutt, Hausmüll, etc.)	
FT-IR Spektroskopie	135 / 50	Lufttrocknen, oder Trocknen bei 105 °C bis zur Gewichtskonstanz (ca. 2-5 Tage), Mahlen	5 min.	2-20 g TM	abhängig vom Material	0	+	+	+
TOC, Glühverlust	135 / 85	Trocknen bei 105 °C, Mahlen (3 Tage)	1 Tag	2-20 g TM	Raumtemperatur	0	-	-	+/- prinzipiell geeignet der absolute C-Austrag lässt sich einfacher aus den C-Frachten der Abluft ermitteln (online - Messung des abgesaugten Gases)
Atmungsaktivität	20 / 110	keine	4-7 Tage	100 g FM	-20°C Frischmaterial	toxische Substanzen oder Stoffwechselprodukte, die die aerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+	-	+
Gaspendensumme	20 / min 550	keine	mind. 21 Tage abhängig von Stabilitätsgrad, Versauerungspotenzial	5 kg FM	-20°C Frischmaterial	toxische Substanzen oder Stoffwechselprodukte, die die anaerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+	-	+
CSB	20 / 45	Elution (3 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	-	+
DOC	20 / 80	Elution (3 Tage)	0,5 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	-	+

BSB	20 / 70	Elution (3 Tage)	5 Tage	1 kg FM	-20°C Frisch- material oder Eluat	toxische Substanzen, die die aerobe mikrobielle Aktivität hemmen	+/- zum Monito- ring von Prozessen geeignet, zur Beurteilung der Stabilität einer Einzel- probe nur bedingt geeignet	-	+
NH₄-N, NO₃-N	20 / 50	Elution (3 Tage)	0,5 Tage	1 kg FM	-20°C Frisch- material oder Eluat	0	-	-	+/- Hinweis auf Milieubedin- gungen zur Bestimmung der Stabilität des Feststoffes nicht geeignet

5 ISOTOPENMETHODEN

5.1 Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ im Sickerwasser von Altablagerungen

5.1.1 Allgemeine Grundlagen / Verfahrensbeschreibung

Die Isotopenverhältnisse $\delta^{13}\text{C}$ (Verhältnis der Kohlenstoffisotope ^{13}C zu ^{12}C), $\delta^2\text{H}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) und $\delta^{18}\text{O}$ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) im Sickerwasser werden von den Prozessen im Deponiekörper beeinflusst und lassen daher Rückschlüsse auf die Stabilität des Abfallmaterials bzw. auf die Milieubedingungen im Deponiekörper zu. Da nach derzeitigem Kenntnisstand die Isotopenverhältnisse von $\delta^2\text{H}$ ($^2\text{H}/^1\text{H}$) und $\delta^{18}\text{O}$ ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) vor allem die Milieubedingungen im Abfallkörper charakterisieren, das Isotopenverhältnis $\delta^{13}\text{C}$ aber zusätzlich die Stabilität des Abfallmaterials beschreibt, wird diese Methode in weiterer Folge als diesbezüglich am besten geeignete Monitoringmaßnahme beschrieben.

Das Verhältnis der beiden stabilen Kohlenstoffisotope ^{13}C und ^{12}C ($\delta^{13}\text{C}$) wird durch natürlich ablaufende Fraktionsprozesse in verschiedenen Umweltkompartimenten stark beeinflusst ($> +20\text{‰}$ und $< -80\text{‰}$). Auch das Isotopenverhältnis des Kohlenstoffatoms im CO_2 , welches bei Abbauprozessen im Deponiekörper gebildet wird, erfährt starke Fraktionierungsvorgänge, die einerseits durch die im Abfallkörper herrschenden Bedingungen (aerob, anaerob, Methanbildung) und andererseits durch den Stabilitätsgrad (Reaktivität) des organischen Materials beeinflusst werden. Das Hydrogenkarbonat im Sickerwasser, welches zur Isotopenanalyse gefällt wird, steht wiederum im Gleichgewicht mit dem im Sickerwasser gelösten CO_2 .

Bei aeroben Abbauprozessen bleibt das Isotopenverhältnis des pflanzlichen, organischen Ausgangsmaterials (durchschnittlich -20‰ bis -25‰ ; C4-Pflanzen wie z.B. Mais: -12‰ ; Produkte auf Erdölbasis weisen ebenso ähnliche $\delta^{13}\text{C}$ -Werte auf) erhalten (Hoefs, 1997). Unter Bedingungen der Methanogenese im Deponiekörper hingegen erfolgt eine starke Fraktionierung der C-Atome, wobei isotopisch leichter Kohlenstoff in Methan und isotopisch schwere C-Atome im CO_2 eingebaut werden. Das daraus resultierende Isotopenverhältnis von $\delta^{13}\text{C}$ im Sickerwasser aus einem Deponiekörper, der sich in der stabilen Methanphase befindet, liegt dadurch zwischen $+5$ und $+12\text{‰}$ (Arneht und Hoefs, 1988). Die Überlagerung des natürlichen $\delta^{13}\text{C}$ -Signals des gelösten anorganischen Kohlenstoffes ($\delta^{13}\text{C}$ -DIC: dissolved inorganic carbon) im Bodenwasser und im Grundwasser, das normalerweise auf dem Gleichgewicht zwischen atmosphärischem CO_2 , Boden- CO_2 und anorganisch gebildeten Hydrogenkarbonat beruht ($\delta^{13}\text{C}$ ca. -8 bis -13‰), findet nur statt, wenn CO_2 bei Abbauprozessen von organischem Material in höherem Maße gebildet wird. Dies bedeutet, dass $\delta^{13}\text{C}$ nicht nur die Bedingungen im Hinblick auf die Gaszusammensetzung bzw. dem Milieu im Abfallkörper widerspiegelt, sondern auch einen Parameter darstellt, der die Reaktivität der organischen Substanz beschreibt. In Abbildung 4 ist der theoretische Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ -DIC Isotopenverhältnisses dargestellt. Die Geschwindigkeit in der die jeweilige Phase erreicht wird, ist abhängig von den Abbaubedingungen im Deponiekörper.

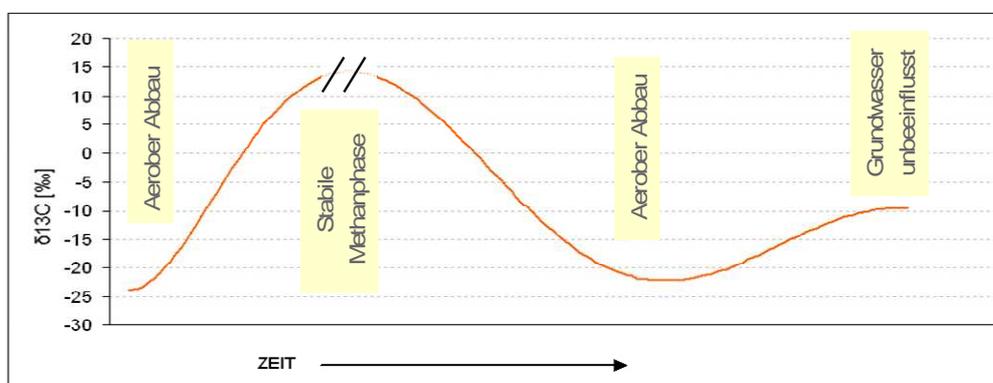


Abbildung 4: Theoretischer Verlauf des $\delta^{13}\text{C}$ -DIC Isotopenverhältnisses in einem Deponiesickerwasser (Zeitachse ist nicht maßstabsgetreu)

5.1.2 Einsatzbereiche & Einsatzrandbedingungen

Tabelle 15: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen des Parameters $\delta^{13}\text{C-DIC}$

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung der Milieubedingungen und des Stabilitätsgrades von Altablagerungen und Deponien (Hausmüll)	- Nur für organische Abfälle - Vorhandensein einer Sickerwassersammlung - Längerfristiges Monitoring ist meist notwendig
Erfolgskontrolle von Sanierungsverfahren (In-Situ Aerobisierung)	- s.o.

5.1.3 Probenlagerung und Probenvorbereitung

Das Hydrogenkarbonat der Sickerwasserproben ist unmittelbar (< 1 Tag) nach der Beprobung mit BaCl_2 zu fällen. Anderenfalls sind die Sickerwasserproben tiefzufrieren. Das gefällte Karbonat kann bis zur Durchführung der Isotopenmessung längere Zeit (mehrere Wochen) gelagert werden.

5.1.4 Messung

Die Messung von $\delta^{13}\text{C}$ des gefällten Karbonates erfolgt mit Hilfe eines Isotopenmassenspektrometers nach trockener Verbrennung.

5.1.5 Auswertung

Der zeitliche Verlauf von $\delta^{13}\text{C}$ im Sickerwasser ist darzustellen. Bei reaktiven Materialien (sowohl unter aeroben als auch unter anaeroben Bedingungen) sind auch Einzelwerte aussagekräftig. Beurteilung der Messergebnisse: siehe Kapitel „Interpretation“.

