



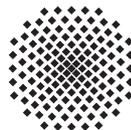
Ressource Untergrund

**10 Jahre VEGAS: Forschung
und Technologieentwicklung
zum Schutz von Grundwasser
und Boden**

**28. und 29. September 2005
Universität Stuttgart
Campus Stuttgart-Vaihingen**



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung



Universität Stuttgart



Baden-Württemberg

UMWELTMINISTERIUM

Festveranstaltung

Mittwoch, 28. September

VEGAS-Halle, Pfaffenwaldring 61

Campus der Universität in Stuttgart-Vaihingen

13:00 Begrüßung

Wolfgang Ehlers, Prorektor der Universität Stuttgart

VEGAS steht auf drei Säulen: BMBF, UVM und Universität Stuttgart

- **Ziele und Langzeitperspektiven in der Umweltforschung aus Sicht des Landes Baden-Württemberg**

Tanja Gönner, Umweltministerin des Landes Baden-Württemberg

- **Forschung für den nachhaltigen Schutz von Grundwasser und Boden**

Reinhard Junker, Min.Dir.,

Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF

- **Das VEGAS-Konzept: Ein Brückenschlag zwischen Forschung und Praxis**

Helmut Kobus, Universität Stuttgart

10 Jahre VEGAS-Forschung: Entwicklung und Tendenzen

Baldur Barczewski, Jürgen Braun, Hans-Peter Koschitzky

VEGAS, Universität Stuttgart

15:00 Kaffeepause, VEGAS-Besichtigung

16:00 Perspectives on Groundwater Remediation

Walter W. Kovalick, Linda D. Fiedler, U.S. Environmental Protection Agency

The Groundwater Daughter Directive: Its Influence on Research Needs

Andrea Tilche, EU, DG Research

Ausbreitung von Schadstoffen im Untergrund – Prozesse und die Rolle der Variabilität

András Bárdossy, Rainer Helmig, Universität Stuttgart

18:00 Kurzer Spaziergang zum neuen Internationalen Zentrum der Universität Stuttgart

ab 18:30 Stehempfang im Internationalen Zentrum IZ der Universität Stuttgart

VEGAS-Statuskolloquium 2005

Donnerstag, 29. September,

Hörsaal 7.02, Pfaffenwaldring 7, Campus der Universität in Stuttgart-Vaihingen

8:30 Begrüßung durch den Vorsitzenden des VEGAS-Beirats

Jürgen Heidborn (Bundesministerium für Bildung und Forschung, BMBF)

8:40 Sitzungsleiter: Dieter Stupp (Dr. Stupp Consulting GmbH)

Anwendung von Mikroemulsionen bei einer In-situ-Sanierung von DNAPL-Schadensfällen – Ergebnisse aus dem BMBF-Verbundprojekt und Ausblick

Günter Subklew, Franz-Hubert Haegel (FZ Jülich), Baldur Barczewski, Matthias Stuhmann, Birgit Memminger (VEGAS, Universität Stuttgart), Frank Seitz, Eberhard Kohlmeier (IBL, Heidelberg), Heico Schell, Michael Stieber, Andreas Tiehm (TZW, Karlsruhe)

In-situ-Grundwassersanierung durch gezielte Alkoholinjektion mittels vertikaler Zirkulationsströmung eines GZB

Ulf Mohrlök (IfH Universität Karlsruhe)

Numerische Modellierung der Mehrphasen-/ Mehrkomponenten-Hydraulik bei der Alkohol-Spülung

Philipp Greiner, Jürgen Braun, Hans-Peter Koschitzky (VEGAS, Universität Stuttgart), Holger Class, Leopold Stadler (IWS, Universität Stuttgart), Johannes Schnieders

Ein Konzept zur Kopplung numerischer Module für die Simulation von Schadstoffversickerung, -ausbreitung und thermischer Sanierung

Holger Class, Steffen Ochs (IWS, Universität Stuttgart)

10:45 Kaffeepause

11:05 Sitzungsleiter: Frank-Dieter Kopinke (UFZ, Umweltforschungszentrum Leipzig/Halle)

Altlasten und Altlastensanierung in Baden-Württemberg aus Sicht der LfU

Helmut Krug (LfU, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg)

Forschungsarbeiten am Deutsch-Französischen Institut für Umweltforschung zum Transfer und Verbleib von LCKW in Porengrundwasserleitern

Gerhard Schäfer (IFARE, Straßbourg)

Numerische und experimentelle Untersuchungen zur Dampfinjektion in die gesättigte Zone

Steffen Ochs, Holger Class, Arne Färber (IWS, Universität Stuttgart)

