

Mikrobieller Abbau organischer Fremd-Stoffe im Boden

Carsten Schlegel, SS 05

Gliederung

1	Begriffsklärung	1
1.1	Organische Fremd-Stoffe	1
1.2	Abbau	2
1.3	Die Mikro-Organismen.....	2
2	Die Analytik	2
3	Der biotische Abbau	2
3.1	Schlüssel-Reaktionen.....	3
3.2	Kritische Betrachtung potentieller Abbaubarkeit.....	4

Einstieg: Zur Einleitung ins Thema können verschiedene Verpackungen von Reinigungsmitteln mitgebracht werden.

Auf vielen Produkten (Wasch-Mittel, Shampoo, usw.) ist vermerkt, sie seien biologisch abbaubar. Doch was heißt das? Bezieht sich das auf die Verpackung, mag sich der eine fragen, verdirbt das in der Flasche, wenn man es zu lange aufbewahrt der andere. Ein nächster weiß vielleicht, dass die einmal in die Umwelt gelangten Inhaltsstoffe gemeint sind. Aber was genau mit diesen beim „Abbau“ geschieht, geschweige denn wie lange er dauert und wo er stattfindet, bleibt meist im Dunklen. Darum hier ein kleiner Vortrag, der zum biologischen Abbau – in diesem Fall des Unwissens – beitragen möchte...

1 Begriffsklärung

1.1 Organische Fremd-Stoffe

Organische Fremd-Stoffe sind industriell hergestellte, meist natur-fremde organische, d. h. aus einem Kohlenwasserstoff-Grundgerüst aufgebaute Substanzen. Mit dem Terminus sind aber nicht etwa organische Makro-Moleküle, wie die diversen Kunststoffe, die z. B. als Verpackungsmaterial verwendet werden, gemeint. „Organische Fremd-Stoffe“ meint hier nieder-molekulare organische natur-fremde Chemikalien, Verbindungen der chemischen Industrie (z. B. Lösemittel, Insektizide, Monomere von Makro-Molekülen) und Alltagschemikalien (Reinigungsmittel, Kraftstoff-Additive, usw.).

1.2 Abbau

Wenn eine Chemikalie in den Boden ausgebracht wird, und nach einer gewissen Zeit nicht mehr analytisch nachgewiesen werden kann, heißt das noch lange nicht, dass sie abgebaut wurde!

Wenn Chemikalien in die Umwelt, konkretisieren wir: in den Boden gelangen, können eine Vielzahl konkurrierender Prozesse ablaufen, die alle dazu führen, dass die Chemikalie im oben genannten Sinne „verschwindet“. Solche Prozesse können sein [1]:

- Verflüchtigung in die Atmosphäre (gerade bei leicht flüchtigen Lösemitteln)
- Auswaschung ins Oberflächen- oder Grund-Wasser
- Irreversible Bindung an Boden-Partikel, auch damit können Chemikalien nicht mehr für die Analytik verfügbar sein
- Überführung in andere, mit der Analytik, welche für die Ausgangskemikalien konzipiert ist, nicht mehr erfassbare Verbindungen
- Chemische Reaktionen, die zu einer Veränderung der Chemikalie in Richtung auf ihre Mineralisierung hin wirken, d. h. zur Zerlegung in Kohlendioxid, Wasser, kleine anorganische Moleküle und Verbindungen, die in den Kohlenstoff-Kreislauf einmünden können

1.3 Die Mikro-Organismen

Die kompetente Biomasse, d. h. die Mikro-Organismen, die tatsächlich organische Chemikalien abbauen können, macht nur einen kleinen Anteil an der Gesamt-Biomasse des Bodens aus. Zu diesen Mikro-Organismen gehören die Taxa der Bakterien (Prokaryonten), der Actinomyceten (ebenfalls Prokaryonten, „Strahlen-Pilze“: grampositive Bakterien, die durch Verzweigung eine Art Mycel bilden) und der Pilze (Eukaryonten). [2]

Bakterien eines Stammes, der organische Fremd-Stoffe (z. B. Toluol) abbaut, können mit dem Video-Mikroskop auf einem Fernseh-Apparat gezeigt werden.