Angabe des Ergebnisses: Isotopenverhältnisse werden üblicherweise in ‰ bezogen auf einen definierten Standard angegeben.

5.1.6 Qualitätssicherung

Es ist vor allem auf Repräsentativität bei der Probenahme des Sickerwassers zu achten. Da die Fällung üblicherweise aus einer größeren Flüssigkeitsmenge erfolgt und das Hydrogenkarbonat in gelöster Form vorliegt ist im Zuge dieses Probenvorbereitungsschrittes mit keiner hohen Variabilität zu rechnen. Die Bestimmung des Isotopenverhältnisses wird grundsätzlich 3-fach durchgeführt, um etwaige Ausreißer zu erkennen. Bei der Analytik ist stets ein Standard mitzumessen, auf den das ermittelte Isotopenverhältnis bezogen wird. Zusätzlich sind interne Standards mitzumessen, die definierte Qualitätskriterien einhalten müssen. Die Messunsicherheit beträgt üblicherweise < 0.3 ‰.

5.1.7 Kosten

Tabelle 16: Kosten $\delta^{13}\text{C-DIC}$ -Analytik für eine Probe

Methode	Preis (€)
Analyse (inkl. Karbonatfällung)*	Fällung einfach, Bestimmung des Isotopenverhältnisses 3-fach ~120

*Exkl. Probenahme

5.1.8 Interpretation

Da ein Einzelwert von $\delta^{13}\text{C-DIC}$ möglicherweise nicht aussagekräftig ist (vor allem im Bereich des natürlichen Hintergrundes zwischen -8‰ und -13‰ – diese Werte könnten sich auch kurzzeitig z.B. im Zuge einer Aerobisierung beim Übergang zwischen der anaeroben Phase und der aeroben Phase einstellen) wird es in vielen Fällen, vor allem bei einem Monitoring im Zuge einer In-situ Belüftung notwendig sein, den Verlauf von $\delta^{13}\text{C-DIC}$ über einen längeren Zeitraum im Sickerwasser zu verfolgen. Eine eindeutige Interpretation ist erst daraus erkennbar. So würde z.B. ein Erreichen der $\delta^{13}\text{C}$ -Werte bei einer fortschreitenden Belüftung von $< -18\text{‰}$ bedeuten, dass noch mit einer höheren Reaktivität des Abfallkörpers zu rechnen ist. Bei Beendigung der Belüftung im gegebenen Zustand ist damit zu rechnen, dass sich in Folge wiederum anaerobe Prozessbedingungen einstellen werden.

Die Interpretation der Messergebnisse kann nach Tabelle 17 erfolgen, wobei die Grenzen nicht als „scharf“ zu betrachten sind.

Tabelle 17: Interpretation der $\delta^{13}\text{C-DIC}$ – Isotopenverhältnisse im Sickerwasser von Altablagerungen, der Übergang zwischen den einzelnen Wertebereichen ist als fließend zu betrachten

$\delta^{13}\text{C}$ -Werte in ‰ (von – bis)	Interpretation
0 - +12	Material reaktiv, anaerobes Milieu
-8 - 0	Material geringer reaktiv, anaerobes Milieu *
-13 - -8	Natürlicher Hintergrund, mikrobiologische Abbauvorgänge beeinflussen das natürliche Isotopenverhältnis nicht erkennbar *
-18 - -13	Material geringer reaktiv, aerobes Milieu *
< -18	Material reaktiv, aerobes Milieu

*) Diese Wertebereiche können sich kurz- bis mittelfristig auch bei einem Übergang von der anaeroben Phase zur aeroben Phase ergeben z.B. bei Durchführung einer Aerobisierung – in diesem Fall ist nur der längerfristige Verlauf der $\delta^{13}\text{C}$ – Werte aussagekräftig

5.1.9 Entwicklungsstand, Beispiele für erfolgreichen Einsatz

Die Mechanismen der $\delta^{13}\text{C-DIC}$ – Entwicklung im Sickerwasser von Altablagerungen wurden im Forschungsprojekt „Nutzraum“ an Hand von Labor- (Säulenversuche, Deponiesimulationsreaktoren) und Lysimeteruntersuchungen aufgezeigt. Ebenso wurde im Zuge der In-situ-Aerobisierung einer Altablagerung mit eher geringer Reaktivität die Einsetzbarkeit dieser Monitoringmethode gezeigt. Allerdings ist zum Zeitpunkt der Erstellung dieser Arbeitshilfe die Aerobisierung dieser Altablagerung noch nicht abgeschlossen. Ebenso ist es notwendig die Anwendbarkeit dieser Methode in der Praxis an Ablagerungen mit höher reaktiven Abfallkörpern zu verifizieren.

5.2 Emissionskontrolle mit Tritium

5.2.1 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 Atom-bombentests 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.

5.2.2 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.

5.2.3 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 Proben-transport 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. Ist eine geringe spezifische Tritiumaktivitätskonzentration zu erwarten, 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.

5.2.4 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 $0,11919 \text{ Bq kg}^{-1}$.

5.2.5 Auswertung

Siehe Kapitel 5.2.8.

5.2.6 Qualitätssicherung

Es ist vor allem auf die Repräsentativität bei der Probenahme (Deponiesickerwasser und Grundwasserproben) zu achten. Ebenso ist eine mögliche zeitliche Variabilität durch wiederholte Probenahmen zu berücksichtigen. Bei der Analyse ist stets ein Laborstandard zur Qualitätskontrolle mit zu analysieren. Die Messunsicherheit beträgt üblicherweise < 5 % des Messwertes.

5.2.7 Kosten

Folgende Kosten sind zu berücksichtigen:

- Mehrmalige Probenahme von Sickerwasser aus der Deponie sowie im Grundwasserstrom ober- und unterhalb 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.

Analytikskosten pro Probe (exklusive Probenahme):

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

5.2.8 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.

5.2.9 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, konnte gezeigt werden, dass keine Emission von Sickerwasser aus der Deponie in das Grundwasser erfolgt.

6 ONLINE-Monitoring

6.1 Allgemeine Grundlagen

Das Online-Monitoring dient zur permanenten Kontrolle von In-Situ-Aerobisierungsmaßnahmen in Rahmen einer Deponiesanierung. Im Allgemeinen wird darunter die automatisierte Messung der Gaszusammensetzung im Deponiekörper in zeitlich engen Intervallen verstanden. Anhand dieser Daten lassen sich Rückschlüsse auf den Grad der Aerobisierung ziehen, wodurch hauptsächlich eine optimale Prozeßführung gewährleistet wird, aber auch weiterführende Beurteilungen ermöglicht werden, wie z.B. die biologischen Aktivität im Zuge von In-Situ-Respirationstests.

Die Grundvoraussetzung, dass das Online-Monitoring diese Funktionen auch hinreichend erfüllen kann, bildet dabei die richtige Positionierung der Entnahmestellen (Monitoringpegel) im Deponiekörper, aus denen das zu analysierende Deponiegas gewonnen wird.

Die Aerobisierung einer Deponie wird meistens, im Sinne der Emissionsbegrenzung, gänzlich bzw. zum größeren Anteil in Form einer Absaugung des Deponiegases durch mehrere Entlüftungsbrunnen realisiert, wobei die Reinigung des geförderten Deponiegases dann direkt über nachgeschaltete Biofilter erfolgt. Üblicherweise ist das Online-Monitoring in solchen Systemen lediglich als Rohgasmessung der gesammelten Entlüftungsstränge kurz vor dem Biofilter implementiert. Allerdings stellen derart erhobene Messdaten nur unvollständige Summenparameter über große Deponiebereiche dar und können somit zu Fehleinschätzungen führen. So ist das Abfallmaterial einer Deponie höchst heterogen zusammengesetzt. Häufig sind Bereiche oder sogar ganze Schichten von sehr dichtem Material sowie Stauhorizonte des Sickerwassers anzutreffen. Da in solchen Bereichen der Strömungswiderstand sehr hoch werden kann, gelingt es dort nur schwer bis gar nicht Frischluft konvektiv zuzuführen. Die eingebrachte Luft folgt dann dem Weg des kleinsten Widerstands, also durch lockeres Material oder entlang bevorzugter Wegigkeiten, wobei der enthaltene Sauerstoff aufgrund des Überangebots in jenen Bereichen bei zunehmenden Strömungsgeschwindigkeiten nur noch teilweise veratmet wird. Als Folge kann hierdurch die Effizienz, also die Vollständigkeit einer Aerobisierung maßgeblich herabgesetzt werden. Ganze Bereiche dichteren Materials im Deponiekörper bleiben anaerob. Falls die Aerobisierung zudem bei höheren Volumenströmen betrieben wird, werden Methanemissionen aus den dichteren Bereichen - welche ansonsten einen guten Indikator für anaerobe Zustände darstellen - aufgrund des Verdünnungseffekts maskiert. Ein Online-Monitoring allein aus dem abgesaugten Deponiegas würde somit trotz guter Sauerstoff- und niedrigen Methankonzentrationen ein trügerisches Bild vermitteln.