- Feste Wärmequellen zur In-situ-Grundwassersanierung bei DNAPL-Schäden - Erste Ergebnisse einer U.S.-geförderten Forschungs Kooperation**
Uwe Hiester, Hans-Peter Koschitzky, Oliver Trötschler, (VEGAS, Universität Stuttgart), Arne Färber (IWS, Universität Stuttgart), Ralph Baker, Gorm Heron, John LaChance (TerraTherm, Inc., USA), Myron Kuhlman (MK Tech Solutions Inc., USA)
- 12:50 Mittagspause
- 14:00 Sitzungsleiter: Rolf Hahn (LfU, Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg)
- Machbarkeitsstudie zum Einsatz von chemischer Oxidation zur Sanierung von CKW-Kontaminationen (Quellensanierung)**
Norbert Klaas, Oliver Trötschler (VEGAS, Universität Stuttgart)
- In-Situ-Immobilisierung von Schwermetallen im Grundwasser**
Ralf Crocoll (Crocoll Consult, Bretten), Norbert Klaas (VEGAS, Universität Stuttgart), Michael Reinhard (Arcadis, Karlsruhe)
- Enhanced Natural Attenuation zum In-situ-Abbau von heterozyklischen Kohlenwasserstoffen**
Anne Sagner, Andreas Tiehm (TZW, Karlsruhe), Oliver Trötschler, Thomas Haslwimmer, Hans-Peter Koschitzky (VEGAS, Universität Stuttgart)
- Experimentelle Untersuchungen von langsamer DNAPL Infiltration in heterogene poröse Medien mit definierter Struktur**
Insa Neuweiler, Zhu Wei, Arne Färber (IWS, Universität Stuttgart)
- Chemische Aspekte der Anwendung von Eisenkolloiden bei der Sanierung von CKW-Kontaminationen**
Rainer Köster (FZK, Karlsruhe), Norbert Klaas (VEGAS, Universität Stuttgart)
- 16:00 Kaffeepause
- 16:20 Sitzungsleiter: Rolf Gerhard (Deutsche Bahn AG)
- BMBF - US EPA Projekt: Start-Up-Plan zur Stimulierung des nachhaltigen Flächenrecyclings**
Volker Schrenk, Jürgen Braun, Jantje Samtleben, Baldur Barczewski (VEGAS, Universität Stuttgart), Uwe Ferber (Projektgruppe Stadt und Entwicklung, Leipzig)
- Transfer von Forschungsergebnissen zum Flächenmanagement in die Praxis**
Volker Schrenk, Jantje Samtleben (VEGAS, Universität Stuttgart)
- Aktuelle Ergebnisse und Entwicklungen beim Einsatz von Vor-Ort-Analytik**
Johannes Flachowsky (Gast am UFZ, Leipzig/Halle), Katrin Batereau, Norbert Klaas, Martin Müller, Baldur Barczewski, (VEGAS, Universität Stuttgart)
- Indikatoren für nachhaltige Entwicklung – Praxistest Stuttgart**
Hermann Josef Kirchholtes (Landeshauptstadt Stuttgart, Amt für Umweltschutz)
- 18:00 **Schlusswort**
Stefan Gloger (Umweltministerium Baden-Württemberg, UM)

16 ENHANCED NATURAL ATTENUATION ZUM IN-SITU- ABBAU VON HETEROZYKLISCHEN KOHLENWASSER- STOFFEN

Anne Sagner, Andreas Tiehm, DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe

Oliver Trötschler, Thomas Haslwimmer, Hans-Peter Koschitzky,
VEGAS, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart

16.1 Einleitung

Böden und Grundwässer vieler ehemaliger Gaswerksgelände und Deponien mit Gaswerks-Rückständen sind mit Teerölen kontaminiert, die als Nebenprodukte bei der Stadtgaserzeugung anfallen und häufig aufgrund unsachgemäßer Lagerung in den Untergrund vordringen konnten. Teeröle setzen sich aus hunderten unterschiedlicher chemischer Verbindungen zusammen, von denen sich der größte Teil einer der nachfolgend aufgeführten Gruppen zuordnen lässt: monoaromatische Kohlenwasserstoffe (BTEX), mineralische Kohlenwasserstoffe (MKW), polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), alkylierte PAK, Phenole und NSO-Heterozyklen (NSO-HET). NSO-HET unterscheiden sich von den PAK durch ein substituiertes Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatom. Diese Atome haben starke Auswirkungen auf die Polarität und damit die Wasserlöslichkeit der Substanzen. Von Arvin et al. (1988) untersuchte Teeröle setzten sich insgesamt aus ca. 85% PAK, 12% Phenolen und lediglich 3% NSO-HET zusammen. Im Gegensatz dazu fanden sich in der wasserlöslichen Fraktion dieses Teeröls 45% Phenole und 38% NSO-HET.

Während PAK in Bezug auf ihre Verbreitung im Boden und Grundwasser und ihre biologische Abbaubarkeit in den letzten Jahrzehnten von vielen Arbeitsgruppen untersucht wurden (reviewed in Tiehm & Schulze 2003), findet man wenig Veröffentlichungen über das Vorkommen und die Abbaubarkeit von NSO-HET. Dies erscheint bemerkenswert, da seit langem bekannt ist, dass einige NSO-HET sowohl toxisch als auch kanzerogen wirken. So kann z.B. Chinolin Leberkrebs auslösen und ist im Ames-Test mit *Salmonella typhimurum* mutagen (Tada et al. 1980). Benzothiophen führt zu Fettstoffwechselstörungen in der Leber und verringert die Zahl der Leukozyten und Erythrozyten nach oraler Gabe an Ratten und Mäusen (Lagno & Sviridov 1972). Robbiano et al. (2004) konnten nach einmaliger oraler Gabe von 500 mg/kg Benzofuran genotoxische Effekte in der Rattenniere nachweisen.

In den letzten Jahren wird MNA (Monitored Natural Attenuation) und ENA (Enhanced Natural Attenuation) bei Grundwasserkontaminationen mit BTEX und PAK zunehmend als seriöse Sicherungs- bzw. Sanierungsalternative zu teils erheblich teureren, konventionellen Sanierungsverfahren erwogen. Um auch NSO-HET in MNA oder ENA mit ein-

zubeziehen, stellt die Abbaubarkeit dieser Kontaminanten an den betroffenen Standorten eine Grundvoraussetzung dar. Dyreborg et al. (1997) stellten Literaturdaten zur Abbaubarkeit von NSO-HET unter verschiedenen Redoxbedingungen zusammen und stellen dabei große Unterschiede fest. Obwohl sich in den letzten Jahren immer mehr Autoren mit dem Thema NSO-HET beschäftigen (Anweiler et al. 2001, Mund & Hollender 2003, Zamfirescu & Grathwohl 2001), sind immer noch viele Fragen in Bezug auf Vorkommen und Abbaubarkeit offen.

