

# Das Potenzial des biologischen LCKW-Abbaus

Ein weiterer Feldversuch zum Abbau von LCKW bei extremer Schadstoffbelastung

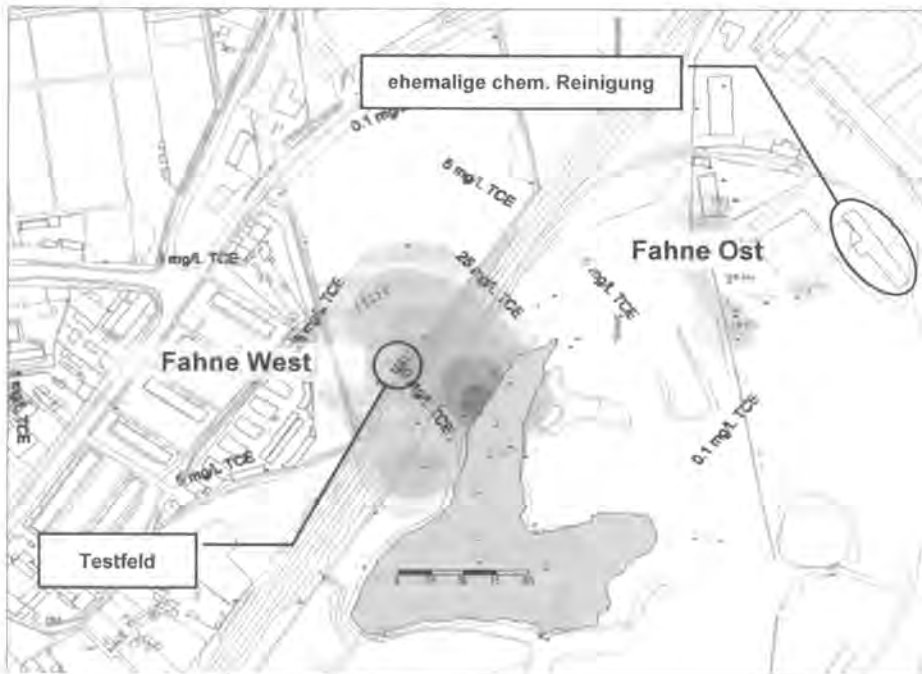


Bild 1: Lage des Testfeldes in der Nähe eines Eintragsherdes mit Darstellung der TCE-Konzentrationen [mg/l]

LCKW-Abbau durch Zugabe von organischem Substrat im kontaminierten Aquifer initiiert und möglichst auch optimiert werden kann. Fragen zur Substratmenge, zum Dosierungsintervall, zum Stoffausbreitungs- und zum Abbauverhalten unter Feldbedingungen standen hierbei im Vordergrund. Der hier vorgestellte Feldversuch sah die Simulation des durch hydraulische Maßnahmen gezielt gesteuerten biologischen Abbaus der LCKW vor. Als organisches Substrat wurde Milchsäure verwendet. Die Eignung von Milchsäure bzw. deren Salz Lactat zur Initiierung des biologischen Abbaus der LCKW ist belegt [8, 9]. Milchsäure ist gut lagerbar und sehr gut wasserlöslich, wodurch sie hervorragend für eine automatisierte, kontinuierliche Dosierung geeignet ist.

## Beschreibung des Testfeldes

Das Testfeld liegt auf einer Grünlandfläche westlich eines Bahndammes in unmittelbarer Nähe eines Eintragsherdes. Die Belastungen des Grundwassers mit LCKW im Einzugsbereich des Testfeldes betragen in der Summe 80–100 mg/l, wobei TCE mit bis zu 98 % die Primärkomponente darstellt. Lage des Testfeldes und Kontaminationssituation im Ausgangszustand sind in Bild 1 dargestellt.

Der flächenhaft anstehende obere Grundwasserleiter (GWL) führt freies Grundwasser mit einem örtlichen Flurabstand von 0,2–0,5 m. Die wasserführende Mächtigkeit der feinkörnigen, zur Basis auch mittel- bis grobkörnigen Sande im oberen GWL beträgt im Testfeld durchschnittlich 8,5 m, unterlagert von bindigem Mergel. Das Grundwasser fließt im ungestörten Zustand bei Trockenwetter mit einer Geschwindigkeit von 12 cm/d bei flachem Gefälle von 0,2–0,5 ‰ nach Westen ab. Ein östlich des Bahndammes benachbartes Oberflächen-gewässer wirkt hierbei entlastend auf den oberen GWL. In Abhängigkeit von Niederschlägen kann es temporär zur Ausbildung einer Wasserscheide längs des Testfeldes kommen, die einen Fließstillstand bzw. sogar eine Umkehrung der Fließrichtung in Richtung Teich induziert.