Um den realen Aerobisierungszustand der Deponie feststellen zu können, empfiehlt es sich daher von den Be- bzw. Entlüftungssystem unabhängige Monitoringpegel in unterschiedlichen Tiefen bzw. Horizonten sowie in variierenden Abständen zu den Be- bzw. Entlüftungsbrunnen zu installieren. Im Folgenden soll die Konzipierung und Einsatzweise eines derartigen Online-Monitoring näher beschrieben werden.

6.2 Technische Einrichtungen

Die technischen Einrichtungen für das Online-Monitoring umfassen die Monitoringpegel sowie Meß- und Regeltechnik zur automatisierten Probenahme und Messung des Deponiegases.

6.2.1 Monitoringpegel

Die Monitoringpegel dienen als Probenahmestelle für die Entnahme des zu analysierenden Deponiegases. Aus Kostengründen ist es empfehlenswert die Monitoringpegel in Multilevelbauweise auszuführen. Die Positionierung und fachgemäße Ausbau der Monitoringpegel ist dabei von größter Wichtigkeit für das gesamte spätere Online-Monitoring.

Positionierung:

Die Positionierung der Monitoringpegel orientiert sich in erster Linie an der Lage der Be- bzw. Entlüftungsbrunnen der Aerobisierungsmaßnahme auf der Deponieoberfläche. Bestenfalls werden Monitoringpegel möglichst in den Überlappungsbereichen der von Be- bzw. Entlüftungsbrunnen platziert, also dort, wo sich die Wirkungsradien dieser Brunnen überschneiden. Sie bilden die äußersten Ränder der Aerobisierung, welche rein im Bezug auf die jeweiligen Entfernung betrachtet, naturgemäß am schlechtesten aerobisiert werden. Somit kann hier kontrolliert werden, ob die Aerobisierung hinreichende Reichweiten erzielen kann. Dabei muss jedoch nicht jeder Überlappungsbereich mit einem

Monitoringpegel ausgestattet werden. Als grober Anhalt gilt eine ungefähre Anzahl von einem Multilevel-Monitoringpegel pro 10.000 bis 15.000 m² Deponieoberfläche in repräsentativer Verteilung als ausreichend.

Pegelausbau:

Wie bereits erwähnt sollten die Monitoringpegel in Multilevelbauweise ausgeführt werden. Hierbei besteht jeder Monitoringpegel aus 2 bis 3 Gassonden, welche jeweils in unterschiedlichen Tiefen im Deponiekörper platziert sind. Demzufolge ist für jeden Pegel eine Rotationskernbohrung mit einem Bohrdurchmesser von mindestens 220 mm durchzuführen. Die Rotationskernbohrung muß dabei jedenfalls mit Schutzverrohrung erfolgen, da anderenfalls die Stabilität des Bohrlochs im heterogenen Abfallmaterial für den nachfolgenden Ausbau nicht gewährleistet bleibt.

Nach Maßgabe der im Bohrkern angetroffenen Materialhorizonte werden dann die Tiefenstufen für den Einbau der einzelnen Gassonden ausgewählt. Auch hierbei ist auf eine repräsentative Verteilung der Sonden in jeweils lockeren und dichten Materialbereichen sowie der Deponietiefe zum Zwecke einer vollständigeren Abbildung der Verhältnisse im Untergrund zu empfehlen.

Die Gassonde sollte ein geringes Eigenvolumen besitzen und gegenüber den harscheren Milieubedingung im Deponiekörper nicht korrosionsanfällig sein, weshalb sich hierfür Edelstahl- oder HD-PE-Rohre mit einem Durchmesser von 1/2 bis 3/4" anbieten. Die Länge der Schlitzung der Gassonden (ca. 0,1 m am unteren Ende) sowie die Verkiesung des Ringraums um die Gassonden (0,3 bis maximal 0,5 m) sollten möglichst klein gehalten werden, in Abhängigkeit der vorgefundenen Horizontmächtigkeiten. Um Kurzschlüsse zwischen den einzelnen Gassonden eines Multilevel-Monitoringpegels aufgrund der Kernbohrung zu verhindern, sind die Ringräume des Bohrlochs zwischen den Gassonden mit formstabilen geotechnischen Verfüllmaterial aufzufüllen.

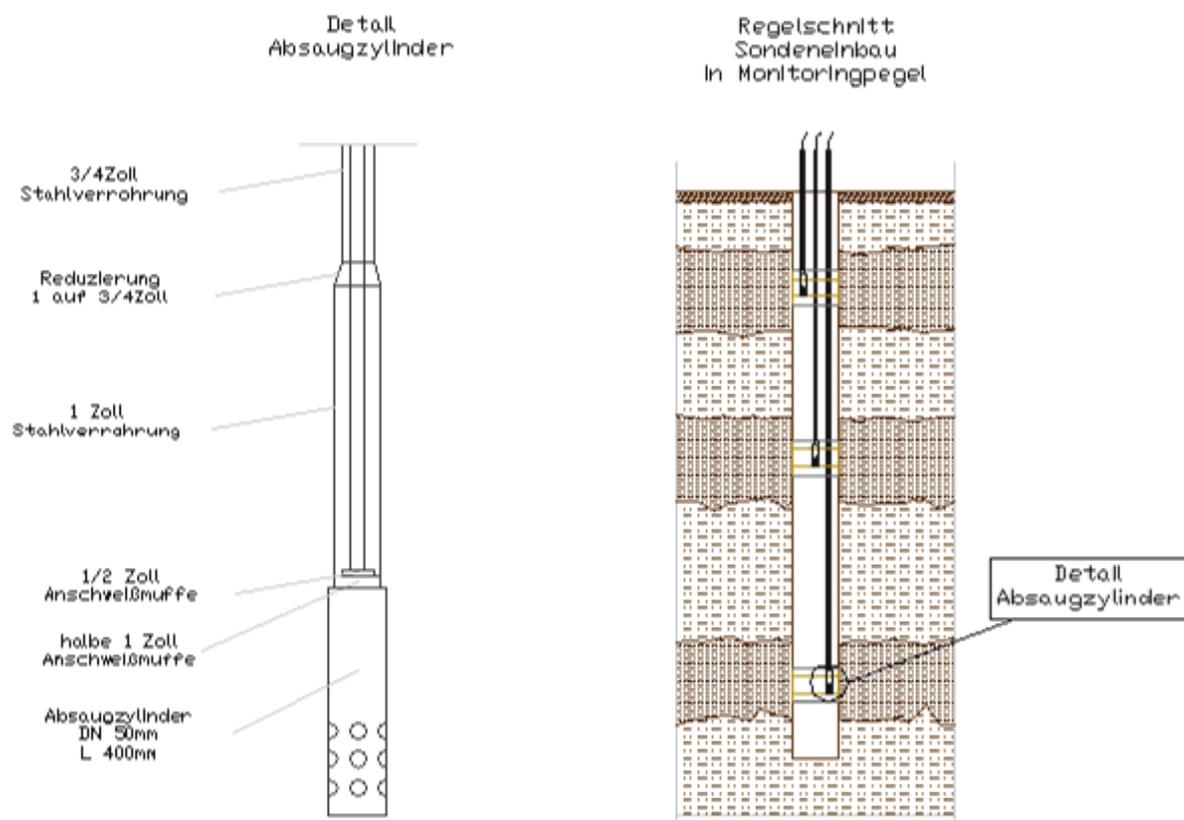


Abbildung 5: Detail Absaugzylinder (Gassonde) und Regelschnitt Sondeneinbau (Zeichnung: Mario Brandstätter)

Sampling- und Messtechnik

Die eigentliche Messung des Deponiegases sollte bestenfalls in einer eigenen Messeinheit stattfinden. Diese Messeinheit besteht im einfachsten Fall aus einer Messstrecke über die mittels einer kleinen Saugpumpe das Deponiegas geführt wird und einer vorgelagerten Ventilschaltung die die jeweiligen Messsonden zur Messung freischalten sowie einen Datenlogger zur Aufzeichnung der Signale. Idealerweise ist die gesamte Messeinheit in einen kleinen Container untergebracht, welcher auf der Deponie möglichst zentral zwischen den Messpegeln aufgestellt sein sollte, um die Weglängen zu den Messpegeln gering zu halten. Das Deponiegas wird mittels PE-Schläuche geringen Durchmessers

(ca. 8 bis 10 mm) von den Messpegeln zur Messeinheit geleitet. Dabei sollte eine regelmäßige Druckspülung aller Schlauchleitungen mit eingeplant werden, um Kondenswasseransammlungen im den Schläuchen und somit etwaige Verstopfungen zu verhindern.

Die Sensorik der Messstrecke kann den spezifischen Anforderungen angepasst werden, sollte jedoch zumindest mit den Sensoren zur Sauerstoff-, Kohlendioxid- und Methanmessung ausgestattet sein.