Während NSO-HET unter anaeroben Bedingungen im Feld recht persistent sind, zeigt sich, dass nach Zugabe von Sauerstoff NSO-HET gemeinsam mit BTEX und PAK mit hoher Geschwindigkeit abgebaut werden (Sagner & Tiehm 2004). Insofern liegt es nahe, den Abbau durch Sauerstoff zu stimulieren. Da bei gasförmiger Dosierung die geringe Wasserlöslichkeit von O_2 häufig einen limitierenden Faktor darstellt, bietet H_2O_2 eine gute Alternative, um große Sauerstoffmengen in den Untergrund einzubringen. H_2O_2 kann als Flüssigkeit in den Aquifer infiltriert werden, wo es schnell zu Wasser und Sauerstoff zerfällt (Disproportionierung).

Der nachfolgende Beitrag stellt grundlegende mikrobiologische Experimente dar, die als vorbereitende Untersuchungen für eine In-Situ-Pilotsanierung zur Förderung des aeroben biologischen Abbaus der NSO-HET auf einem Feldstandort in Stuttgart, dem Testfeld Süd, durchgeführt wurden.

16.2 Stimulation des Abbaus durch H_2O_2 in Batchansätzen

Für die Stimulation des aeroben Abbaus teerölstämmiger Schadstoffe im Grundwasser werden im Feld häufig große Mengen an Sauerstoff benötigt. Da die Löslichkeit an molekularem Sauerstoff im Grundwasser begrenzt ist (max. 10-15 mg/L, technisch In-Situ realisierbar bis ca. 6 mg/L), wird H_2O_2 zur Stimulation des Abbaus im Pilotprojekt eingesetzt. Hiermit können Sauerstoffkonzentrationen von über 20 mg/L im Grundwasser problemlos erzeugt werden. Aufgrund der möglichen toxischen Wirkung von Wasserstoffperoxid auf Mikroorganismen wurden unterschiedliche Experimente durchgeführt, um die Randbedingungen für einen H_2O_2 -Einsatz abzuklären.

Batchversuche bieten die Möglichkeit, mit einem vergleichsweise geringen Untersuchungsaufwand den Abbau organischer Schadstoffe unter einer Vielzahl unterschiedlicher Milieubedingungen zu testen.

16.2.1 Stimulation des Abbaus durch H_2O_2 in Mikrokosmen des Testfeld Süd

In Batchansätzen mit Grundwasser aus dem Testfeld Süd, das in 160 m und 200 m abstromig des Schadensherds gewonnen wurde, wurde mit einer regelmäßigen Dosierung von 20 mg/L H_2O_2 gearbeitet. Die Versuche fanden bei Grundwassertemperatur (12°C) statt. Sowohl bei höheren Schadstoffkonzentrationen (Summe NSO-HET 200 µg/L) als auch bei niedrigen Konzentrationen der einzelnen NSO-HET (Summe

<40 µg/L) war in den Mikrokosmen ein mikrobieller Abbau nachweisbar (Sagner & Tiehm 2004). Auch die im Testfeld Süd als problematisch geltenden methylierten Benzofurane wurden in 200 Tagen abgebaut (Abb. 16.1). Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass im Testfeld Süd stoffwechselaktive Mikroorganismen mit einem hohen Abbaupotenzial für NSO-HET vorhanden sind, und dass auch bei niedrigen Konzentrationen im weiteren Abstrom die abbaurelevanten Enzyme der autochthonen Organismen induziert werden.

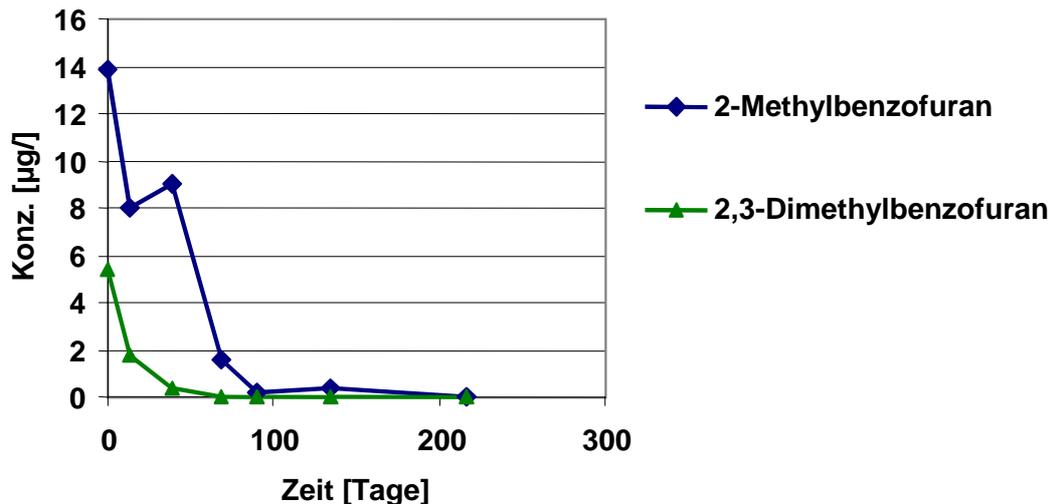


Abb. 16.1: Abbau der methylierten Benzofurane im Testfeld Süd nach Zugabe von 20 mg/L H₂O₂

16.2.2 Vergleich der H₂O₂-Nutzung in Mikrokosmen aus dem Grundwasserschwankungsbereich und tieferen Zonen

Aerobe Organismen bilden zur Entgiftung von reaktiven Sauerstoffspezies Superoxid-Dismutase, Katalase und Peroxidase aus (Abb. 16.2). Die Zerfallsrate von H₂O₂ ist abhängig von der Katalase- und Peroxidaseaktivität der Mikroorganismen. Obligate Anaerobier haben diese Entgiftungsmechanismen nicht. Es ist daher davon auszugehen, dass der mikrobiologisch katalysierte Zerfall des H₂O₂ mit der Menge an Katalase korreliert, über welche die Mikroorganismen verfügen. Der mikrobiologisch katalysierte Zerfall des H₂O₂ konkurriert direkt mit dem über die Bodenmatrix katalysierten Zerfall, der eine Freisetzung von Sauerstoff und dessen Lösung im Grundwasser bewirkt.

