

Das Potenzial des biologischen LCKW-Abbaus

Fortsetzung eines Feldversuches mithilfe von Melasse



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

Auf dem Gelände einer ehemaligen chemischen Reinigung wurde untersucht, ob sich ein bereits vorhandener mikrobieller Abbau so weit gesteigern lässt, dass ein vollständiger Abbau in möglichst kurzer Zeit erreicht werden kann. Im hier beschriebenen Feldversuch wurde dazu Melasse in den oberen Grundwasserleiter injiziert.

An dem in [1] vorgestellten 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 m bzw. 40 m Tiefe. Die in den Fahnenzentren ermittelten LCKW-Belastungen betragen zwischen 75 und 350 mg/l [2].

Neben den hohen Belastungen mit TCE in den Fahnenkernen lagen Hinweise auf einen unvollständigen mikrobiellen Abbau vor, abzulesen an der Akkumulation von cis-DCE in bestimmten Fahnenregionen. Darüber hinaus konnten in Proben vom Standort Mikroorganismen der Gattung *Dehalococcoides* sp. nachgewiesen werden [3], deren Fähigkeit zum vollständigen Abbau der LCKW belegt ist [4], [5], [6].

Ergebnisse der ersten vier Monate

Die Charakterisierung des Standortes, der Ausbau des Testfeldes, das Monitoringprogramm sowie die Ergebnisse nach 16 Wochen wurden in [1] detailliert beschrieben. Am Testfeld wurden 15 vollkommen verfiltrierte Grundwassermessstellen in drei Transekten eingerichtet. Um die speziell an der Aquifersohle ablaufenden Prozesse eines LCKW-Transportes und potenziellen Abbaus beobachten zu können, wurden zusätzlich drei Sondermessstellen (B1u, B3u und D2u) mit Filtertiefen von 7–9 m uGOK ausgebaut. Darüber hinaus befinden sich im Bereich des Testfeldes die Bohrpegel P56o und P35o. Die Injektion der Melasse erfolgte mithilfe der Direct-Push-Technologie an neun Ansatzpunkten in jeweils drei Teufenbereichen. Die Lage von Injektions- und Beobachtungspunkten am Testfeld zeigt **Bild 1**.

Der Einflussradius der Melasse-Injektion wurde mit 1 bis 2,5 m bestimmt. Es konnte gezeigt werden, dass durch die Injektion von Melasse, auch bei Ausgangsbelastungen von > 50 mg/l ein mikrobieller Abbau induziert werden konnte. Die TCE-Belastung wurde innerhalb von sechs Wochen vollständig zu cis-DCE umgesetzt. Nach 16 Wochen war die Konzentration Σ LCKW z. T. um bis zu 60 % zurückgegangen. Für TCE wurde eine mittlere Abbaurrate von 0,025 d⁻¹ und für cis-DCE von 0,012 d⁻¹ ermittelt.

In [1] wurde diskutiert, welche Milieubedingungen erfüllt sein müssen, um den anaeroben Abbau des Zwischenproduktes cis-DCE zu VC und Ethen wirksam in Gang zu setzen sowie welche Rolle die Anwesenheit konkurrierender Elektronendonatoren (vor allem Sulfat) im Hinblick auf die (zu vermeidende) Akkumulation von cis-DCE spielt.

Offene Fragen

Im Mittelpunkt der Betrachtung stand nun die Frage, ob nach der erfolgreichen Initiierung der Abbauprozesse ein vollständiger mikrobieller LCKW-Abbau durch fortgesetzte Zugabe von organischem Substrat im kontaminierten Aquifer erreicht und modellgestützt möglichst auch optimiert werden kann. Zur belastbaren Prognose der beobachteten Zonierung von Ethenen mit abnehmendem Chlorierungsgrad in

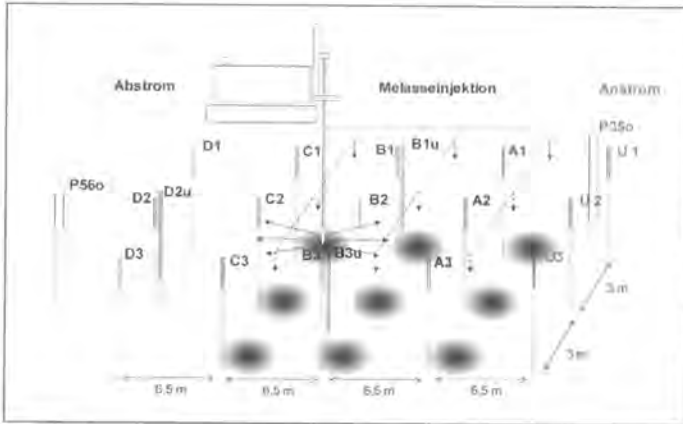


Bild 1: Lage von Injektions- und Beobachtungspunkten am Melasse-Testfeld, 1er- bis 3er-Transekten mit U (Anstrom), A-C (Beobachtung im Injektionsfeld) und D, P56o (Beobachtung im Abstrom der Injektion)