Manche Mikro-Organismen bauen den organischen Fremd-Stoff im Sinne der Mineralisierung ab, um Energie zu gewinnen (Catabolismus). Andere Mikro-Organismen verändern die Chemikalien, ohne dass diese Prozesse ihr Wachstum fördern (Cometabolismus). Die Abbau-Prozesse können sowohl im anaeroben wie auch im aeroben Milieu ablaufen. Im Boden haben die Aeroben größere Bedeutung.

2 Die Analytik

Um gesamte Abbau-Sequenzen mit Abbau-Produkten und Zwischen-Stufen zu entschlüsseln, sind Labor-Versuche mit für die zu untersuchenden Chemikalien kompetenten Stämmen, bzw. deren die Reaktion katalysierenden Enzymen, notwendig.

Um alle am Abbau im natürlichen Boden beteiligten biotischen und abiotischen Faktoren mit einzubeziehen, müssen auch Versuche mit Boden-Proben durchgeführt werden.

Um die Abbau-Produkte der zu untersuchenden Chemikalie von denen der natürlichen Stoffwechsel-Reaktionen unterscheiden zu können, werden die Fremd-Stoffe durch Einbau von ^{14}C -Atomen radio-aktiv markiert.

3 Der biotische Abbau

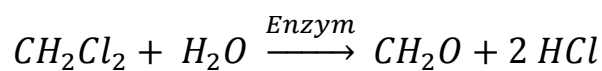
Unter primären Prozessen versteht man z. B. Oxidationen, Reduktionen und Hydrolysen. Produkte dieser Reaktionen können dann in sekundären Prozessen, dies sind Reaktionen der primären Umwandlungsprodukte mit natürlichen Zell-Bestandteilen (z. B. Zucker,

Aminosäuren, kurz-kettige Alkyl-, Formyl- und Acetyl-Gruppen), weiter reagieren. Die Abbauprodukte können weniger toxisch (Detoxifikation) oder toxischer als die Ausgangschemikalie sein (Aktivierung).

3.1 Schlüssel-Reaktionen

Ein großer Teil derzeitiger Problem-Chemikalien stellen die CKWs dar. Mechanismen zu ihrer Spaltung sind in der Natur nicht weit verbreitet, was der Grund für ihre häufige Persistenz ist. CKWs gelangen aufgrund ihrer Anwendungsgebiete und ihrer Flüchtigkeit fast vollständig in die Umwelt. Der effektivste Abbau-Weg ist der photolytische in der Troposphäre (bis 15 km über dem Boden), im Boden dominieren mikrobielle Abbau-Prozesse. Biotische Dechlorierungen, welche die Schlüssel-Reaktionen darstellen, können oxidativ, reduktiv, hydrolytisch oder thiolytisch sowohl an Aliphaten als auch an Aromaten ablaufen. Als Beispiel soll hier die Dechlorierung des einfach aufgebauten Dichlormethans herangezogen werden, welches in der praktischen Anwendung weit verbreitet ist.

Gleichung:



Mechanismus:

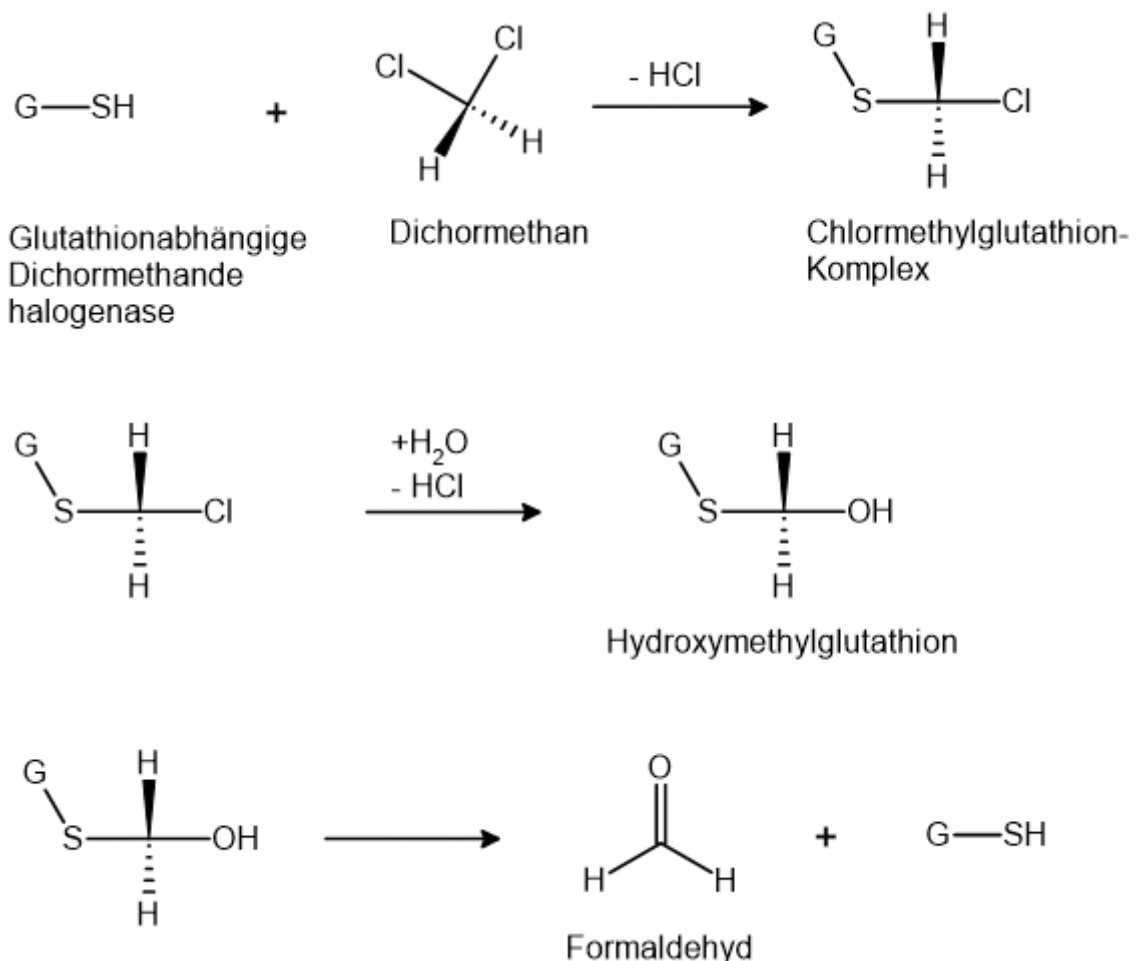


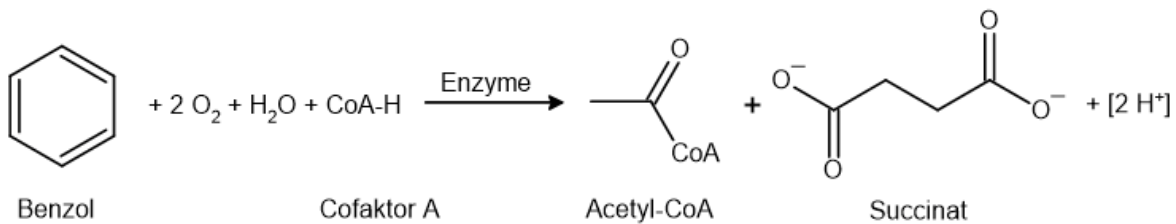
Abb. 1: Thiolytische Dechlorierung von Dichlormethan durch bestimmte methylotrophe Bakterien-Arten [1]

Das entstehende Formaldehyd kann von dem Bakterium in den normalen Stoffwechsel eingeschleust und für den Kohlenstoff-Kreislauf genutzt werden.