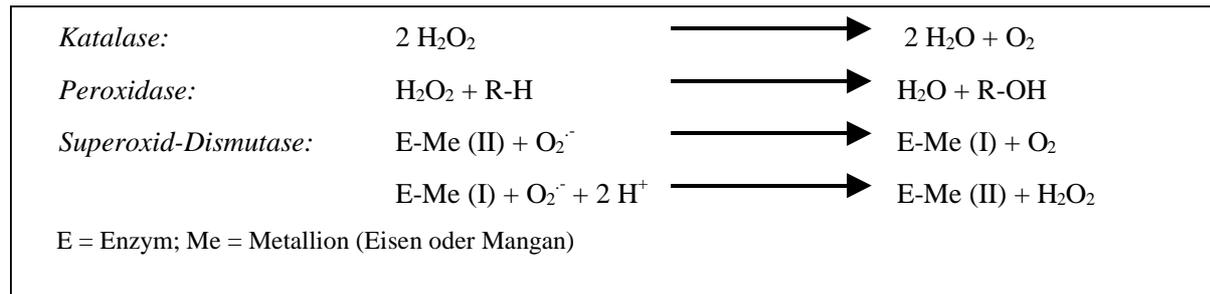


Abb. 16.2: Katalysierte Reaktionen der Enzyme Katalase, Peroxidase und Superoxid-Dismutase. Nach Pelic-Sabo, 1991

Um die Nutzung von H_2O_2 durch Mikroorganismen, die aus einer strikt anaeroben Redoxzone stammen, im Vergleich zu Organismen zu untersuchen, die aus dem Grundwasserschwankungsbereich stammen, wurden Batchversuche mit Grundwasserproben aus verschiedenen Redoxzonen durchgeführt. Diese Fragestellung wurde mit Proben des Standortes Stürmlinger Sandgrube bearbeitet, da dort die Möglichkeit der horizontalen Probenahme aus definierten Redoxzonen gegeben ist (Wege et al. 2003, Schulze & Tiehm 2003).

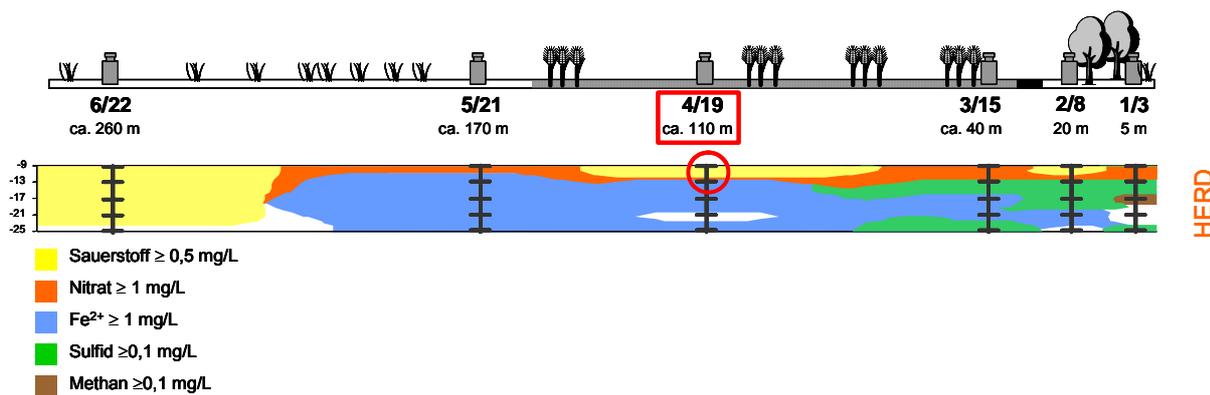


Abb. 16.3: Redoxzonierung entlang der Centerline und Lage der Probenahmestelle E4/19

Für die Batchversuche zur Stimulation des Bioabbaus durch Zugabe von Luft-Sauerstoff und Wasserstoffperoxid wurde eine Probenahmestelle in der Stürmlinger Sandgrube ausgewählt, die 110 m abstromig vom Schadensherd in der Centerline liegt. Beprobte wurden die Horizonte A (-9 m unter GOK im Grundwasserschwankungsbereich) und B (-13 m unter GOK). Die bisherigen Beprobungskampagnen lassen auf die Verfügbarkeit von Sauerstoff und Nitrat im A-Horizont sowie Eisen(III)- und Sulfat-reduzierende Prozesse im B-Horizont schließen. In Abb. 16.3 ist die Redoxzonierung entlang der Centerline und die Lage der Probenahmestelle E4/19 dargestellt.