Mark Zittwitz, Peter Hein, Inge Pistiolis, Anna Moschick, Martina Freygang, Jochen Großmann

Am Standort einer ehemaligen chemischen Reinigung auf einem Kasernengelände der ehemaligen russischen Streitkräfte (WGT) und in dessen Umfeld wurden zwei großflächige LCKW-Eintragsherde lokalisiert. Die daraus resultierenden Fahnen im oberen und unteren Aquifer erstrecken sich auf einer Gesamtlänge von mehr als 1000 m und reichen bis in 8 bzw. 40 m Tiefe. Die in den Fahnenzentren ermittelten LCKW-Belastungen betragen zwischen 75 und 350 mg/l [1].

Anhand der behördlich bestätigten Gefährdungsabschätzung wurden in 2005 Strategien zur Sicherung und Sanierung der wichtigsten betroffenen Schutzgüter diskutiert und daraus im Folgejahr ein Gesamtsanierungskonzept abgeleitet [1], in dessen Umsetzung u. a. Sicherungskombinationen in zwei Feldversuchen auf einer Fläche von jeweils ca. 200 m<sup>2</sup> zum anaeroben mikrobiologischen LCKW-Abbau über einen Beobachtungszeitraum von 1,5 Jahren detailliert untersucht wurden [2].

An LCKW-kontaminierten Standorten wird bei Vorhandensein anaerober Bedingungen häufig ein natürlicher Abbau von Tetra- und Trichlorethen (TCE) durch den Prozess der reduktiven Dechlorierung beobachtet [3]. Am Standort lagen neben den hohen Belastungen mit TCE in den Fahnenkernen Hinweise auf einen unvollständigen mikrobiellen Abbau vor, abzulesen an der Akkumulation von cis-Dichlorethen (c-DCE) in bestimmten Fahnenregionen. Darüber hinaus konnten in Proben vom Standort Mikroorganismen der Gattung *Dehalococcoides sp.* nachgewiesen werden [4], deren Fähigkeit zum vollständigen Abbau der LCKW belegt ist [5–7].

Anhand der beiden, aktiv wie auch passiv durchströmten Versuchsfelder war zu untersuchen, ob ein vollständiger mikrobieller