Neben den Dechlorierungen ist die Spaltung aromatischer Ringe problematisch. Sie verläuft analog der von Natur-Stoffen, wobei die Spaltung von Substituenten erheblich beeinflusst wird. Vor der Ring-Spaltung muss die Chemikalie aber erst in eine der wenigen

Verbindungen umgewandelt werden, die von den mikrobiellen Enzymen gespalten werden können. Alle Ring-Spaltungen führen normalerweise zu Natur-Produkten, die in den natürlichen Kohlenstoff-Kreislauf, z. B. den Citratzyklus in Form von Essigsäure, Brenztraubensäure, Bernsteinsäure usw. einmünden können. Im Folgenden soll der Abbau des „Klassikers“ unter den Aromaten, der des Benzols, näher erläutert werden.

Gleichung:



Mechanismus:

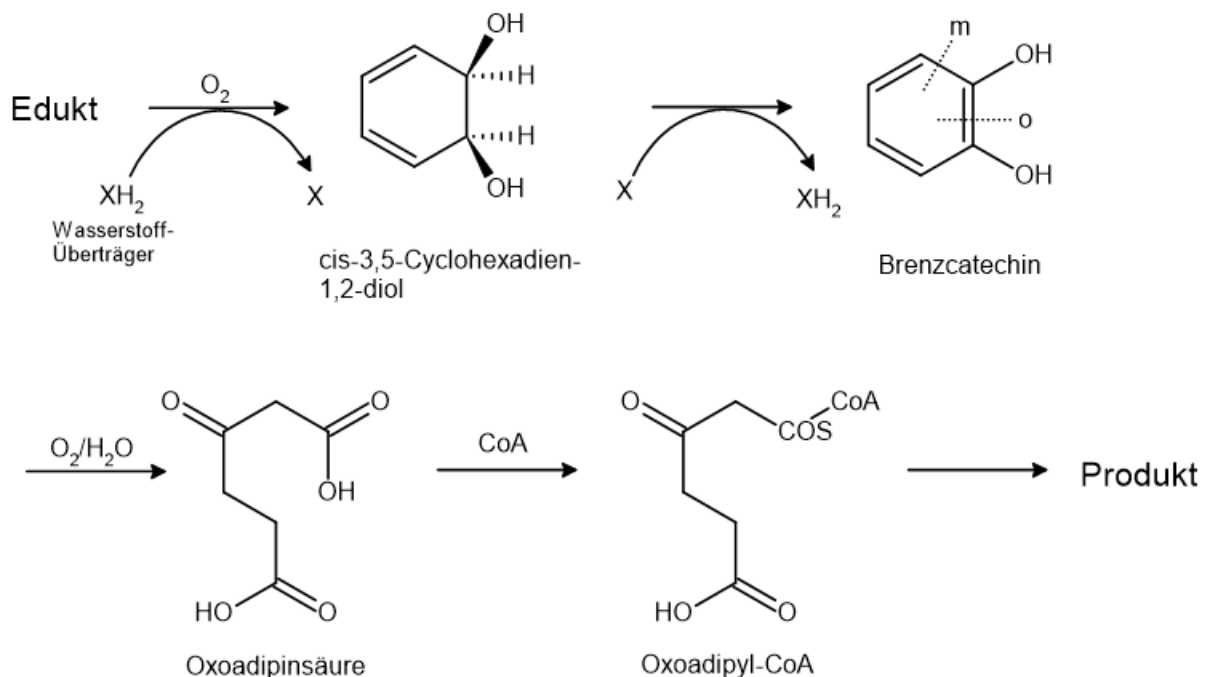


Abb. 2: Bakterieller Abbau von Benzol [1]