6.3 Verfahrensbeschreibung

6.3.1 Messungen

Die Messungen bestenfalls aller bzw. speziell ausgewählter Messsonden erfolgt in nahtloser Sequenz nacheinander für jede Sonde separat. Dabei sollte die Probenahmezeit, d.h. der Zeitraum während die Pumpe das Deponiegas aus einem Messpegel fördert, so angepasst werden, dass das Gesamtvolumen von Messpegel und Schlauchstrecke in etwa dreimal ausgetauscht wird. Beispielweise würde sich bei einer Förderleistung der Pumpe von 10 l/min, einer Sondentiefe von 10 m (Sondenrohr 3/4") und einer Schlauchlänge von 60 m ein Gesamtvolumen von ca. 7,6 l ergeben, wodurch die Probenahmezeit in diesem Fall mindestens 2:30 min betragen sollte. Die jeweiligen Messwert werden dann stets am Ende der Probenahmezeit geloggt.

Aufgrund strömungsdynamischer Vermischungsprozesse während der Aerobisierung kann die Zusammensetzung des Deponiegases an den einzelnen Messsonden kurzfristig stark variieren. Daher lässt sich eine Einschätzung des wahrheitsgemäßen Konzentrationsverlaufs aller Gase in diesem Fall einzig durch zeitlich sehr enge Messintervalle gewinnen. Dies ist insbesondere wichtig bei gestörtem bzw. fehlerhaftem Aerobisierungsbetrieb oder nach längeren Stillständen der Aerobisierung, also wenn das Deponiegas sich in einem anaeroben Zustand befindet und nach Wiederaufnahmen der Aerobisierung der Gasaustausch nur langsam voranschreitet. Empfohlen wird daher ein Messintervall von höchstens 2 Stunden für jede Sonde.

6.3.2 Auswertung

Die Auswertung der Messdaten richtet sich nach der zugrundeliegenden Fragestellung. So kann eine räumliche Abschätzung der durch die Aerobisierung erzielten Reichweiten durch die Darstellung der Messergebnisse aller Sonden zusammen in Abhängigkeit zur Deponietiefe und zur Entfernung zu den nächstgelegenen Belüftungs- und Absaugbrunnen getroffen werden.

Hingegen gibt der aus allen Messwerten kalkulierte Mittelwert in Verbindung mit seinem Standardfehler (Standardabweichung des Mittelwerts) einen Hinweis auf die Homogenität der Aerobisierung. Hierbei führen große Konzentrationsunterschiede infolge von schlechter aerobisiertem Material- bzw. Deponiebereichen zu dementsprechend höheren Standardfehlern. Als Richtwert für eine ausreichend homogene Aerobisierung gelten in etwa Standardfehler von nicht mehr als 20 % des jeweiligen Mittelwerts.

Darüber hinaus liefert der Verlauf der einzelnen Messsonden gewisse Informationen über den Zustand spezieller Materialbereiche von besonderem Interesse bzw. können Problematiken wie z.B. Stauwasserbildungen angezeigt werden.

6.4 Einsatzbereiche und Einsatzrandbereiche (ERB)

Massive Einschränkungen erfährt das Online-Monitoring durch zu hohe Stauwässer im Bereich der Deponiebasis und möglicherweise eingeschlossene Sicker- bzw. Schichtwässer, welche sich in unregelmäßiger Verteilung im gesamten Deponiekörper ansammeln können. Hierfür sollte eine technische Möglichkeit zur bedarfsgerechten Freipumpung der betroffenen Sonden in der Anlageplanung mit einbezogen sein. Des Weiteren ist eine Grundwasserhaltung im Falle häufig auftretender Stauwässer nicht nur für das ungestörte Deponiegasmonitoring sondern auch für eine dauerhaft erfolgreiche Aerobisierung zwingend erforderlich.

Tabelle 18: Einsatzbereiche und Einsatzrandbedingungen Online-Monitoring

Einsatzbereich	Einsatzrandbedingungen
Bewertung der Aerobisierung:	
- Homogenität	abhängig von der Anzahl und Verteilung der Meßsonden; mind. 1 Meßpegel á 3 Sonden pro 10.000 bis 15.000 m ²
- Reichweite	abhängig von den Abständen zu den Be- und Entlüftungsbrunnen, bestenfalls gestaffelt anlegen
- in speziellen Materialbereichen	abhängig von genauer Platzierung der Meßsonden in bestimmten Materialbereichen
Prozesskontrolle:	
- permanente Erfolgskontrolle	abhängig von Meßintervallen, zeitlich dichte Messungen empfohlen
- Fehleralarmierung	abhängig von Datenverarbeitung, Aktualisierung und Kontrolle
Biologische Aktivität:	
- in-situ Respirationstest	abhängig von funktionsfähiger Oberflächenabdeckung um atmosphärische Beeinflussungen auszuschließen

6.5 Qualitätssicherung

Da die Sensorik der Messeinheit mit der Zeit gewissen Drifts unterliegen kann, ist es hinsichtlich der Richtigkeit und Genauigkeit der Messergebnisse erforderlich alle Sensoren in regelmäßigen Abständen zu überprüfen und ggf. nachjustieren. Für eine permanente Überwachung empfiehlt daher einen Frischluftabgleich in jede Messsequenz zu integrieren. Hierbei wird einmal pro Messsequenz Außenluft gemessen, wodurch das Sauerstoffmaximum von 21% und im gewissen Maße eine Nullpunktmessung für Methan und Kohlendioxid überprüft werden kann. Beobachtete Unregelmäßigkeiten indizieren dann ggf. den Zeitpunkt für eine Nachjustierung der Sensoren. Diese wird idealerweise mit Prüfgas durchgeführt. Regeltechnisch in der Messeinheit mit eingebunden oder händisch appliziert, wird hierfür die Messstrecke mit Prüfgas geflutet und die Bereichsgrenzen der Sensoren entsprechenden Prüfgasmischung softwaretechnisch korrigiert. Als eine gut geeignete Prüfgasmischung hat ein Mischungsverhältnis von 15% Methan, 20% Kohlendioxid, 5% Sauerstoff und 60% Stickstoff erwiesen.

6.6 Kosten

Monitoringpegel:

Für Bohrung und Ausbau eines etwa 10m tiefen, mit drei Messsonden ausgestatteten Monitoringpegels sind in etwa 4000 € zu veranschlagen.

Messeinheit:

In Abhängigkeit der gewünschten Ausstattung und des Automatisierungsgrads sind für die Konzeptionierung und Fertigung der Messeinheit insgesamt mit Kosten von ca. 15.000 - 40.000 € zu rechnen.

Betrieb:

Aufgrund von stets vorzunehmenden Wartungsarbeiten und des anfallenden Energieverbrauchs ergeben sich für den Betrieb eines Online-Monitorings etwa monatliche Fixkosten von 500 -1.000 €.

7 ANHANG

7.1 Probenahme

7.1.1 Feststoff

Gewinnung der Einzelprobe

Feststoffproben aus Altablagerungen können durch Schürfe oder Bohrungen entnommen werden (vergleiche ÖNORM S 2091). Dabei sollte darauf geachtet werden, dass das entnommene Material entsprechend der sensorischen Ansprache nach gleichartigen, als homogen zu bezeichnenden Feststoffeinheiten in Haufen ausgebreitet wird. Unmittelbar nach dem Ausbreiten ist die Materialbeschaffenheit der jeweiligen Entnahmestelle durch Fotos zu dokumentieren. Zusätzlich sollte eine sensorische Beurteilung dokumentiert werden, insbesondere Geruch, Farbe, Abfallart (sofern erkennbar). Die jeweilige Einzelprobe sollte unmittelbar nach Erreichen der Endtiefe aus einem oder mehreren (aus einer homogenen Feststoffeinheit stammenden) Haufen gewonnen werden.

In der Praxis passiert es häufig, dass bei der Beprobung von Altablagerungen bevorzugt der feinere Anteil des Abfallmaterials entnommen wird. Eine übliche Vorgehensweise ist z. B. das Absieben des entnommenen Materials auf < 50 mm (gemäß ÖNORM S 2091) bzw. < 20 mm, um daraus die Laborprobe herzustellen. Dabei ist das gesamte entnommene Material, sowie die Grobfraction (> 50 bzw. > 20 mm) qualitativ zu beschreiben und anteilmäßig abzuschätzen.

Generell ist anzumerken, dass auch Teile der Grobfraction, z.B. große Abfallteile mit rauer Oberfläche wie Textilien, Kunststoff- und Teppichteile, erhebliche Mengen an gelöster organischer Substanz bzw. Feinteilen aufnehmen können und ein Absieben dieser Fraction daher auch zu Veränderungen in der Zusammensetzung der zu untersuchenden Proben führen kann, und die entnommene, abgesiebte Probe die Zusammensetzung der Deponie dann nicht mehr repräsentativ widerspiegelt. Dies gilt prinzipiell für alle untersuchten Feststoff- und Eluatparameter sowie für die FTIR-Spektren.