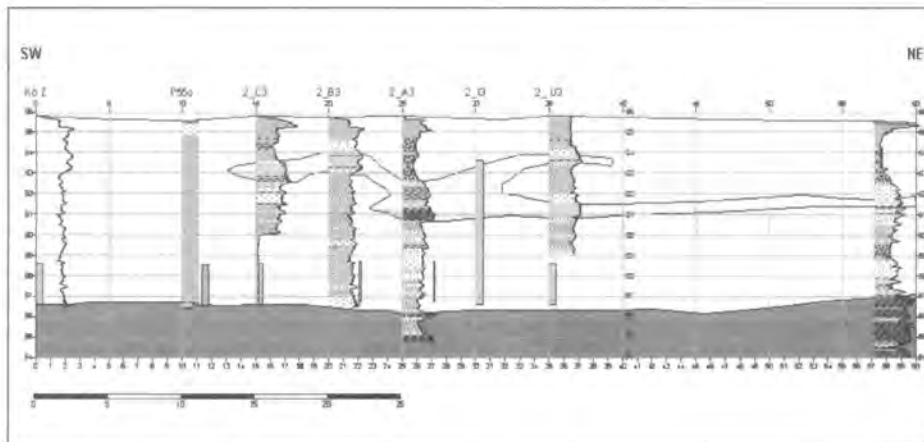


Bild 2: Profilschnitt (Nordost – Südwest) durch das Testfeld

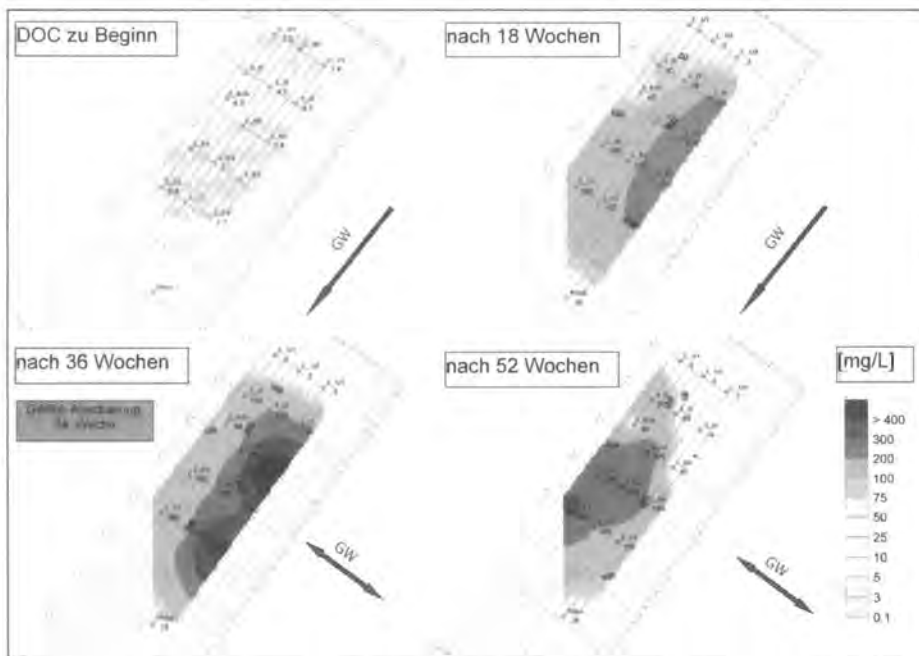


Bild 3: DOC-Konzentrationen [mg/l] vor und während der Infiltration von Milchsäure im Anstrom, Ausbreitung nach Einstellung von GW-Förderung und Infiltration in der 34. Woche

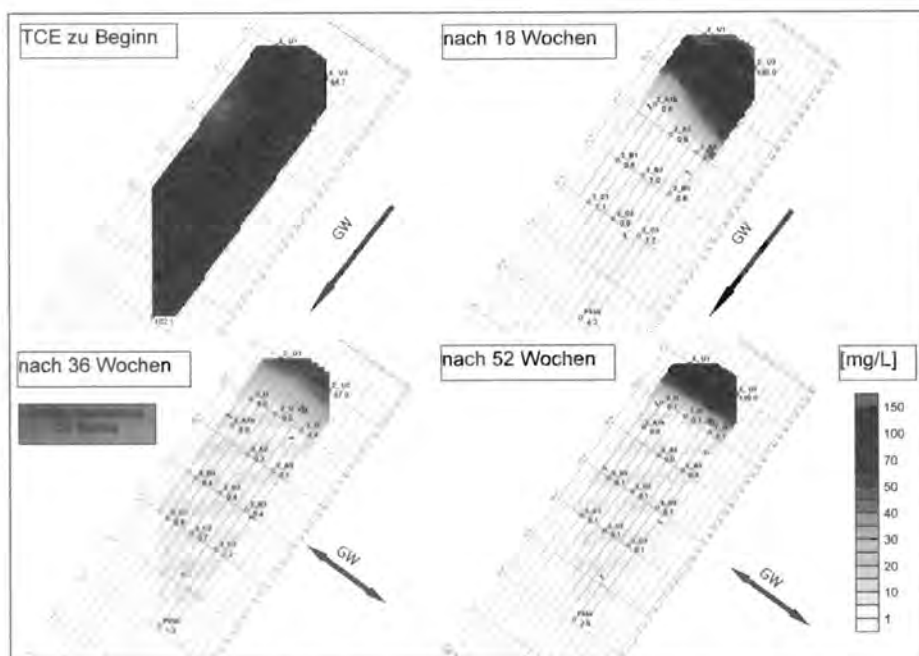


Bild 4: TCE-Konzentrationen [mg/l] vor und während der Infiltration von Milchsäure im Anstrom, Ausbreitung nach Einstellung von GW-Förderung und Infiltration in der 34. Woche

Die geochemischen Eigenschaften des Untergrundes sind durch die Einbettung des Testfeldes in ein bereits langjähriges, umfangreiches Standortmonitoring sehr gut bekannt. Zur Erweiterung der Kenntnisse über die geologischen und hydrogeologischen Eigenschaften des Untergrundes wurden feinskalige Untersuchungen im Bereich des Testfeldes durchgeführt. Insgesamt wurden auf einer Fläche von ca. 200 m<sup>2</sup> 20 EC-logs und zehn Slugtests durchgeführt sowie vier Trockenbohrungen abgeteufelt. Die Ergebnisse sind in Form eines Profilschnitts in Bild 2 zusammengefasst.