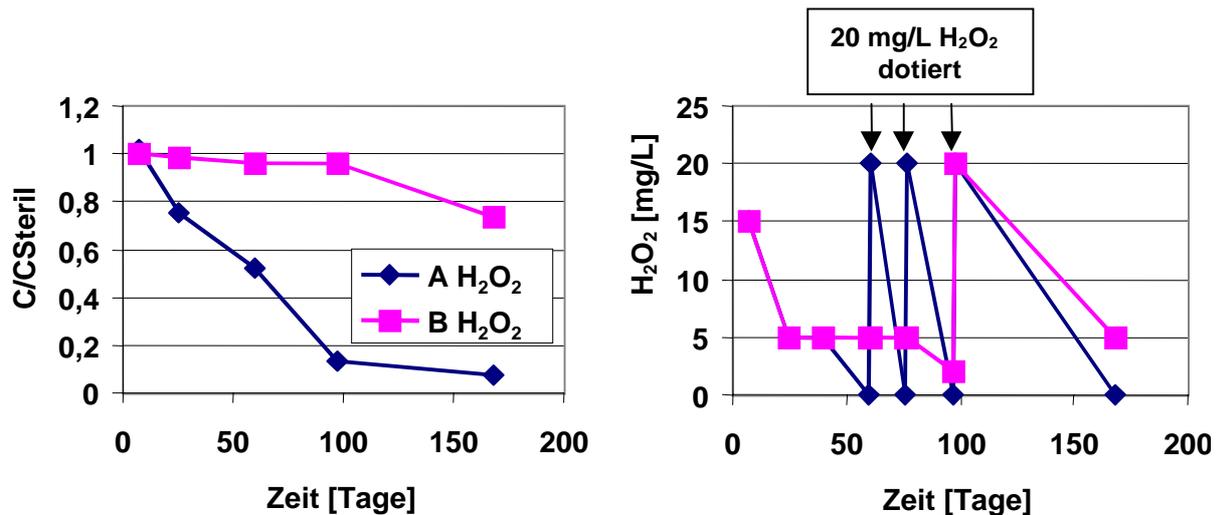


Abb. 16.4: Abnahme der NSO-HET (Summe) in den Versuchsansätzen bei Raumtemperatur aus dem A- und B-Horizont (linkes Bild) und Verbrauch an H₂O₂ im A- und im B-Horizont (rechtes Bild)

Zusätzlich zu den vorhandenen Schadstoffen wurden folgende NSO-HET mit ca. 200 µg/L aufdotiert: Benzofuran, 2-Methylbenzofuran, 2,3-Dimethylbenzofuran, Benzothiofen, Chinolin, 6-Methylchinolin, Indol, Dibenzofuran, Dibenzothiofen, Xanthen, Acridin und Carbazol. Zu jedem biologisch aktiven Ansatz wurde eine Sterilkontrolle mitgeführt. Alle Ansätze wurden bei Grundwassertemperatur (12°C) inkubiert. Zusätzlich wurden noch je ein Ansatz mit H₂O₂ aus jedem Horizont bei Raumtemperatur (25°C) inkubiert. Den Batchansätzen mit H₂O₂ wurden anfangs 20 mg/L H₂O₂ zudosiert. Bei einer Abnahme auf unter 2 mg/L H₂O₂ wurden jeweils erneut 20 mg/L H₂O₂ zugefügt.

In den Ansätzen bei Raumtemperatur zeigte sich, dass H₂O₂ im Ansatz aus dem B-Horizont nach einer anfänglich schnellen Abnahme des H₂O₂ auf einem konstanten Niveau von 5 mg/L verblieb, während im parallelen Ansatz aus dem A-Horizont (GW-Schwankungszone) H₂O₂ weiter verbraucht wurde und am 60. Tag zum ersten Mal nachdosiert werden musste (siehe Abb. 16.4, rechtes Bild).

Der anfänglich rasche Verbrauch von H₂O₂ auch im B-Horizont lässt sich darauf zurückführen, dass zu Versuchsbeginn die oxidierbaren Wasserinhaltsstoffe (insbesondere reduzierte anorganische Verbindungen) durch abiotische Prozesse aufoxidiert wurden. Das anschließend konstante Niveau von 5 mg/L H₂O₂ lässt den Schluss zu, dass die autochthonen Mikroorganismen im B-Horizont anfangs weniger gut in der Lage waren, H₂O₂ als Sauerstoffäquivalent zu nutzen. In beiden Ansätzen (A und B) korrelierte der Umsatz an H₂O₂ im Wesentlichen mit der Abbauaktivität der Mikroorganismen (Abb. 16.4, linkes Bild).

Nach Pelic-Sabo (1991) enthalten fakultativ anaerobe Mikroorganismen in der Regel sowohl Katalase als auch Superoxid Dismutase, *obligat anaerobe* Mikroorganismen

hingegen nicht. Dazwischen liegen die *aerotoleranten* Mikroorganismen mit geringer Superoxid Dismutase- und Katalase-Aktivität.

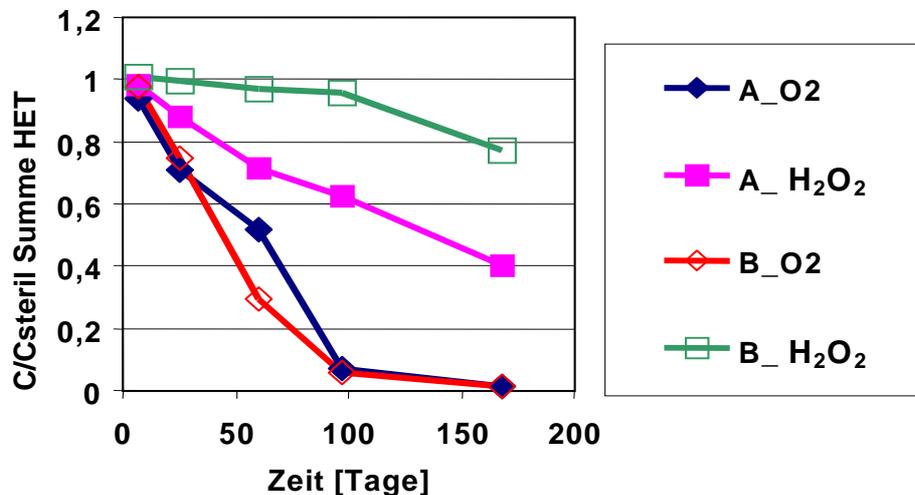


Abb. 16.5: Abbau der NSO-HET nach Zugabe von Sauerstoff bzw. H₂O₂ in Mikrokosmen aus dem A- bzw. B-Horizont bei Grundwassertemperatur

Aufgrund der niedrigen Sauerstoffwerte (<0,05 mg/L) und dem niedrigen Redoxpotential (-97 mV) im B-Horizont, liegt die Vermutung nahe, dass dieser Horizont von Mikroorganismen dominiert wird, die nur in geringerem Maße über Katalase verfügen. Die Biozönose benötigt somit eine längere Adaptionszeit, bevor H₂O₂ genutzt werden kann.