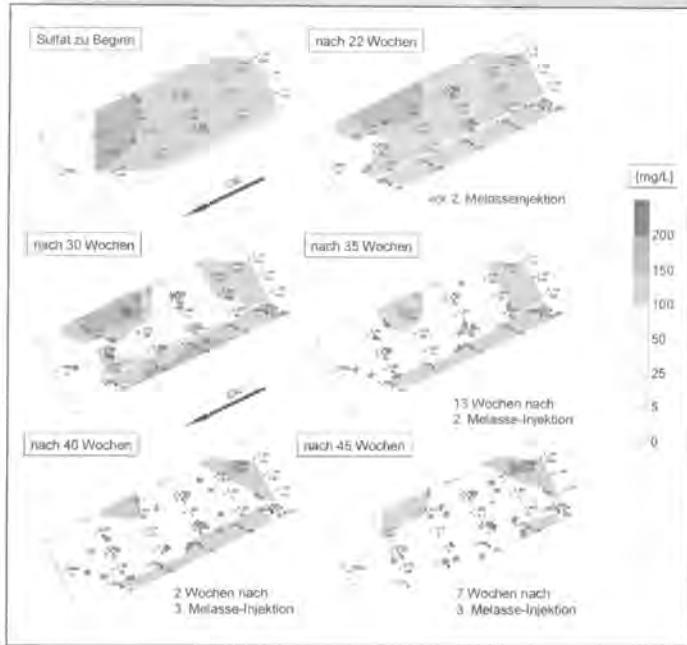


Bild 2: Flächenhafte Darstellung der Entwicklung der Sulfatgehalte [mg/l] im Testfeld in der 2. Versuchshälfte im Vergleich zum Beginn im Sommer 2006

Grundwasserfließrichtung anhand eines gekoppelten Transport-/Reaktionsmodells wurden die hydrodynamischen und geohydraulischen Standortbedingungen zur Beschreibung des konvektiven und dispersiven Stofftransports (Gefälle, Permeabilität, effektive Porosität) verlässlich ermittelt. Weiterhin erforderlich waren folgende Größen:

- eingebrachte Masse an Zuschlagsstoff, räumliche Verteilung der resultierenden Ausgangskonzentrationen (DOC) in Abhängigkeit vom Einbringungsintervall
- zeitlich-räumlicher Verlauf der DOC-Ausbreitung bei gleichzeitigem Verbrauch des Zuschlagsstoffes durch mikrobielle Umsetzung (Abbaukinetik)
- Ausgangsverteilung konkurrierender Elektronenakzeptoren, Nachlieferung im durchströmten Feld
- Ausgangsverteilung gelöster und feindispers verteilter Lösemittelphase im zu behandelnden Aquifer; Nachlieferung gelöster Schadstoffe aus dem Anstrom
- Freisetzung gelöster Schadstoffe aus der Bodenmatrix (Quelltherm: Desorption) und Festlegung an der Bodenmatrix (Sorption, z. B. an Ton, Schluff, Torf etc.)

■ zeitlich-räumlicher Verlauf chlorierter und dechlorierter Ethene sowie konkurrierender Elektronenakzeptoren (Transformations- bzw. Abbaukinetik der Schadstoffe)

Desweiteren stellten sich prinzipiell folgende verfahrensorientierte Fragen:

- Substratauswahl? Menge? Art der Einbringung? Periodisch/dauerhaft? Nur im schadstoffbelasteten Horizont oder über eine Mindestmächtigkeit auch in darüber und darunter gelegenen, unbelasteten Horizonten?
- Ist die Substrateinbringung im Projektverlauf mit zunehmender „Alterung“ bei eingefahrener Abbauzone anzupassen? Wie wirkt sich ein „Zuviel“ oder „Zuwenig“ auf den Abbau aus? Welche Kriterien können für eine derartige Beurteilung herangezogen werden?
- Erforderliche Länge der Injektionszone im Aquifer in Abstromrichtung?