Für die Erprobung verschiedener Sanierungsstrategien wurde am Testfeld eine entsprechende Infrastruktur geschaffen. Insgesamt wurden ein Förderbrunnen sowie 15 Messstellen in drei Transekten errichtet, von denen drei als getrennt ansteuerbare Infiltrationsbrunnen genutzt werden konnten.

Der Feldversuch wurde über einen Zeitraum von 15 Monaten in zwei Versuchsphasen durchgeführt. In Phase 1 wurde über neun Monate zur Schaffung hydraulisch kontrollierter Bedingungen ein Dauerpumpversuch mit einer durchschnittlichen Förderrate von 2,5 m<sup>3</sup>/h mit Entnahme am Brunnen P550 gefahren. Das geförderte Wasser wurde in einer Anlage vor Ort gereinigt. Ein geringer Teilstrom des an P550 entnommenen Grundwassers wurde im Testfeld reinfiltriert. In einer Dosieranlage wurde dem entnommenen Teilstrom Milchsäure (8 kg/d) zugesetzt.

Die Dimensionierung des Pumpversuches erfolgte auf Basis eines kalibrierten lokalen Strömungsmodells [10]. Die Einhaltung kontrollierter Bedingungen wurde durch kontinuierliche Loggermessungen des Grundwasserstandes im Bereich des Testfeldes belegt. Die Spiegeldifferenz im Bereich des Testfeldes betrug in Fließrichtung 12 bis 13 cm. Die Grundwasserfließgeschwindigkeit unter Einfluss des Pumpversuches wurde anhand von Tracerversuchen mit etwa 45 cm/d bestimmt. Das Wasser floss damit etwa viermal schneller als im natürlichen Abstrom. In der Phase 1 wurde das Porenvolumen im Testfeld sechsmal ausgetauscht.

Um einen vollständigen Abbau der LCKW zu erzielen, musste die zu schnelle Durchströmung des Testfeldes und die kontinuierliche Nachlieferung von TCE mit der Grundwasserumwälzung in Phase 1 unterbunden werden. Deshalb wurden die Grundwasserförderung und die damit verbundene Substratdosierung in der 34. Woche eingestellt, sodass das Testfeld in der Folge unter dem Einfluss der oben beschriebenen natürlichen hydraulischen Bedingungen stand. Die Wasserreinigungsanlage wurde in Phase 2 jedoch weiter vorgehalten, um unerwünschte Freisetzungen von Schadstoffen unterbinden zu können.

Im Versuchsverlauf wurden die Parameter Leitfähigkeit, pH-Wert, Redoxpotenzial und

Temperatur sowie gelöster Sauerstoff im Rahmen der monatlichen Beprobung aller Grundwassermessstellen aufgenommen. Die Proben wurden auf den Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC), Ethen und Sulfat sowie auf LCKW analysiert. Aus [1] war bekannt, dass Nitrat und Eisen nur in geringem Umfang im Grundwasser enthalten waren. Diese Parameter wurden deshalb nur stichprobenhaft in das Testfeldmonitoring aufgenommen

### Ergebnisse

Der DOC im Ausbreitungsbereich (Messstellenreihen A, B, C) stieg im Verlauf der ersten zwölf Wochen des Feldversuchs kontinuierlich auf Werte zwischen 300 und 400 mg/l an und blieb bei dauerhafter Zudosierung von Milchsäure erwartungsgemäß konstant auf diesem Niveau (Bild 3). Ab der 26. Woche kam es in den Infiltrationsbrunnen zu deutlichen Aufhöhungen des Grundwasserspiegels infolge nachlassender Durchlässigkeit, sodass die Substratzugabe auch in den Anstrommessstellen zu einer Erhöhung des DOC führte.

Nach Abschaltung der aktiven Grundwasserumwälzung und der damit verbundenen Substratdosierung in der 34. Woche nahm der DOC bei natürlicher Fließrichtung und infolge stark reduzierter Gradienten nur langsam wieder ab. So lag der DOC nach 52 Wochen immer noch bei etwa 200 mg/l.

Auswirkungen auf den pH-Wert waren nur in den Infiltrationsbrunnen (Werte im Mittel bei pH 5,5) und gegen Versuchsende in den Messstellen des Ausbreitungsbereiches (vereinzelt Werte < pH 6) zu verzeichnen.