Versuche bei Grundwassertemperatur mit dem gleichen Grundwasser, dem statt H₂O₂ ausreichend O₂ zudosiert wurde, zeigten, dass die Organismen aus beiden Horizonten erheblich schneller Sauerstoff als H₂O₂ nutzen konnten (Abb. 16.5) Unter diesen Bedingungen wurde zwischen den Ansätzen beider Horizonte kein signifikanter Unterschied in der Abbaugeschwindigkeit der NSO-HET festgestellt.

Auf Grund dieser Ergebnisse wurde in den Versuchen im Technikum (Große Rinne VEGAS) mit der Zugabe von ca. 6 mg/L Luftsauerstoff begonnen. Analog erfolgt bei der im Frühjahr 2006 beginnenden ENA-Maßnahme im Testfeld Süd eine initiale Zugabe von Luftsauerstoff, um die Adaption der Mikroorganismen an aerobe Verhältnisse und die Bildung von Katalase zu beschleunigen.

16.3 Aerober biologischer Abbau im Technikum: „Große Rinne“, VEGAS

Der Modellaquifer (Abb. 16.6) mit einer Länge von 7,5 m, einer Breite von 1,0 m und einer Höhe von 2,5 m ist mit einem Mittelsand (1-2 mm-Körnung, kf-Wert: $3,5 \times 10^{-3}$ m/s) befüllt. Im Rahmen eines abgeschlossenen BMBF-Forschungsprojektes (Finkel et al., 2001) wurde der Aquifer im oberstromigen Drittel mit Teerölen kontaminiert (Eberhardt

& Grathwohl, 2002). Da bis zum Beginn des Versuchs die leicht löslichen Heterozyklen vollständig ausgespült waren, wurde über einen verfilterten Brunnenkasten (B 100 cm x L 20 cm x H 100 cm) eine für den Standort „Testfeld Süd“ repräsentative Lösung von Heterozyklen Kohlenwasserstoffen (NSO-HET) infiltriert. Anaerobes Wasser durchströmt den Modellaquifer mit einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit von 0,41 m/d. Dies entspricht etwa 1/5 der Abstandsgeschwindigkeit des Feldstandortes.

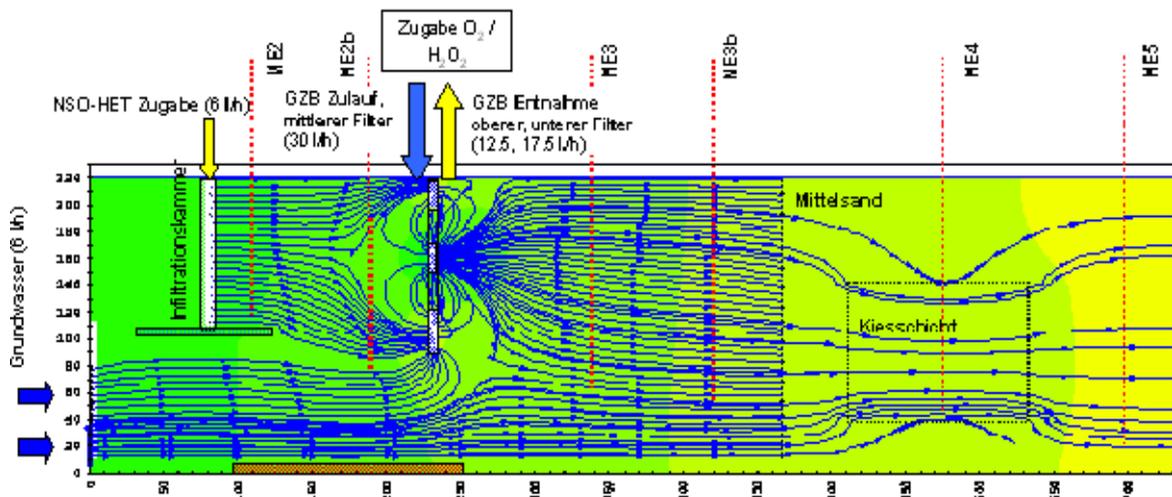


Abb. 16.6: Schematischer Aufbau der Großen Rinne mit Lage der Probenahmestellen (ME2, 2b, 3, 3b, 4 und 5), Maße in cm

Das Zugabesystem eines Grundwasserzirkulationsbrunnens (GZB) ist in einem 3“-Edelstahlrammbrunnen ca. 1,5 m unterstromig der Heterozyklenquelle installiert. Über zwei Filterbereiche mit ca. 30 cm Länge wird mittels Pumpen Grundwasser entnommen, über Tage gefördert, mit Luft, bzw. Wasserstoffperoxid angereichert und im mittleren Filterbereich des GZB wieder infiltriert. Das Förderstromverhältnis zwischen Grundströmung und Umwälzrate des GZB liegt bei 2,5 und gewährleistet die vollständige Erfassung der NSO-HET Quelle.

Die sich ausprägende Grundwasserzirkulationswalze erfasst ca. 80% der gesamten Aquifermächtigkeit. Hierdurch wird der erfasste Massenstrom der NSO-HET über den GZB zusätzlich verdünnt. Die hydraulische Auslegung erfolgte mittels eines Strömungs- und Transportmodells (GMS 5.1), das über Durchführung von zwei Tracerversuchen (Zugabe Fluoreszenztracer in Infiltrationskasten, bzw. in den Zugabestrom des GZB) kalibriert und verifiziert wurde.