Durch eine Dioxygenase wird Benzol zu cis-3,5-Cyclohexadien-1,2-diol umgewandelt. Dies wird durch eine Dehydrogenase in Brenzcatechin umgewandelt. Durch die Einführung eines weiteren Sauerstoff-Atoms wird der Ring in ortho- oder para-Stellung gespalten. Im Folgenden wird der Reaktionsweg der ortho-Spaltung beschrieben. Ortho-Spaltung des Brenzcatechins führt enzymatisch katalysiert über mehrere Zwischen-Produkte zu Oxoadipinsäure. Diese wird mit Coenzym A verestert und letztendlich durch eine Aldolase in Acetyl-CoA und Succinat gespalten. Diese Moleküle kann das Bakterium direkt in seinen Metabolismus einfließen lassen.

3.2 Kritische Betrachtung potentieller Abbaubarkeit

„Im Prinzip kann fast jede organische Industrie-Chemikalie im Boden abgebaut werden“ (I. Scheunert, 1994). Dieser Satz entspricht sicherlich der Wahrheit. Dennoch soll man nicht vergessen, dass dieser potentielle Abbau nur unter bestimmten Bedingungen abläuft (Temperatur, pH-Wert des Bodens, Gehalt an organischer Substanz, usw.), dass es diverse Neben-Prozesse gibt (siehe 1.2), dass der Abbau häufig nur teilweise erfolgt, und dass er letztendlich eine gewisse Zeit braucht, in welcher der Mensch bzw. seine Umwelt der Chemikalie ausgesetzt ist.

Beispiel für eine abbaubare, aber trotzdem problematische Umwelt-Chemikalie ist das Atrazin, welches in der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts in großen Mengen als Herbizid, z. B. im Mais-Anbau eingesetzt wurde. Atrazin ist sowohl mikrobiell als auch chemisch im Boden abbaubar.