Das Redoxpotential sank mit der Ausbreitung des DOC innerhalb der ersten zwölf Wochen von -100 mV bis auf Werte um -400 mV ab, nahm aber nach Abschaltung der Substratdosierung rascher wieder zu, sodass nach 52 Wochen wieder Werte um -100 mV gemessen wurden.

Die Abnahme des Redoxpotenzials korrelierte erwartungsgemäß mit dem Verbrauch der Elektronenakzeptoren im Zuge der mikrobiellen Verwertung der Milchsäure. So nahm der Sulfatgehalt im Ausbreitungsbereich innerhalb von 18 Wochen von ursprünglich 150 mg/l auf einstellige Werte ab. Der Wiederanstieg durch nachströmendes, nicht behandeltes Grundwasser setzte erst in der 52. Woche wieder ein.

Nachdem zu Beginn des Feldversuchs die TCE-Konzentrationen im gesamten Testfeld mit ca. 100 mg/l gleichmäßig hoch ausfielen, nahm die TCE-Belastung mit der Ausbreitung des Substrates im Testfeld rasch ab (Bild 4). Nach vier Wochen war TCE in den A-Messstellen, nach acht Wochen in den B-Messstellen und nach zwölf Wochen auch in den C-Messstellen vollständig zu cis-DCE umgesetzt. Die cis-DCE-Konzentrationen (Bild 5) nahmen in der Folge noch weiter zu

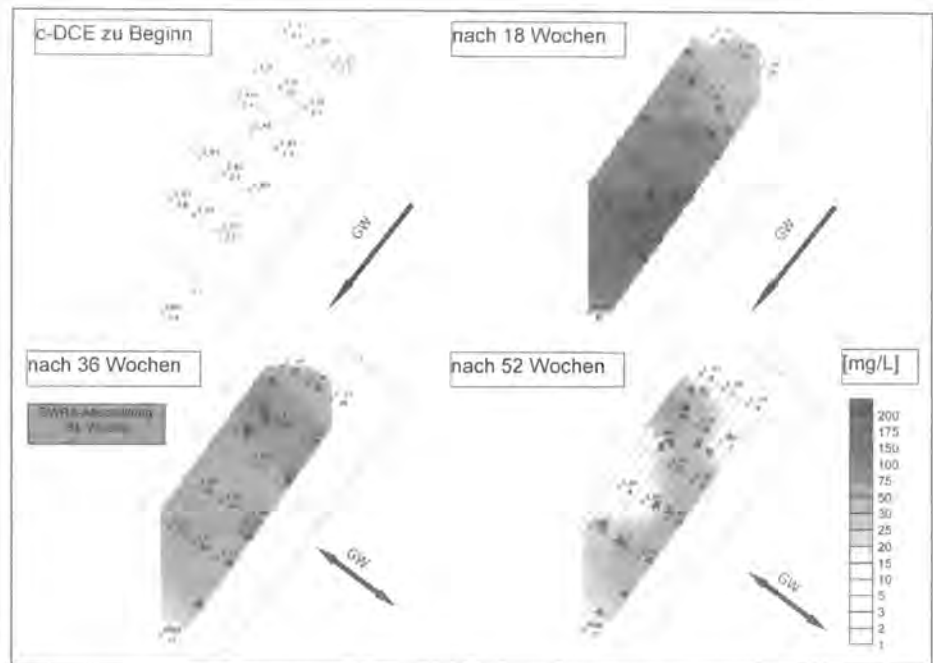


Bild 5: cis-DCE-Konzentrationen [mg/l] vor und während der Infiltration von Milchsäure im Anstrom, Ausbreitung nach Einstellung von GW-Förderung und Infiltration in der 34. Woche