Die erforderliche Probenanzahl richtet sich nach der Heterogenität der Deponie und der zu bestimmenden Parameter (Konzentrationsbereiche). Die Probenmenge orientiert sich an der Partikelgröße der Abfälle in der Ablagerung (siehe ÖNORM EN 14899 bzw. ÖNORM S 2091) und dem zu untersuchenden Parameterumfang. Als Richtwert (um z.B. den Parameterumfang aus Tabelle 14 abzudecken) kann eine Mindestmenge von 20 kg Material pro Einzelprobe angegeben werden, wenn vor Ort auf < 20 mm abgesiebt wurde.

Herstellung der frischen Laborprobe

Da bekannt ist, dass jene Umsetzungsprozesse, die für das Emissionspotenzial von Altablagerungen aufgrund von organischen Inhaltsstoffen von Bedeutung sind, vor allem im Feinanteil des Feststoffs ablaufen, wird für die weitergehende Untersuchung im Labor in der Regel Material < 20 mm verwendet. Wurde das Material noch nicht vor Ort < 20 mm abgesiebt, erfolgt die Herstellung dieser Fraction im Labor. Dabei kann die Originalprobe gesiebt (Maschenweite von 20 mm) werden. Um eine Hochrechnung auf den gesamten Deponiekörper zu ermöglichen, wird der Masseanteil des Siebdurchgangs an der gesamten Einzelprobe bestimmt und qualitativ beschrieben (wie Beschreibung der Teilmassen bei der Probenahme im Feld). Dabei sind die bereits oben beschriebenen Einschränkungen hinsichtlich Repräsentativität zu beachten. Eine andere Art das gesamte Deponiematerial (ohne Absiebung vor Ort) für die Laborprobe aufzubereiten ist Zerkleinern (Shreddern auf 20 mm).

Eine qualitätsgesicherte Feststoffprobenahme beinhaltet die Erstellung eines Probenahmeplanes. Während der Probenahme sind Probenahmeprotokolle, sowie Lagepläne von den Feststoffentnahmestellen herzustellen. Detaillierte Informationen dazu finden sich in z.B. ÖNORM S 2091, prEN 14899:2004)

7.1.2 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 mittels automatischen Entnahmesystems zu gewinnen. Schöpfintervalle und Mengen sind den Gegebenheiten vor Ort anzupassen. Es ist in Glasflaschen mit kleinem Gasraum abzufüllen und bis zur Übergabe im Labor zu kühlen bzw. bei längerer Aufbewahrung tief zu frieren.

7.2 Abkürzungsverzeichnis

AEV	Abwasseremissionsverordnung
AT _x	Atmungsaktivität über x Tage Testdauer
ATR	Attenuated Total Reflection = abgeschwächte Totalreflexion
BSB _x	biologischer Sauerstoffbedarf über x Tage Testdauer
CSB	chemischer Sauerstoffbedarf
FT-IR	Fourier Transform Infrarot
FM	Feuchtmasse
GS _x	Gasspendensumme im Inkubationsversuch über x Tagen Testdauer
GV	Glühverlust
TM	Trockenmasse
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (total organic carbon)
WG	Wassergehalt

7.3 Referenzen

- Arneht J.D. und Hoefs J. (1988) Anomal hohe ^{13}C -Gehalte in gelöstem Bicarbonat von Grundwässern im Umfeld einer Altmülldeponie. *Naturwissenschaften* 75, 515-517.
- BGBI. II Nr. 39/2008 Deponieverordnung 2008
- BGBI. Nr. 263/2003 Abwasseremissionsverordnung (AEV) Deponiesickerwasser
- BGBI. Nr. 299/1989 Altlastensanierungsgesetz
- Bligh, E.G. and Dyer, W.J., (1959): A rapid method of total lipid extraction and purification. *Canadian Journal of Biochemistry and Physiology* 37, 911-917.
- Böhm, K., Smidt, E., Binner, E., Schwanninger, M., Tintner, J., Lechner, P. (2010): Determination of MBT-waste reactivity – An infrared spectroscopic and multivariate statistical approach to identify and avoid failures of biological tests. *Waste Management* 30, 583–590
- 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 Eluaten – 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
- Frostegård, A., Tunlid, A., Bååth, E. (1991): Microbial biomass measured as total lipid phosphate in soils of different organic content. *Journal of Microbiological Methods* 14, 151-163.
- Gattinger, A., Schloter, M., Munch, J. C. (2002): Phospholipid etherlipid and phospholipid fatty acid fingerprints in selected euryarchaeotal monocultures for taxonomic profiling. *Microbiology Letters* 213, 133-139.
- Günzler, H., Gremlich, H.-U. (2003): IR-Spektroskopie, Eine Einführung, Wiley-VCH Verlag, Weinheim.
- Hoefs, J. (1997) Kontaminationen von Deponiestandorten – die Kohlenstoff- und Schwefel-Isotopenzusammensetzung von Sickerwässern. In: *Geochemie und Umwelt* (Hrsg.: Matschullat, Tobschall, Voigt). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 221 – 226.
- Mellendorf, M., Huber-Humer, M., Gamperling, O., Huber, P., Gerzabek, M.H., Watzinger, A. (2010): Characterisation of microbial communities in relation to physical- chemical parameters during in situ aeration of waste materials. *Waste Management* 30 (11), 2177- 84.
- 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 EN 14899 (2006), Charakterisierung von Abfällen – Probenahme von Abfällen
- ÖNORM S 2023 (1986), Untersuchungsmethoden und Güteüberwachung von Komposten
- ÖNORM Vornorm S 2027-1 (2004), Stabilitätsparameter zur Beurteilung von mechanisch-biologisch vorbehandelten Abfällen, Teil 1: Atmungsaktivität (AT_4)

- ÖNORM Vornorm S 2027-2 (2004), 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 (2006), Altlasten – Feststoffprobenahme, Entnahme von Feststoffen von Altablagerungen und Altstandorten
- ÖNORM S 2125 (2008), FTIR-Messung von Abfällen
- Panganamala, R.V., Sievert, C.F., Cornwell, D.G. (1971): Quantitative estimation and identification of o-alkyl glycerols as alkyl iodides and their hydrocarbon derivatives. *Chemistry and Physics of Lipids* 7, 336-344
- 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
- Ritzkowski M., Heyer K.U., Stegmann R. (2002). Praxiserfahrungen mit der *in situ* Belüftung von Altdeponien, Konferenzbericht 6. DepoTech Fachtagung, Leoben, Österreich, 2002.
- 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)
- Smidt, E., Parravicini, V. (2009): Effect of sewage sludge treatment and additional aerobic post-stabilization revealed by infrared spectroscopy and multivariate data analysis. *Bioresource Technology* 100, 1775-1780
- Smith, B. (1999): *Infrared spectral interpretation – a systematic approach*. CRC Press, Boca Raton, London, New York, Washington D.C.
- Spendlingwimmer, R (2004): Isotopenhydrologische Indikatoren zur Bewertung des Gefährdungspotenzials durch Müllsickerwässer, e.l.b.w. *Umwelttechnik* 2/2004, 20 – 22
- Tesar, M., Prantl, R., Lechner, P. (2007): Application of FT-IR for assessment of the biological stability of landfilled municipal solid waste (MSW) during *in situ* aeration. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 110-118

7.4 Detaillierte Verfahrensbeschreibung der Toxizitätstests

7.4.1 Pflanzentest

Testspezies	<i>Lepidium sativum</i> (Gartenkresse) und <i>Trifolium alexandrinum</i> (Alexandrienerklee)
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 Tennis-mehl (1-3 mm) im Verhältnis 1:1 Gew.</p> <p><i>Samenanzahl pro Testgefäß</i> - 100 Samen; vorzugsweise mittels Samen-zählgerät vor Versuchsbeginn abgezählt und in Glasfläschchen abgefüllt bereitgestellt</p> <p><i>Testkonditionen</i> - klimatisierter Pflanzentestraum (relative Luftfeuch-te: 60%, Temperatur: 25°C, Tag/ Nachtzyklus: 16/8 Stunden bei mindes-tens 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; Vierfachbe-stimmung des Blindwertes</p>
Auswertung / Testreport	<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 Probenausmischungen festgestellten Pflan-zenanzahl und Biomasse mit denen im Blindwert kann die Hemmung der Pflanzenkeimung und des Pflanzenwachstums berechnet werden.</p> <p>% Keimrate = $Anz_P \cdot 100 / Anz_{BW}$</p> <p>$Anz_P$ Anzahl Pflanzen in der Probe</p> <p>Anz_{BW} Anzahl Pflanzen im Blindwert</p> <p>% Biomasse = $AW_P \cdot 100 / AW_{BW}$</p> <p>AW_P Auswaage Pflanzenbiomasse in der Probe</p> <p>AW_{BW} Auswaage Pflanzenbiomasse im Blindwert</p>