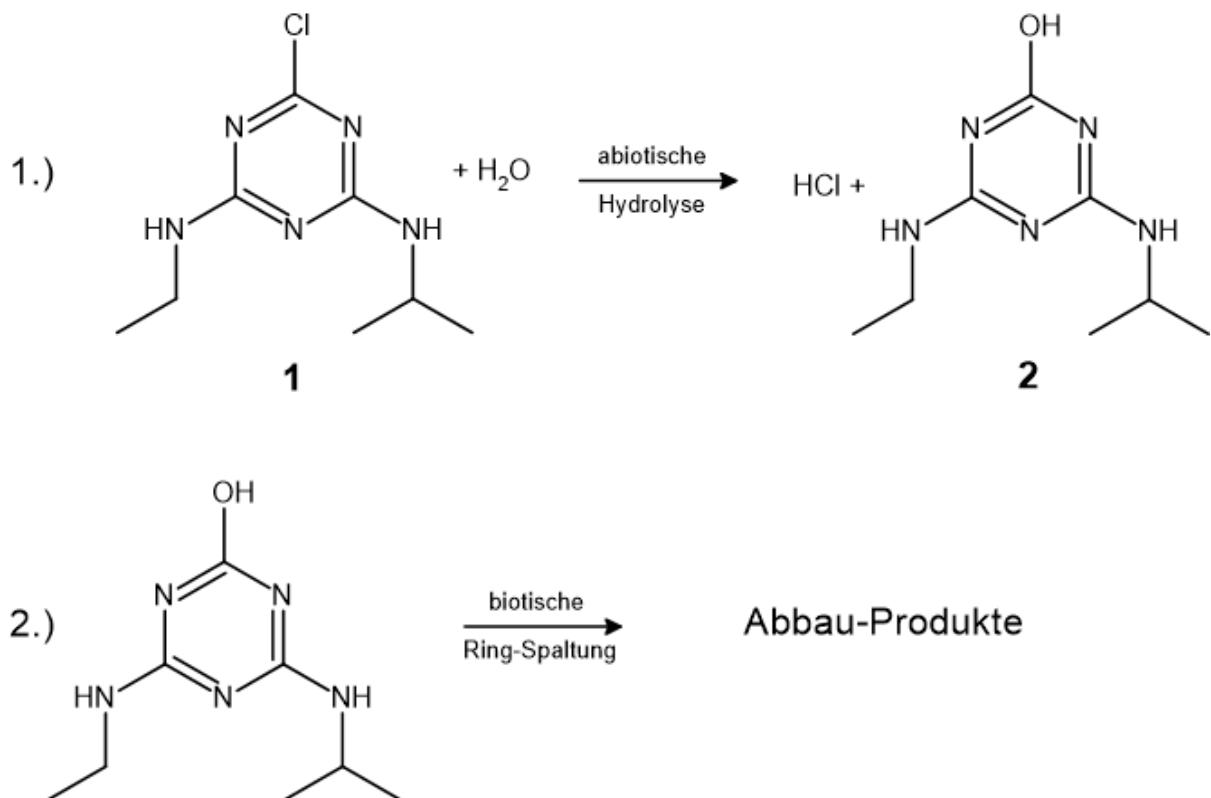


Abb. 3: Ablauf des Abbaus von Atrazin im Boden

Zunächst wird Atrazin durch abiotische Prozesse (durch Bodden-Partikel katalysierte Reaktionen) zu Hydroatrazin umgewandelt (1.). Hydroatrazin ist für Mikro-Organismen angreifbar, der Atrazin-Ring kann gespalten werden (2.).

Der Abbau verläuft nach einer Kinetik erster Ordnung, nach 1 ½ bis 8 Monaten ist rund 50% der aufgetragenen Menge abgebaut [3]. Trotzdem gelangten Atrazin-Verunreinigungen durch Verlagerungsprozesse in das Grund-Wasser. Da Atrazin im Verdacht stand, karzinogene und erbgut-schädigende Wirkung zu haben, wurde es 1991 in Deutschland verboten. Noch heute gibt es regelmäßig regionale Überschreitungen von Atrazin-Grenzwerten, was mit Rest-Beständen in Verbindung gebracht wird [4].

Zusammenfassung: Nahezu alle organischen Fremd-Stoffe können durch Mikro-Organismen potentiell abgebaut werden. Dabei ist Abbau zu verstehen als Reaktion in Richtung der Mineralisierung und zu unterscheiden von chemischen und physikalischen Prozessen, welche die Konzentration der Substanz scheinbar abnehmen lassen. Biotischer Abbau erfolgt durch kompetente Pilze, Actinomyceten und Bakterien. Ein Großteil persistenter Umwelt-Chemikalien sind chlorierte oder/und aromatische Kohlenwasserstoffe, die nur von wenigen Mikro-Organismen abgebaut werden können. Auch bei potentieller Abbaubarkeit bleibt der Chemikalien-Eintrag, v. a. der persistenter Umwelt-Chemikalien, kritisch zu betrachten!

Quellen:

1. Scheunert, Irene: Mikrobieller Abbau organischer Fremdstoffe im Boden, Chemie in unserer Zeit / 28. Jahrgang, 1994 / Nr. 2
2. Strasburger, E. et al.: Lehrbuch der Botanik, 35. Aufl., Heidelberg, Berlin, Spektrum akad. Verl., 2002
3. Baumeister, Peter: Freiland- und Laborversuche zum zeitlichen Verlauf des Abbaus einiger Herbizide in verschiedenen Böden und Bodentiefen, Dissertation am Institut für Phytomedizin der Universität Hohenheim, 1978
4. www.bayern.de/lfw/service/download/jb99-2000/jb1999-2000_Kap3.pdf 26.04.05