Ziel der Zugabe von Luftsauerstoff oder Wasserstoffperoxid ist die Schaffung aerober Verhältnisse im Aquifer und die Förderung des biologischen Abbaus der NSO-HET. Vor Zugabe der Elektronenakzeptoren konnte kein nennenswerter biologischer Abbau, jedoch starke Sorptionseffekte auf dem Packer- und Rohrleitungssystem des GZB festgestellt werden. Die Annahme, dass es sich um Sorptionseffekte und nicht um mikrobiellen Abbau handelt, basiert auf dem überproportional stärkeren Massenrückgang der

3-kernigen NSO-HET im Vergleich zu den 2-kernigen, wobei die 3-kernigen NSO-HET (Acridin, Dibenzothiophen) schlechter biologisch abbaubar und besser sorbierbar sind als die 2-kernigen (6-Methylchinolin, Benzofuran). Es konnte zudem eine hohe Belastung der eingesetzten Kunststoffe von ca. 0,2 g NSO-HET/kg EPDM (Packermaterial) bestimmt werden, die im Bereich einer mehrmonatigen Zugabe der NSO-HET liegt.

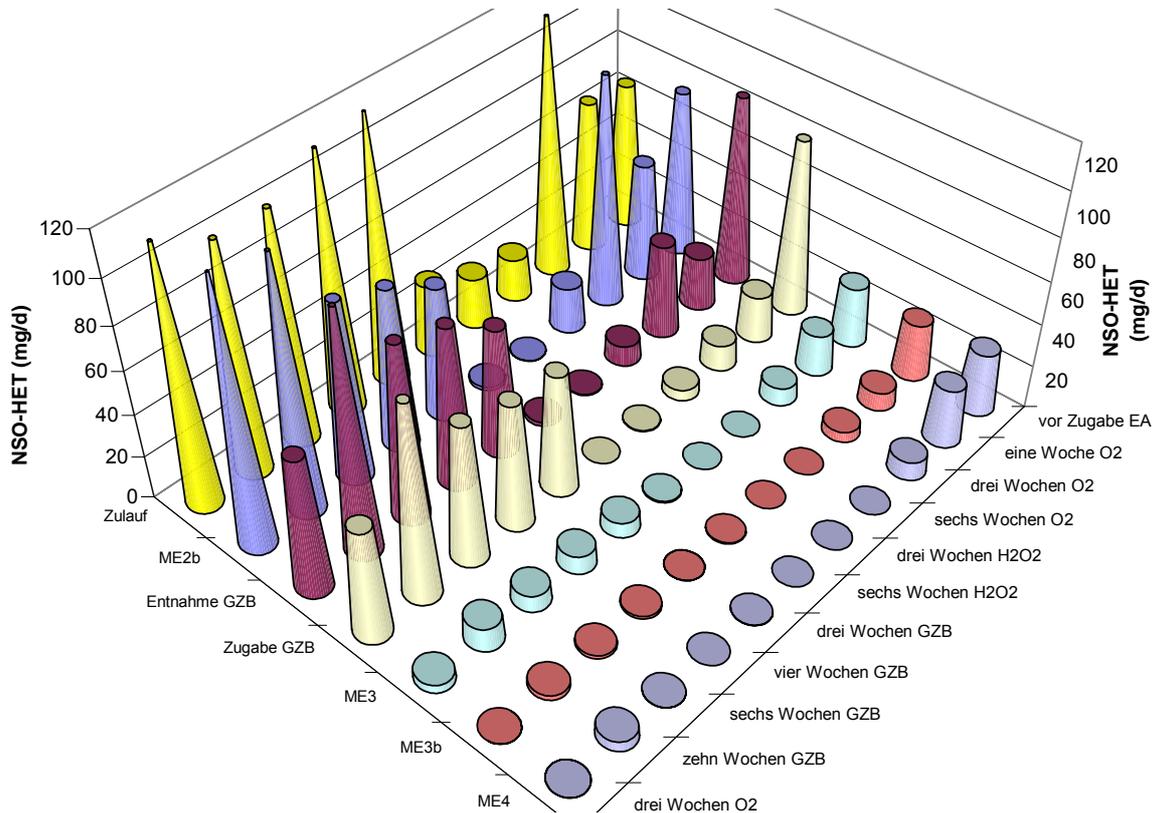


Abb. 16.7: Massenströme an NSO-HET in der Großen Rinne (Initiale Zugabe Luftsauerstoff, Zugabe H₂O₂, Aussetzen der Zugabe, Zugabe Luftsauerstoff)

Bereits drei Wochen nach Beginn der Zugabe von Wasserstoffperoxid konnten oberstrom (ME2b) des GZB keine signifikanten NSO-HET-Frachten festgestellt werden, der Abbau lag bei ca. 99%. Nach sechs Wochen H₂O₂-Zugabe und Verifikation der hohen Abbauleistungen wurde die Dosierung ausgeschaltet und der über die Infiltrationskammer zugegebene NSO-HET Massenstrom erhöht. In Folge ging der Abbau innerhalb 3 Wochen stark zurück und fiel nach zehnwöchiger Ausschaltung der Zugabe von Elektronenakzeptoren auf Werte < 10% (Vergleich Zugabe GZB mit Zulauf). Zu diesem Zeitpunkt wurde zur Simulation einer intervallweisen Versorgung mit Sauerstoff mit der zweiten Zugabe von Luftsauerstoff begonnen. Nach dreiwöchiger Zugabe lag der Abbau bei ca. 50% des zugegebenen Massenstroms an NSO-HET (Abb. 16.7).