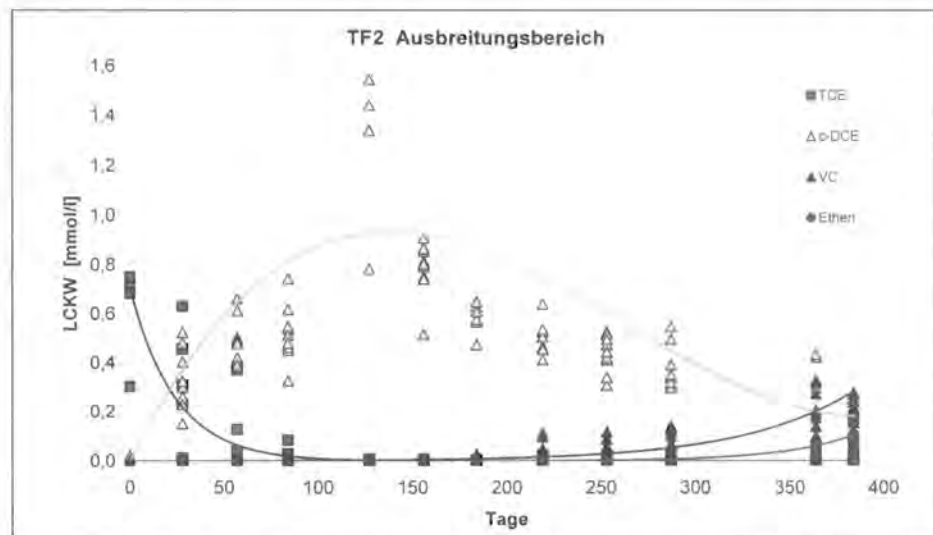


Bild 6: Zeitlicher Verlauf aller LCKW-Einzelkomponenten und Ethen [mmol/l] im Infiltrationsbereich des Testfeldes 2 (Gesamtheit aller Messungen für A1 bis C3); Maximalwerte nach 130 Tagen im Januar 2007 durch den Sturm „Kyrill“

und erreichten nach 18 Wochen ein Maximum bei zum Teil dem Doppelten der Ausgangsbelastung von TCE. Ursachen für diesen Anstieg lagen vermutlich zum einen in der Freisetzung sorbierter Schadstoffe durch zwischenzeitlich gebildete Biotenside, zum anderen wurden an der Bodenmatrix sorbierte Schadstoffe im Testfeld infolge des Kyrill-Unwetters im Januar 2007 kurzzeitig im Bereich des gesamten Standortes mobilisiert, wie zahlreiche benachbarte Messstellen belegten.

Die weitere Reduktion von cis-DCE erfolgte nur sehr langsam. Bildungen von Vinylchlorid (VC) und Ethen wurden bis zur 34. Woche nicht beobachtet. Ursache war die zu schnelle Durchströmung des Testfeldes in Verbindung mit einer kontinuierlichen Nachlieferung von TCE im Zuge der Grundwasserumwälzung.

Nach Abschalten der Grundwasserentnahme und Beendigung der Milchsäure-Reinfiltration in der 34. Woche wurden erstmalig nach 36 Wochen Bildungen von VC und Ethen beobachtet, die bis zur 52. Woche weiter zunahm. Maxima der VC- und Ethenbildung wurden jeweils an den gleichen Messstellen beobachtet, wodurch eine vollständig ablaufende Dechlorierung belegt werden konnte. Gleichzeitig reduzierte sich die LCKW-Gesamtbelastung in einzelnen Messstellen auf bis zu > 95%.

Den Gesamtverlauf aller LCKW-Komponenten sowie die Bildung von Ethen im Beobachtungszeitraum zeigt Bild 6. Die Schadstoffabnahme im Versuchsverlauf mit LCKW-Reduktionen um bis zu 80%, verbunden aber auch mit gravierenden jedoch lediglich temporären VC-Bildungen, belegte den Erfolg des Pilotversuches deut-



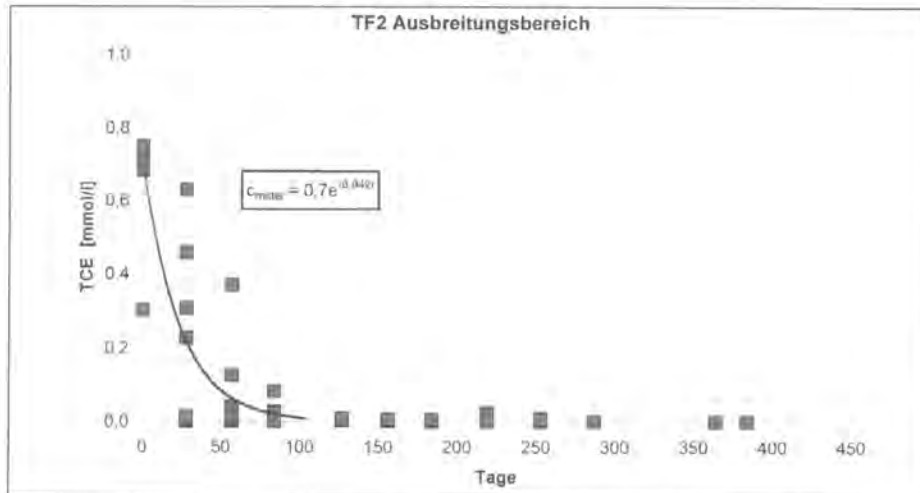


Bild 7: TCE-Verlauf [mmol/l] im Ausbreitungsbereich des Testfeldes (Gesamtheit aller Messungen von A1-C3) mit Regressionskurve (Abbau 1. Ordnung)