Installation einer vierten Transekte

Das Testfeld wurde nach vier Monaten an seinem Südrand um eine vierte Transekte

(U4u – D4u) mit einer anstromigen Fe(0)-Reaktionszone erweitert. Hierzu wurden per Direct-Push ca. 300 kg Splittereisen im unteren Abschnitt des oberen GWL bei 5,5 – 9,5 m uGOK in sieben Bohrpfehlen eingebracht. Ziel dieser Installation war vorrangig, mithilfe der am Fe(0) stattfindenden Redoxprozesse eine Milieuumstellung im Abstrom dieser kleinskaligen reaktiven Zone zu erzeugen und gleichzeitig die TCE-Anstromkonzentration an der nächstfolgenden Grundwassermessstelle (GWMS) A4u deutlich zu verringern. Zur gezielten Beobachtung der im Basalhorizont ablaufenden Prozesse wurde die 4er-Transekte nur im Sohlabschnitt des oberen GWL zwischen 7–9 m uGOK verfiltriert.

Melasseinjektionen

Melasse wurde über den Beobachtungszeitraum von insgesamt 14 Monaten in drei Kampagnen (zu Beginn sowie nach 5,5 und 8 Monaten) jeweils 1 m im Oberstrom der neun Messstellen A1 – C3 sowie in jeweils drei Teufenbereichen (7 m, 5 m, 3 m unter GOK) über die gesamte Mächtigkeit des Aquifers direkt in den Untergrund injiziert (Bild 1). In der zweiten und dritten Injektionskampagne wurde neben den genannten Ansatzpunkten zusätzlich Oberstrom von A4, B4 und C4 Melasse injiziert.

Die bei der ersten Injektionskampagne eingebrachte Menge an Melasse wurde so dimensioniert, dass die infolge der biologischen Verwertung der Melasse gebildete Menge an Wasserstoff stöchiometrisch ausreicht, um sämtliche im Testfeld vorhandenen und mit dem Grundwasseranstrom in vier Monaten nachgelieferten Elektronenakzeptoren und LCKW zu reduzieren. In den Folgekampagnen erfolgte die Dimensionierung des Melasseinsatzes anhand der Nachlieferung von Elektronenakzeptoren und LCKW mit dem Anstrom. Insgesamt wurden rund 3,5 t Melasse injiziert. Das Porenvolumen im Testfeld wurde dabei etwa viermal ausgetauscht.

Der DOC zeigte fünf Wochen nach der ersten Melasseinjektion im Bereich A1–C3 eine deutliche Zunahme von ursprünglich 3–5 mg/l auf 300 mg/l bei relativ gleichmäßiger Verteilung. Mit fortschreitender Versuchsdauer nahm innerhalb von fünf Monaten der DOC, bedingt durch Abbau und Verteilung der Melasse mit dem Grundwasserstrom wieder auf Werte < 20 mg/l ab. Der Abbau 1. Ordnung verlief mit einer Konstante von 0,03 d⁻¹. Erwartungsgemäß war nach der zweiten und dritten Injektion jeweils erneut eine starke Zunahme auf durchschnittlich 500–800 mg/l zu verzeichnen. Die unmittelbar vor der zweiten Injektion im seitlichen Abstand von nur 3 m errichtete 4er-Transekte zeigte DOC-Werte < 4 mg/l an der Aquifersohle. Diese Beobachtung bestätigte die geringe Wirkung der lateralen Dispersion: die Strö-

mung trug demnach kaum zur einer seitlichen Stoffausbreitung bei. Für den Zeitraum nach Beendigung der Feldversuche ist zu erwarten, dass der DOC spätestens nach vier bis fünf Monaten wieder auf das Niveau der natürlichen Beschaffenheit zurückfällt.

Anaerobes Milieu

Ausgangskonzentration und zeitlich-räumlicher Verlauf der mit dem anaeroben LCKW-Abbau konkurrierenden Elektronenakzeptoren (vor allem Nitrat und Sulfat) im ENA-Behandlungsbereich sowie deren Nachlieferung mit dem Anstrom stellen entscheidende Einflussgrößen dar.