7.4.2 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 geplan-ten 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 10^4 Zellen/ml eingestellt.</p> <p><i>Referenzsubstanz</i> - Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ (0,25 mg/l und 0,75 mg/l) in</p>

	<p>Doppelbestimmung</p> <p><i>Verdünnungsmedium</i> - Aqua dest.</p> <p><i>Replikate</i>: Dreifachbestimmungen der jeweiligen Verdünnung; Doppelbestimmung des Blindwertes und der beiden Referenzsubstanzkonzentrationen</p>
Auswertung / Testreport	<p>Die Auswertung erfolgt entweder durch Zellzählung in der Thoma-Kammer oder durch Absorptionsmessung bei 485 nm (Spektralphotometer) nach 24, 48 und 72 Stunden.</p> <p>Bei der Untersuchung gefärbter Eluate und der Auswertung mittels Absorptionsmessung 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 Angabe der Zeiteinheit (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>

7.4.3 Daphnienimmobilisierungstest (akut)

Testspezies	<i>Daphnia magna</i> 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). 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>

7.5 Einsatz der Infrarotspektroskopie zur Erfolgskontrolle bei der In-situ Aerobisierung von Altablagerungen (Anwendungsbeispiel)

7.5.1 Verfahrensbeschreibung

Infrarotspektroskopische Untersuchungen an mehreren Altablagerungen ($n = 20$) ergaben, dass jene Banden, die typisch für frische kommunale Abfälle sind (1320 , $1260-1240$ oder $1560-1530\text{ cm}^{-1}$) und die sich als gut geeignet zur Beschreibung der fortschreitenden Stabilisierung kommunaler Abfälle im Zuge einer mechanisch-biologischen Behandlung herausstellten, nur vereinzelt in Altablagerungsproben auftraten.

Obwohl die Qualitätsanforderungen, die an MBA-Material hinsichtlich der Reaktivitätsparameter Gasbildung ($GS_{2,1}$) und Atmungsaktivität (AT_4) gestellt werden, eingehalten werden, stellen die erhöhten Frachten organischer Inhaltsstoffe im Sickerwasser eine Umweltgefährdung (mögliche Grundwasserkontamination) dar. Wie in Kapitel 4.3 erwähnt, muss die Aussage der einzelnen Parameter in Hinblick auf Feststoff, Eluat oder Sickerwasser unterschieden und ihre Bedeutung für die Beurteilung der gesamten Deponie differenziert betrachtet werden.

Im Folgenden wird die Vorgangsweise zum Einsatz der FT-IR Spektroskopie zur Ermittlung der Verringerung des Emissionspotenzials bzw. Bewertung des Sanierungserfolges im Zuge der In-situ Aerobisierung von Altablagerungen beschrieben. Berücksichtigt werden neben dem Auftreten/Nichtauftreten der oben genannten Banden in Infrarotspektren auch die Veränderungen der Intensitäten bestimmter Indikatorbanden. Konkret hat sich das Verhältnis der Höhen der Banden bei 2925 cm^{-1} und bei 1630 cm^{-1} als möglicher Parameter herausgestellt. Die Abnahme dieses Verhältnisses zeigt einen Belüftungserfolg an. Es ist zu beachten, dass das Bandenverhältnis nur dann eine Aussage liefert, wenn der Abbauprozess eines Materials bewertet werden soll.

Tabelle 19: Einsatzbereiche und Einsatzgrenzen

	Auswertemethode	Einsatzgrenzen
Deponiekörper (Feststoff)	A) Auftreten/ Nichtauftreten von Indikatorbanden	keine
	B) Intensität von Indikatorbanden	Proben, bei denen die Bandenhöhen nicht mit den unter Auswertung 6.5.2 beschriebenen Basislinien ermittelt werden können,
Sickerwasser (flüssige oder gefriergetrocknete Proben)	A) Auftreten/ Nichtauftreten von Indikatorbanden	keine

7.5.2 Auswertung und Interpretation

Feststoffproben

A) Anwesenheit von Indikatorbanden

Indikatorbande		
Wellenzahl (cm^{-1})	typische 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 Vermessung der Bandenhöhen im Absorptionsspektrum erfolgt mit den Auswerteprogrammen der integrierten Gerätesoftware. Die Vorgangsweise ist in Abbildung 6 dargestellt. Das Verhältnis der Bandenhöhen wird aus den jeweiligen Höhen (in Absorptionseinheiten) berechnet und dimensionslos angegeben. Eine Voraussetzung für diese Art der Auswertung ist, dass die Banden der verschiedenen Proben in gleicher Weise (gleiche Basislinie) vermessen werden können.

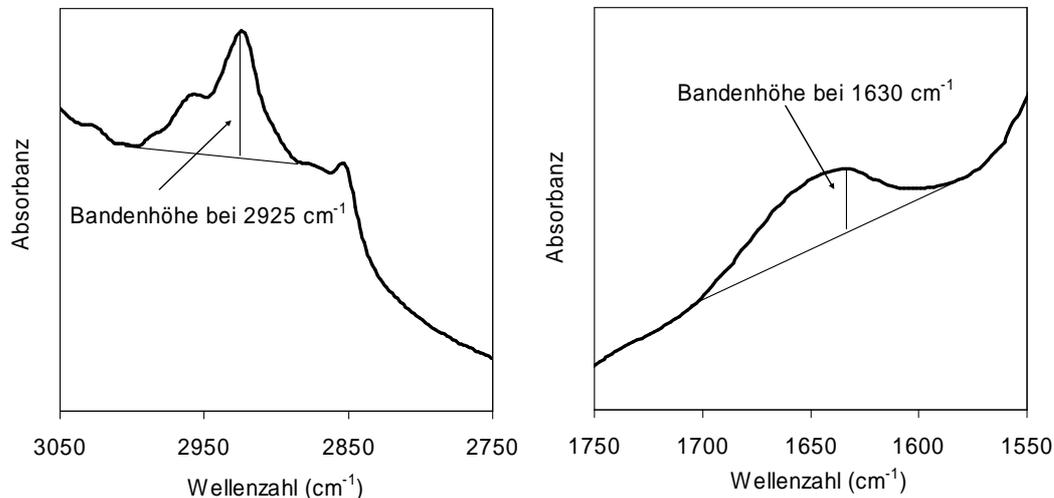


Abbildung 6: Lage der Basislinie für die Vermessung der Höhen der Banden mit einem Maximum bei Wellenzahlen von 2925 und 1630 cm⁻¹

C) Auswertung mit multivariaten statistischen Methoden

Als Beispiel für eine multivariate Auswertung wird eine Klassifizierung SIMCA (Soft Independent Modeling of Class Analogy) gezeigt. Stabiles Material der Deponie Mannersdorf wurde als eine Klasse definiert. Das Merkmal „stabil“ wurde jenen Altablagerungsproben (schwarze Quadrate) zugeordnet, die nach Deponieverordnung für MBA-Material die Grenzwerte bei Atmungsaktivität und Gasspendensumme einhalten. Wie bereits angemerkt wurden als Referenzanalysen zur Beurteilung der Stabilität die biologischen Tests (AT₄ und GS₂₁) herangezogen, da sie, ebenso wie die Infrarotspektren die Gesamtprobe, den Feststoff beurteilen.

Es muss darauf hingewiesen werden, dass bei diesen Reaktivitätswerten trotzdem noch die Eluat- bzw. Sickerwasserparameter wie CSB, BSB₅ und Ammonium bzw. Nitrat erhöht sein können (siehe Kapitel 5.2.8) und eine Sickerwasserfassung und -behandlung bzw. ein Grundwassermonitoring weiterhin notwendig ist. Bei einer effizienten Belüftung können diese Parameter sogar, zumindest kurzfristig erhöht sein, da organische Verbindungen mineralisiert werden und ins Sickerwasser, bzw. Eluat gelangen. Da sich die Parameter CSB, BSB₅ und Ammonium bzw. Nitrat als nicht sehr aussagekräftig hinsichtlich der Beurteilung der Stabilität des organischen Feststoffes herausgestellt haben, wurden sie auch nicht als determinierende Parameter in die Klassifizierung einbezogen. Eine weitere Klasse in der beispielhaft dargestellten SIMCA bildet mechanisch-biologisch behandelte Restmüll verschiedener Abbaustadien bis hin zum deponiefähigen Material (hellgraue Punkte). Aus der Grafik (Abb. 7) ist ersichtlich, dass deponiefähige MBA-Proben zwar in die Nähe der Altablagerungen rücken, sich aufgrund ihrer Vorbehandlung aber noch von Altablagerungen unterscheiden