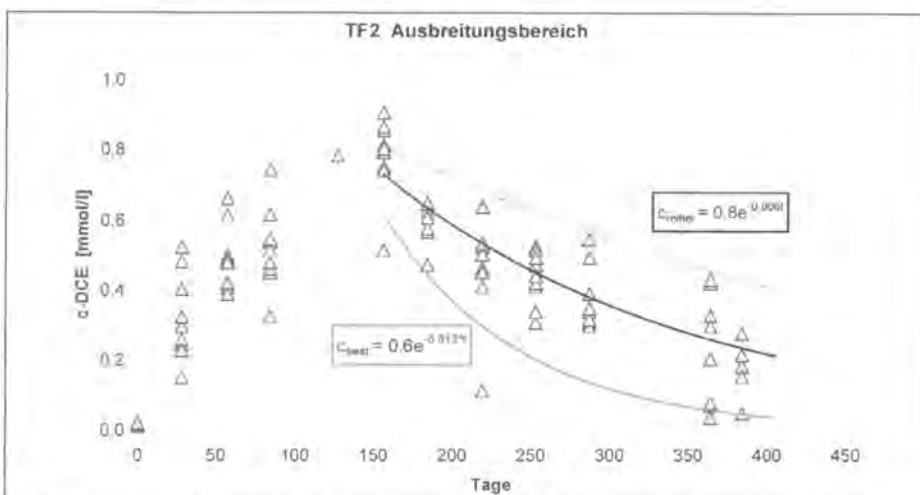


Bild 8: cis-DCE-Verlauf [mmol/l] im Ausbreitungsbereich des Testfeldes (Gesamtheit aller Messungen von A1-C3) mit Regressionskurve (Abbau 1. Ordnung)

lich. Durch den kontinuierlichen Zustrom kontaminierten Grundwassers war am Ende des Versuches infolge der ab der 34. Woche eingestellten Substratdosierung wieder eine Zunahme der Belastungen mit TCE und cis-DCE festzustellen.

Aus den Ergebnissen konnten mittlere Abbaukonstanten 1. Ordnung für TCE von  $-0,042 \text{ d}^{-1}$  (Bild 7), für cis-DCE nach Einstellung von Förderung und Zudosierung von  $-0,006 \text{ d}^{-1}$  (Mittelwert) bis zu  $-0,012 \text{ d}^{-1}$  (Maximum) (Bild 8) bestimmt werden.

Es gilt:  $c = c_0 \cdot e^{-\lambda t}$

mit:  
 c: Konzentration zum Zeitpunkt t;  
 $c_0$ : Konzentration zu Beginn;  
 $\lambda$ : Abbaurate;  
 t: Zeit

Es findet sich eine überraschend gute Übereinstimmung mit [2] wo ebenfalls eine Abbaukonstante von  $-0,012 \text{ d}^{-1}$  für cis-DCE bei Ausgangsbelastungen von 50 mg/l ermittelt wurde sowie mit [11], wo im Feld eine Abbaukonstante 1. Ordnung von  $-0,018 \text{ d}^{-1}$  (LCKW-Summe) bei allerdings deutlich geringeren Ausgangsbelastungen von 0,25 mg/l ermittelt wurde.

Ein Abbau 1. Ordnung bedeutet, dass der Abbau nur abhängig von der Konzentration der Schadstoffe (Edukte) ist bzw. der Bildung/Nachlieferung der Metaboliten, die jeweils das Edukt der nächsten Abbaustufe darstellen. Dies bedeutet im Umkehrschluss, dass die Prozesse nicht limitiert werden durch

- einen Mangel an Co-Substrat und infolgedessen von Elektronendonatoren,
- eine kompetitive Hemmung, verursacht bspw. durch Sulfatreduktion und/oder Methanogenese,
- die Populationsdichte: sowohl Mikroorganismen, die PCE und TCE zu cis-DCE dechlorieren als auch Mikroorganismen, die cis-DCE und VC zu Ethen dechlorieren, sind demnach in ausreichender Zahl vorhanden; die maximal verträgliche Populationsdichte wird nicht überschritten,
- den pH-Wert,
- die Verfügbarkeit der LCKW infolge variierender Sorptions- und Desorptionsvorgänge