Mit der ersten Melasseinjektion sank das Redoxpotential erwartungsgemäß kontinuierlich von anfänglich -80 mV auf dauerhaft -230 mV ab, und belegte damit den fortschreitenden Verbrauch der vorhandenen Elektronenakzeptoren (primär Sulfat mit 140 mg/l). Eine vollständige Sulfatreduktion wurde nach zehn Monaten verzeichnet. **Bild 2** zeigt den zeitlich-räumlichen Verlauf der Sulfatkonzentrationen im zweiten Versuchsdrittel im Vergleich zum Beginn. Deutlich erkennbar ist hier neben dem eingefahrenen Melassefeld der 1er-, 2er- und 3er-Transekte auch die vier Monate jüngere 4er-Transekte am Südrand des Testfeldes mit Werten > 100 mg/l, an der der Sulfatabbau erst langsam einsetzte, in der 45. Woche aber bereits starke Wirkung entfaltete (B4u, C4u).

Schadstoffabbau

Zur Beurteilung der Effizienz einer mikrobiellen Dehalogenierung von LCKW müssen Ausgangsverteilung gelöster LCKW und ggf. feindispers verteilter Residualphase von DNAPL im zu behandelnden Aquifer ebenso bekannt sein wie die Nachlieferung gelöster Schadstoffe mit dem Anstrom. Überprägt wird der Abbauperlauf von der möglichen Freisetzung von an der Bodenmatrix sorbierten Schadstoffen.

Die zu Beginn einheitliche TCE-Belastung mit Werten von 30-50 mg/l an den vollkommen verfilterten GWMS und von 50-60 mg/l an den basalen GWMS (B1u, B3u und D2u) im Testfeld war in der ersten Versuchshälfte in 2006 bereits nach sechs Wochen nahezu vollständig zu cis-DCE umgesetzt. Nach 11 bzw. 16 Wochen war an der C-Spalte auch ein Rückgang der cis-DCE-Belastung bis auf 40 % der Ausgangsbelastung festzustellen. Der weitere Verlauf der TCE- und cis-DCE-Gehalte im Testfeld im 1. Halbjahr 2007 im Vergleich zum Beginn im August 2006 ist in **Bild 3** bzw. in **Bild 4** dargestellt.

Am Testfeld konnten nach einem Jahr bereichsweise Reduktionen der LCKW-Konzentrationen von 70-90 % des Ausgangszustandes durch vollständige mikrobielle Dehalogenierung erzielt werden. Die

Bild 3: Flächenhafte Darstellung der Entwicklung der TCE-Gehalte [mg/l] im Testfeld in der 2. Versuchshälfte im Vergleich zum Beginn im Sommer 2006

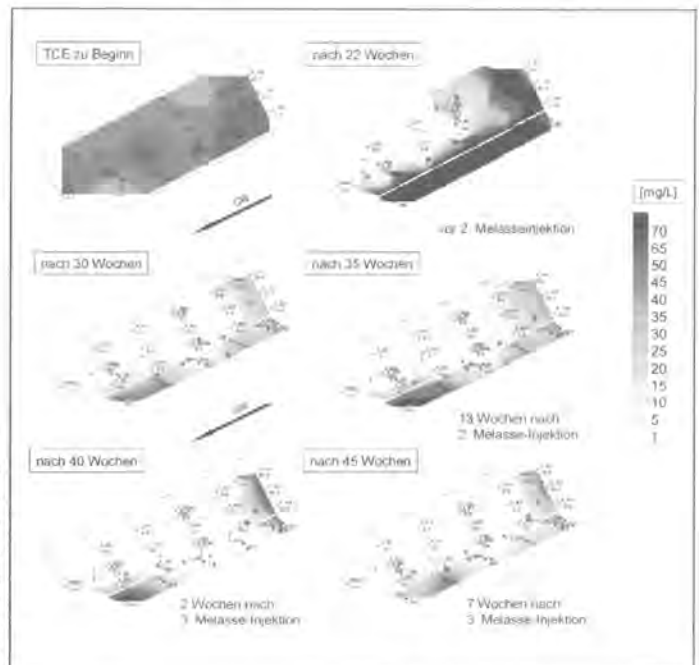
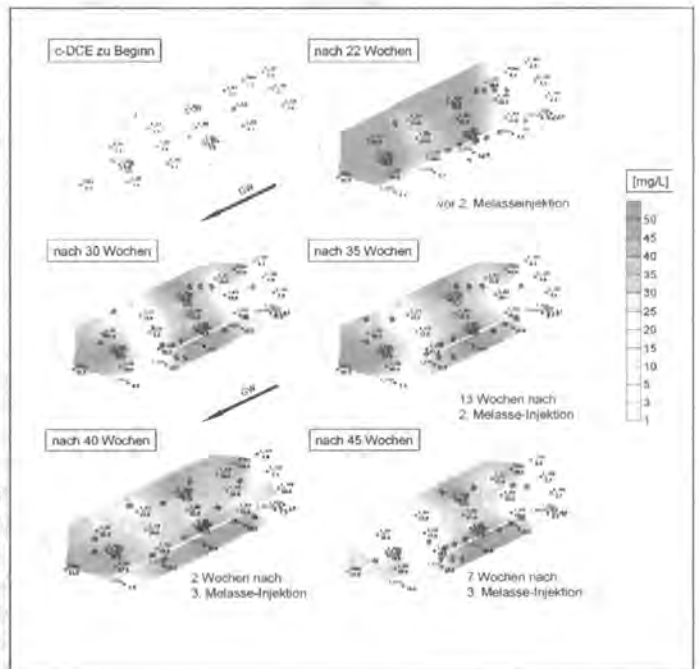