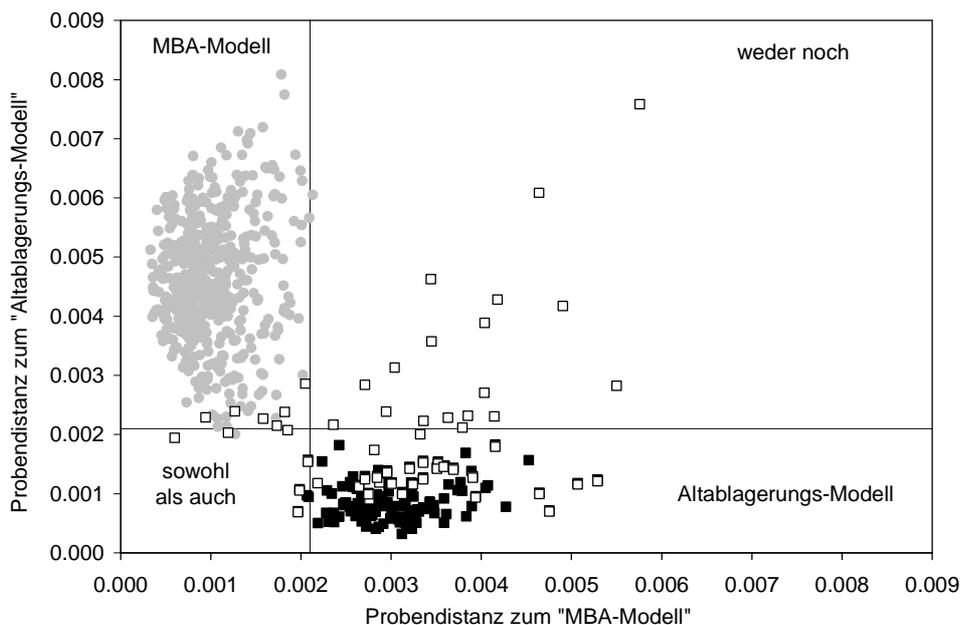


Abbildung 6: Klassifizierungsmodell SIMCA; Zuordnung unbekannter Proben

Die schwarz gerahmten Quadrate (ohne Füllfarbe) sind unabhängige Einzelproben aus Deponien und Altablagerungen (zum Teil aus dem Projekt NUTZRAUM), die mithilfe des Modells entsprechend ihrer Stabilität zugeordnet wurden. Einige Proben aus MBA-Deponien befinden sich am unteren Rand des MBA-Modells (deponiefähige MBA-Proben). Viele Deponiematerialien gehören zur Klasse der stabilen Altablagerungsproben (Altablagerungs-Modell). Proben, die sich im Feld „weder noch“ befinden, fallen in keine der beiden Klassen. Sie sind weder stabile Altablagerungsproben noch MBA-Material. Im gezeigten Beispiel handelt es sich um noch reaktive Proben einer wenige Jahre alten Reaktordeponie. Proben, die in das Feld „sowohl – als auch“ fallen, tragen Merkmale beider Abfallgruppen. Die Linien, die die Felder unterteilen, kennzeichnen das Signifikanzlevel ($\alpha = 0,05$).

Bei einer erfolgreichen In-situ Aerobisierung müssten alle Proben eines Deponietyps „Mannersdorf“ (kommunale Abfälle mit Baurestmassen, hoher Anteil an Carbonaten) in die Klasse „Altablagerungsmodell“ fallen. In diesem Fall wurden < 20 mm abgesiebte Proben verwendet. Es muss noch einmal betont werden, dass die Probenahme mit oder ohne Fraktion > 20 mm eine wesentliche Rolle spielt.

Bei Vorhersagemodellen wird z. B. ein Stabilitätsparameter (wie GS_{21} oder AT_4) aus dem Spektrum bestimmt. Aufgrund der zu erwartenden unterschiedlichen Zusammensetzung von Altablagerungen und der derzeit noch fehlenden Proben aus derart verschieden zusammengesetzten Deponien (die bisher untersuchten Deponien wiesen alle eine sehr ähnliche Materialcharakteristik auf) sind derzeit noch keine allgemein gültigen Modelle für Altablagerungen vorhanden. Auch in diesem Fall ist die Frage der Probenahme relevant, da Kunststoffe aufgrund der ausgeprägten Methylenbande höhere Aktivitäten vortäuschen können. Bei geringen Reaktivitäten ist zu beachten, dass der Zusammenhang zwischen dem Spektrum (Information über die chemische Zusammensetzung) und dem biologischen Verhalten (AT_4 oder GS_{21}) nicht mehr linear ist.

Sickerwasser

Bei Sickerwässern zeigt sich die chemische Veränderung sehr deutlich, vor allem an den N-H Banden aus Amiden und Aminen und der S-H Bande aus Thiolen. Durch Belüftung des Materials erscheinen die Oxidationsprodukte, repräsentiert durch die N-O (Nitrat), bzw. S-O (Sulfat) Gruppen im Spektrum (Bandenzuordnung nach Smith, 1999).

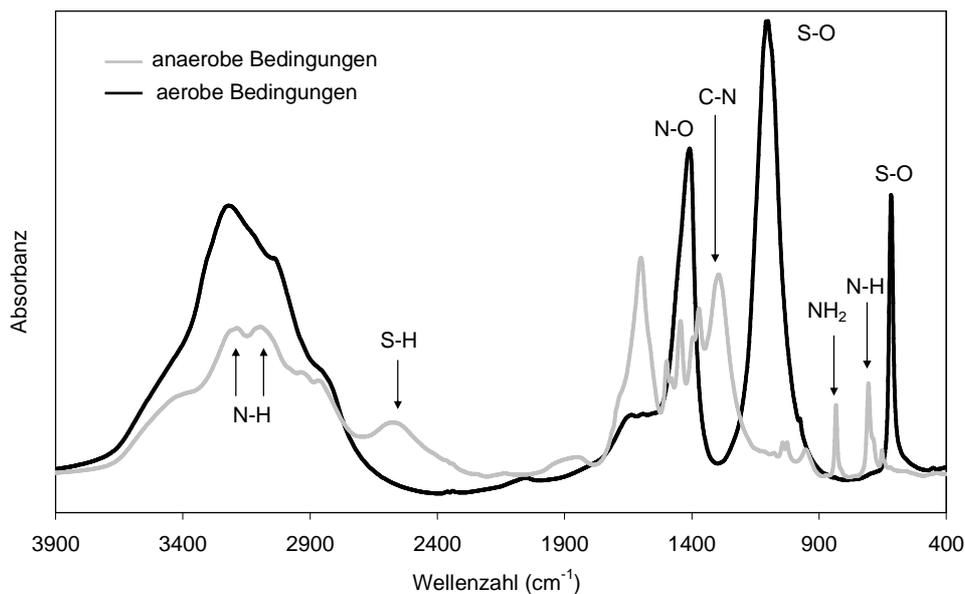


Abbildung 7: Indikatorbanden in Spektren von Deponiesickerwasser unter aeroben (schwarz) und anaeroben (grau) Bedingungen

A) Indikatorbanden in Spektren von Deponiesickerwasser

Anaerobe Bedingungen		Aerobe Bedingungen	
Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe	Wellenzahl (cm ⁻¹)	Funktionelle Gruppe
> 3000	N-H	1400	N-O
2590-2550	S-H	1140-1080	S-O
1310-1230	C-N	680-610	S-O
850-750	NH ₂		
750-700	N-H		

Banden bei 2925 und 2960 cm⁻¹ im Sickerwasser

Diese Banden, die aliphatischen Methylen- und Methylgruppen zugeordnet werden, treten in solchen Sickerwässern auf, deren Inhaltstoffe unzureichend mineralisiert sind. Bei erfolgreicher Belüftung kommen diese Banden nicht vor.

Bei der Bewertung von Sickerwasser oder Eluaten durch Indikatorbanden im Infrarotspektrum handelt es sich um eine qualitative Aussage. Aus der Präsenz dieser Banden kann nicht auf die Konzentration der organischen Substanz, die durch DOC, BSB oder CSB quantifiziert wird, geschlossen werden.

7.5.3 Aussagekraft konventioneller Parameter und der Infrarotspektren hinsichtlich der Stabilität

Beurteilung des Feststoffes

In Tabelle 20 wurde eine Einteilung in Stabilitätsklassen vorgenommen, um die Aussage der einzelnen Parameter hinsichtlich der Stabilität des Deponiematerials darzustellen. Den Auswertungen liegen die Daten der im Rahmen der Projekte INTERLAND und NUTZRAUM verfügbaren Proben zugrunde. Diese stützen sich aber vor allem auf einen spezifischen Ablagerungstypus. Die Tabelle zeigt auch eine allgemeine Beschreibung dieser „Stabilitätsklassen“ unter Verwendung der konventionellen Parameter. Als Kenngröße des Infrarotspektrums wurde das Bandenverhältnis 2925/1630 gewählt. Die Bewertung unterschiedlicher Parameter kann zu verschiedenen Aussagen bezüglich der Stabilitäts-

klassen führen. Grundsätzlich ist anzumerken, dass das Infrarotspektrum die chemische Zusammensetzung des Feststoffes und damit das Potenzial widerspiegelt. Parameter, die am Eluat oder Sickerwasser gemessen werden sind daher oft nicht unmittelbar vergleichbar.