Da der Abbau von cis-DCE im vorliegenden Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, kann diese Abbaurate als reprä-

sentativ für den gesamten LCKW-Abbau angesehen werden. Der anhand der Schadstoffabnahme zum Versuchsende deutlich prognostizierbare Sanierungserfolg einer biologischen Sanierungsmaßnahme hängt demzufolge am Standort nur von der zur Verfügung stehenden Sanierungszeit sowie von einer optimalen Steuerung der – prinzipiell verstandenen – Prozesse ab.

Das Monitoring im Versuchsfeld wird zur Zeit fortgesetzt, um die weiterhin ablaufenden mikrobiellen Abbauprozesse, insbesondere die weitere Abnahme der temporär aufgetretenen VC-Gehalte zu kontrollieren. ■

#### Literaturhinweise:

- [1] Hein, P. (2005): Abschließende Gefährdungsabschätzung „Kaserne Schönfelder Weg“/B-Planfläche „Am Teufelspfuhl“ - Aktuelle Untersuchungen zur Ausbreitung der GW-Fahnen im Abstrom der WGT-Liegenschaft und des Oberflächengewässers „Teufelspfuhl“ im Rahmen des KONVER-Projektes. AG: Brandenburgische Boden Gesellschaft mbH (unveröffentl.).
- [2] Zitzwitz, M., Kilpert, S., Hein, P., Freygang, M. (2007) Das Potenzial des biologischen Abbaus, Abbau von LCKW bei extremer Schadstoffbelastung unter Einsatz von Melasse. TerraTech 1-2/2007, S. TT 20-TT 24.
- [3] Schiedek, T., Teutsch, G., Grathwohl, P. (1997) Literaturstudie zum natürlichen Rückhalt/Abbau von Schadstoffen im Grundwasser, Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung, Band 35/97, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg.
- [4] Hein, P., Kilpert, S. (Juli 2005): Mikrobiologische Laboruntersuchungen zur Abbaubarkeit von LCKW in Sedimenten des Teufelspfuhls im Rahmen des KONVER-Projektes Gefährdungsabschätzung „Kaserne Schönfelder Weg“/B-Planfläche „Am Teufelspfuhl“ AG: Brandenburgische Boden Gesellschaft mbH (unveröffentl.).
- [5] McCarty, P.L. (1996): Biotic and abiotic transformation of chlorinated solvents in groundwater. In: Symposium on Natural Attenuation of Chlorinated Organics in Groundwater, Dallas 1996.
- [6] Maymó-Gatell, X., Chien, Y.T., Gosset, J.M., Zinder, S.H. (1997) Isolation of a bacterium that reductively dechlorinates tetrachloroethene to ethane. Science 276, 1568 – 1571.
- [7] Kube, M., Beck, A., Zinder, S.H., Kuhl, H., Reinhardt, R., Adrian, L. (2005) Genome sequence of the chlorinated compound – respiring bacterium *Dehalococcoides species strain CBDB1*. Nature Biotechnology 23: 1269-1273.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (Hrsg.) (2000) Engineered Approaches to In Situ Bioremediation of Chlorinated Solvents: Fundamentals and Field Applications. EPA 542-R-00-008. U.S. Environmental Protection Agency, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington, DC 20460.
- [9] Harkness, M.R., Bracco, A.A., Brennan, M.J., Jr. DeWeerd, K.A., Spivack, J.L. (1999) "Use of bioaugmentation to stimulate complete reductive dechlorination of trichloroethene in Dover soil columns." Environmental Science and Technology. Volume 33. Pages 1100-1109.
- [10] Moschick, A. & Hein, P. (2006): Dokumentation des aktualisierten GW-Strömungsmodells im Rahmen des KONVER-Projektes „WGT-Kaserne Schönfelder Weg“/B-Planfläche „Am Teufelspfuhl“ AG: Brandenburgische Boden Gesellschaft mbH (unveröffentl.).
- [11] Held, T., Blotvogel, J., Jacob, H., Dörr, H., Schlorke, N., Gödel, H.-U. (2006) In-situ Reaktive Zone (IRZ) - Einsatz von Melasse zur mikrobiellen In-situ-Sanierung einer LCKW-Kontamination im Grundwasser. Altlastenspektrum 4/2006, pp. 208-215.