Bild 4: Flächenhafte Darstellung der Entwicklung der cis-DCE-Gehalte [mg/l] im Testfeld in der 2. Versuchshälfte im Vergleich zum Beginn im Sommer 2006



konsistentesten Abbauleistungen erzielte erwartungsgemäß die im hinteren Injektionsfeld gelegene C-Spalte.

Im Versuchsverlauf wurde nach fünf Monaten vorübergehend eine starke Zunahme von TCE und cis-DCE im Behandlungsfeld verzeichnet, die vermutlich durch den sprunghaften GW-Anstieg im Zuge des Orkans „Kyrill“ initiiert und in ihrer Wirkung von (aus dem Melassumsatz gebildeten) Biotensiden noch verstärkt wurde. Unmittelbar nach diesem Ereignis nahmen LCKW dann kontinuierlich wieder ab.

Das aber der cis-DCE-Abbau dennoch vorstatten ging, obwohl lange Zeit die Nachlieferung aus der TCE-Umsetzung überwog („Nettobildung“, Akkumulation), bewies die deutliche Abnahme von cis-DCE

sowie das zeitweilige Auftreten von VC und Ethen zum Versuchsende nach elf Monaten (**Bild 5**).

Die Gesamtbetrachtung der Summe der LCKW einschließlich VC [mmol/l] in der 1er- bis 3er-Transekte über den Untersuchungszeitraum in **Bild 5** bestätigt die Beobachtung der vollständigen Dechlorierung auch aus statistischer Sicht (**Bild 6**): 50 % aller Werte in der C-Spalte lagen bei ca. 0,2 mmol/l, wohingegen die Anstrom-(B-) und Abstromspalten(D-) im Mittel knapp 0,4 mmol/l aufwiesen. Bestenfalls wurden im Testfeld bei durchschnittlichen, um bis zu 30 % variierenden TCE-Anstromkonzentrationen an C2 LCKW-Abnahmen bereits nach 20 Wochen um bis zu 70 % beobachtet. Dies entsprach einer vollständig zu

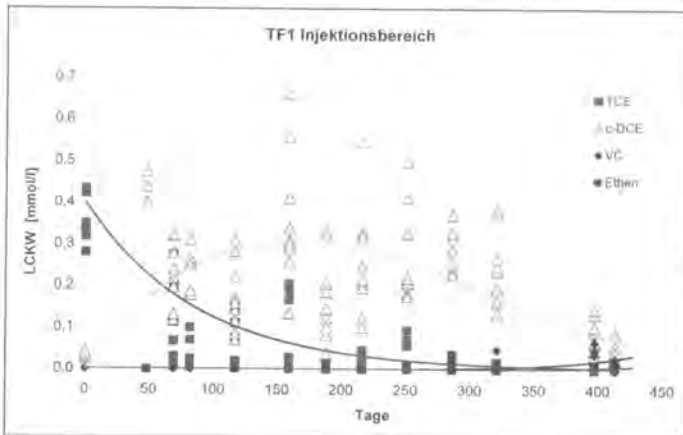


Bild 5: Zeitlicher Verlauf der LCKW-Belastung im Injektionsbereich des Testfeldes (LCKW-Einzelkomponenten und Ethen in mmol/l, Gesamtheit aller Messungen für A1 bis C3)