Sehr reaktive Proben der Klasse I und stabile Proben der Klasse III lassen sich meist eindeutig zuordnen. Die Klasse II stellt eine Übergangsklasse für Ablagerungsmaterial dar, bei dem der Einsatz einer In-situ Aerobisierung noch eine deutliche Reduktion des durch die Abfallorganik verursachten Emissionspotentials erzielen kann. Gerade bei Proben, die in diese Klasse fallen, ist die Aussage der einzelnen Parameter genau zu prüfen. Hinsichtlich der Beurteilung nach dem Bandenverhältnis im Spektrum erscheint eine Einteilung in 2 Klassen (Bandenverhältnis $> 0,5$ und $< 0,5$) sinnvoll. Auf jeden Fall ist die Anwesenheit der beschriebenen Indikatorbanden festzustellen.

Vorgangsweise

Um eine Einzelprobe aufgrund der Eigenschaften ihres Infrarotspektrums entsprechend dieser Klassifizierung zuordnen zu können, wird folgende Vorgangsweise gewählt:

In einem ersten Schritt wird die Anwesenheit einiger Indikatorbanden festgestellt, um das Bandenverhältnis richtig zu interpretieren. Sind die genannten Banden vorhanden, handelt es sich um reaktive Proben: **2925 (stark), 1560-1540, 1320, 1260-1240 cm^{-1}**

Erst nach dieser Beurteilung ist es sinnvoll, das Bandenverhältnis zu ermitteln und die Proben nach Stabilitätsklassen einzuteilen.

Verhältnis der Banden 2925 / 1630

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 $\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$ kommt es bereits bei sehr geringen Gehalten an TOC ($20 \text{ g kg}^{-1} \text{ TM}$) zur Absorption durch C-H Schwingungen der aliphatischen Methylengruppen.

Die Absorption bei einer Wellenzahl von $\sim 1630 \text{ cm}^{-1}$ 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 erklären. Das heißt, dass zunehmende Stabilisierung durch relative Anreicherung schwerer abbaubarer Verbindungen zu einem niedrigeren Wert für das Verhältnis der Bandenhöhen 2925 / 1630 führt. Dies kann man sich zur Beobachtung der Veränderung des Emissionspotenzials von belüftetem Alt-ablagerungsmaterial zunutze machen. Bisherige Untersuchungen zeigten, dass der Bereich dieses Verhältniswertes für Alt-ablagerungsmaterial bei maximal 1,2 und minimal 0,2 (stark ausgewaschene bzw. wenig organisches Material enthaltende Altlasten) lag.

Aufgrund von Untersuchungen an belüfteten Materialien ergab sich folgende Beurteilung dieses Verhältniswertes:

- **2925/1630 $> 0,5$ \rightarrow reaktiv** (abhängig vom Auftreten von Banden bei 1530-1560, 1320 oder $1240-1260 \text{ cm}^{-1}$). Das Material kann durch Belüftung noch deutlich stabilisiert werden.
- **2925/1630 $< 0,5$ \rightarrow weitgehend stabil** (Feststoff)

In den untersuchten Alt-ablagerungen lag das Verhältnis oft $< 0,35$, wenn es sich um stark abgebautes und ausgelaugte Ablagerungen handelte. Unter idealen Versuchsbedingungen im Labor wurden durch Belüftung sogar Werte um 0,3 erreicht.

Die in der folgenden Tabelle angeführten Werte für eine „Klasseneinteilung“ sind nur als grobe Richtwerte (als Größenordnung) bzw. Erfahrungswerte aus den Projekten INTERLAND und NUTZRAUM zu sehen. Übergänge zwischen den „Klassen“ können auch fließend sein, d.h. es können durchaus Einzelwerte bestimmter Parameter über bzw. unter den angeführten Erfahrungswerten liegen. Eine Zuordnung von Alt-ablagerungsproben sollte nur basierend auf einer Zusammenschau der einzelnen Feststoff- und Reaktivitätsparameter erfolgen.

Tabelle 20: Übersicht über „Stabilitätsklassen“ für Material aus Ablagerungen von kommunalen Abfällen, charakterisiert durch konventionelle Parameter und das Bandenverhältnis 2925/1630 aus dem Infrarotspektrum; diese Einteilung ist nur gültig für Material, das bei der Probennahme/-aufbereitung auf < 20 mm abgeseibt wurde; Richtwerte leiten sich aus Erfahrungswerten der Projekte INTERLAND und NUTZRAUM ab

Klasse	I	II	III
	„reaktiv“	Übergangsklasse	„stabil“
Beschreibung in Bezug zu geltenden Rechtsvorschriften und Normen	<p>DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien nicht eingehalten</p> <p>ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter überschritten</p> <p>AEV Deponiesickerwasser Grenzwerte (insbesondere CSB, NH₄-N) weder für Direkt- noch für Indirekteinleitung eingehalten</p>	<p>DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien nicht zwingend eingehalten</p> <p>ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter überschritten</p> <p>AEV Deponiesickerwasser Grenzwerte (insbesondere CSB, NH₄-N) weder für Direkt- noch für Indirekteinleitung eingehalten</p>	<p>DeponieVO Kriterien für Ablagerung von MBA-Material auf Massenabfalldeponien eingehalten</p> <p>ÖNORM S 2088-1 MSW der organikrelevanten Eluatparameter nicht überschritten</p> <p>AEV Deponiesickerwasser Für aerobisierte Deponien werden die Anforderungen für NH₄-N nachhaltig erreicht. CSB-Werte des Sickerwassers aus belüfteten Deponien erreichen. nicht zwangsläufig die Grenzwerte für die Direkteinleitung.</p>
Allg. Beschreibung	<p>nicht stabil hinsichtlich Gasbildung (entsprechend den Grenzwerten der DVO für MBA-Material)</p> <p>hoher Anteil an auslaugbaren Inhaltsstoffen und Stoffwechselprodukten => hohe Sickerwasserbelastung</p> <p>noch sehr reaktiv</p>	<p>Gasemissionen können noch auftreten, durch in-situ Aerobisierung Reduktion möglich</p> <p>noch relevanter Anteil an auslaugbaren Inhaltsstoffen und Stoffwechselprodukten => erhöhte Sickerwasserbelastung möglich</p>	<p>stabil hinsichtlich Gasbildung</p> <p>bei entsprechend hohen Infiltrationsraten in der Vergangenheit keine relevanten Sickerwasseremissionen mehr zu erwarten</p>
IR Bande 1240-1260 cm ⁻¹	deutlich oder als Schulter	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
IR Bande bei 1320 cm ⁻¹	deutlich oder als Schulter	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
IR Bande 1540 cm ⁻¹	deutlich oder als Schulter	als Schulter oder nicht ausgebildet	nicht ausgebildet
Bandenverhältnis 2925 /1630	irrelevant	>0,50	< 0,50
TOC	Irrelevant (> 70 g kg ⁻¹ TM)	irrelevant	irrelevant (< 10 g kg ⁻¹ TM)
AT ₄	> 7 mg O ₂ g ⁻¹ TM	ca. 1,5 - 7 mg O ₂ g ⁻¹ TM	in Laborversuchen unter optimalen Bedingungen war bei AT ₄ -Werten von < 1,5 mg O ₂ g ⁻¹ TM der Endprobe keine aktuelle Gasproduktion mehr messbar
GS ₂₁	> 20 NL kg ⁻¹ TM	ca. 1 - 20 NL kg ⁻¹ TM	in Laborversuchen unter optimalen Bedingungen war bei GS ₂₁ -Werten von < 1 NL kg ⁻¹ TM der Endprobe keine aktuelle Gasproduktion in den Versuchssäulen messbar

Erfahrungswerte hinsichtlich der in der Abfallmatrix vorhandenen, auslaugbaren Inhaltsstoffe und Stoffwechselprodukte (dies sind Anhaltswerte als Entscheidungshilfe für Maßnahmen zur Sickerwasseraufbereitung bzw. Grundwassersicherung, sind aber nicht zur Beurteilung der noch vorhandenen Reaktivität, bzw. des Emissionspotentials des organischen Feststoffes geeignet)

CSB (Eluat)	> 10000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	starke Schwankungen möglich	< 800 mg O ₂ kg ⁻¹ TM
BSB ₅ (Eluat)	> 3000 mg O ₂ kg ⁻¹ TM	starke Schwankungen möglich	< 100 mg O ₂ kg ⁻¹ TM
NH ₄ -N (Eluat)	> 1000 mg kg ⁻¹ TM	starke Schwankungen möglich	<500 mg kg ⁻¹ TM
LF (Eluat)	> 2000 µS cm ⁻¹	starke Schwankungen möglich	< 1000 µS cm ⁻¹

Eluatparameter geben Aufschluss über die (auslaugbaren) Komponenten, die im Sickerwasser zu erwarten sind, und sind genau so wie Sickerwasserparameter selbst nur sehr eingeschränkt zur Beurteilung des aktuellen Abbauzustandes des Feststoffes der Deponie geeignet.