Während der Untersuchungen zum biologischen Abbau der NSO-HET mit einer Betriebsweise, wie sie auf dem Testfeld vorgesehen ist, konnte ein rascher und vollständi-

ger biologischer Abbau der Heterozyklen festgestellt werden. Insbesondere die Zugabe von Wasserstoffperoxid führt zu einer verbesserten Versorgung der Mikroorganismen mit Sauerstoff, woraus ein Abbau der NSO-HET im Bereich der Zirkulationswalze des GZB resultiert.

16.4 Zusammenfassung und Schlussfolgerung

Mit Grundwasserproben der kontaminierten Standorte Testfeld Süd und Stürmlinger Sandgrube konnte in Batch-Experimenten eine Stimulation des natürlichen Abbaus von NSO-HET durch die Zugabe von H_2O_2 nachgewiesen werden. Die Daten weisen darauf hin, dass der Zerfall des H_2O_2 von der Katalaseaktivität der Mikroorganismen abhängig ist. Mikroorganismen aus anaeroben Redoxzonen können sich bei Dosierung von O_2 schneller an aerobe Verhältnisse adaptieren als bei Dosierung von H_2O_2 .

Im Modellaquifer „Große Rinne“ wurde der Abbau von NSO-HET unter aeroben Bedingungen untersucht. Nach einer Phase der Luftinjektion mit einsetzendem Abbau der NSO-HET wurde die Zugabe von Wasserstoffperoxid mit einer Zielkonzentration von 50 mg/l in der Strömungswalze des GZB begonnen. Nach dreiwöchiger Zugabe von Wasserstoffperoxid konnte ein annähernd vollständiger biologischer Abbau der Heterozyklen mit Restkonzentrationen $< 0.5 \mu\text{g/l}$ abstromig des GZB nachgewiesen werden.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen direkt auf die ab Ende 2005 beginnende Pilotanwendung der Zugabe von Wasserstoffperoxid mittels einem Grundwasserzirkulationsbrunnen auf dem Testfeld Süd übertragen werden.

Danksagung

Die Autoren danken den BMBF für die finanzielle Förderung im KORA-Förderschwerpunkt (02WN0362, 02WN0363).

16.5 Literatur

- Annweiler, E., W. Michaelis, and R. Meckenstock. (2001): Anaerobic Cometabolic Conversion of Benzothiophene by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture and in a Tar oil-Contaminated Aquifer. *Appl. Environ. Microbiol.* 67, 5077-5083.
- Arvin, E., B. Jensen, E.M. Godsy, D. Grbić-Galić (1988): Microbial Degradation of Oil and Creosote Related Aromatic Compounds Under Aerobic and Anaerobic Conditions. in Wu, Y.C. (ed) *Proc. Int. Conf. Physiochem. Biol. Detox. Haz. Wastes*, Atlantic City, 3.-5. 1988
- Dyrborg, S., E. Arvin, and K. Broholm (1997): Biodegradation of NSO-compounds under different redox-conditions. *J. Cont. Hydrol.* 25, 177-197.
- Finkel, M., Eberhardt, C., Teutsch, G., Grathwohl, P., Liedl, R. (2001): Langzeitentwicklung der Schadstoffkonzentrationen aus Schadensherden. FKZ 02WT9714/0

- Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs. *J. Contam. Hydr.* 59, 45-66
- Lagno, Z.Y. and S.M. Sviridov (1972): Toxicity of Benzothiophene and Benzothiophene Sulfone. *Khim Seraorg Soedin Soderzh Neftnyakh Nefteprod* 9, 580-583.
- Mundt, M. and J. Hollender (2003): Tar Oil Compounds in Groundwater: Monitoring and Determination of the Microbial Degradation Potential. *Con Soil 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil, Gent, Belgium, Theme B*, 840-844.
- Pelic-Sabo, M. (1991): Der Einfluß von Wasserstoffperoxid als Sauerstoffquelle auf die Hydrogenperoxid-Oxidoreduktasen von Mikroorganismen des Belebtschlammes. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft* 113. Oldenbourg Verlag, München.
- Robbiano, L., D. Baroni, R. Carrozzino, E. Mereto, G. Brambilla (2004): DNA Damage and Micronuclei Induced in Rat and Human Kidney Cells by Six Chemicals Carcinogenic to the Rat Kidney. *Toxicology* 204, 187-195
- Sagner A. & A. Tiehm (2004): Mikrobieller Abbau von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen: Einfluss der Redoxbedingungen. In: Barczewski, B. et al. (Hrsg) *VEGAS-Statuskolloquium 2004*. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 131: 18-27
- Schulze, S. & A. Tiehm (2003): Redoxzonierung und mikrobieller Schadstoffabbau am Standort Stürmlinger Sandgrube. In: Schrenk et al. (Hrsg) *VEGAS-Statuskolloquium 2003*. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 124, 193-198
- Tada, M., K. Takahashi, Y. Kawazoe, N. Ito (1980): Binding of Quinoline to Nucleic Acid in a Subcellular Microsomal System. *Chem.- Biol. Intera.* 29, 257-266.
- Tiehm, A. and S. Schulze (2003): Intrinsic Aromatic Hydrocarbon Biodegradation for Groundwater Remediation. *Oil and Gas Sci. Technol.- Rev. IFP*, 58,1-12.
- Wege, R., B. Barczewski, N. Klaas, M. Birkle, A. Tiehm, R. Ebner, R. Funke (2003): Nachweis der Stationarität von PAK-Fahnen am Feldstandort "Stürmlinger Sabdgrube". In: Schrenk et al. (Hrsg) *VEGAS-Statuskolloquium 2003*. Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, Heft 124, 193-198
- Zamfirescu, D. and P. Grathwohl (2001): Occurrence and Attenuation of Specific Organic Compounds in the Groundwater Plume at a Former Gasworks Site. *J. Contam. Hydrol.* 53, 407-427.