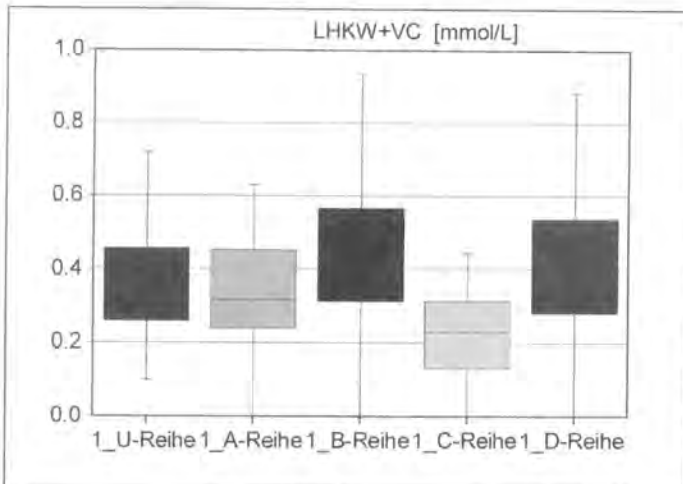


Bild 6: Räumlicher Verlauf LCKW-Belastung (Boxplots LCKW Summe einschließlich VC in mmol/l in den Transekten 1–3 des Testfeldes (Median = Querstrich in der Box))

Ethen dechlorierten TCE-Entfernung von rund 40 mg/l.

In der D-Spalte, im Abstrom des Injektionsfeldes gelegen, wurden ab der 22. Woche teilweise Abnahmen, aber auch gleich bleibende bzw. stark schwankende Werte gefunden. Die D-Spalte repräsentiert Messwerte, die gleichermaßen von biologischem Abbau und Gelösttransport von Schadstoffen und organischem Kohlenstoff aus dem Injektionsbereich überlagert werden. Auch in der D-Spalte wurden zum Versuchsende ebenfalls teilweise erhebliche VC-Konzentrationen, in Spuren auch Ethen nachgewiesen, die über die Reichweite der ENA-Maßnahme im Abstrom (hier: 6,5 m bei Fließgeschwindigkeiten von rund 12 cm/d) Auskunft geben.

Bewertung des Verfahrens

Die deutliche Abnahme der in hohen Konzentrationen vorliegenden LCKW nach Melassebehandlung legt ein ENA-Potenzial nicht nur für eine Fahnenanierung, son-

dern auch für die Sanierung der Schadstoffquelle nahe – mit allen Einschränkungen, die sich aus der zeitlich-räumlichen Begrenzung des durchgeführten Feldversuches ergaben. Für den vorgestellten Standort ist mit großer Wahrscheinlichkeit abzuleiten, dass bei einer Ausweitung der vorab im Pilotmaßstab durchgeführten Maßnahme sowohl ein vollständiger anaerober Abbau von LCKW zu Ethen als auch eine erhebliche Reduzierung der Gesamtbelastung erzielt werden kann.

Die Beobachtungen lassen für den vorgestellten Fall Rückschlüsse auf die Substratauswahl, deren Menge sowie Art und Häufigkeit der Einbringung zu. Wichtig erscheint uns die Frage, ob Elektronendonatoren nur im schadstoffbelasteten Horizont oder auch über eine Mindestmächtigkeit in darüber und darunter gelegenen, unbelasteten Horizonten einzubringen sind, um die gewünschte Milieuwirkung zu erzielen. Evident war, dass die Substrateinbringung im Projektverlauf mit zunehmender „Alterung“ bei eingefahrener Abbauzone angepasst

werden musste. Offen blieb dabei, wie sich ein „Zuviel“ oder „Zuwenig“ von Substrat auf den Abbau auswirkte und welche Kriterien für eine derartige Beurteilung belastbar herangezogen werden können. Weiterhin ist zu beachten, dass im Zusammenspiel von cis-DCE-Akkumulation, cis-DCE-Abbau und TCE-Nachlieferung eine Mindestlänge der Injektionszone einzuhalten war, um die erforderlichen Verweilzeiten zur vollständigen Dechlorierung zu Ethen einhalten zu können.

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

Literaturhinweise:

- [1] Zittwitz, 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. TT20-TT24
- [2] 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.)
- [3] Hein, P., Kilpert, S. (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.)
- [4] 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, 540/R-96/509, Washington DC, U.S. EPA, 5-9
- [5] 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
- [6] Kube, M., Beck, A., Zinder, S. H., Kuhl, H., Reinhardt, R., Adrian, L. (2005) Genome sequence of the chlorinated compound – respiring bacterium
- [7] 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
- [8] 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.
- [9] 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