

4.6 Anaerober Abbau von Chlorbenzenen unter halbtechnischen Bedingungen in der mobilen Testeinheit

H. LORBEER, C. VOGT, L. WÜNSCHE

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Umweltmikrobiologie, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Einführung und Zielstellung

Die Fähigkeit der autochthonen Bakteriozönose eines schadstoffbelasteten Aquifers im Raum Bitterfeld, Monochlor- und Dichlorbenzene unter anaeroben, der realen Situation im Aquifer weitgehend entsprechenden Bedingungen abzubauen, wurde 1997 in Mikrokosmenversuchen im Labor nachgewiesen (UFZ-Bericht 27/1997). Durch Zugabe des Elektronenakzeptors Nitrat (im natürlichen Aquifer nicht nachweisbar) konnte der Schadstoffabbau beschleunigt werden: Nach einer Kulturdauer von 40 Tagen waren über 95 % des eingesetzten Monochlorbenzens (MCB) und 1,4- Dichlorbenzens (1,4-DCB) umgesetzt bzw. modifiziert.

Die Nutzung von Nitrat als anaerober Elektronenakzeptor hätte bei Sanierungsverfahren entscheidende Vorteile: Nitrate sind gut löslich und sehr mobil im Aquifer. Reaktionsprodukt eines vollständigen Nitratumsatzes kann molekularer Stickstoff sein - eine unbedenkliche Verbindung. Außerdem ist die Biomasseproduktion bei der anaeroben Nitratatmung geringer im Vergleich zu aeroben Abbauprozessen, womit sich die Gefahr einer Absenkung der hydraulischen Durchlässigkeit des Aquifers durch bakteriellen Aufwuchs verringert.

In der mobilen Testeinheit (on site-Anlage im kontaminierten Areal in Bitterfeld) sollten die Ergebnisse der Laboruntersuchungen unter *in situ*-nahen Bedingungen im halbtechnischen Maßstab bestätigt und quantitative Kennziffern für die Projektierung einer Pilotanlage erarbeitet werden.

Material und Methoden

- Befüllung der Säule 3 der mobilen Testeinheit (nutzbare Länge: 1 m) mit 7,8 l autochthonem Aquifermaterial aus 18 - 20 m Tiefe. Wassergehalt im Reaktor ca. 28 %, daraus resultiert ein Arbeitsvolumen der Säule von 2,2 l (Bezugswert für die Festlegung/Berechnung der Verweilzeit). Dosierung von Original-Grundwasser mit variierender Zulauftrate.

- Zudosierung von Nitrat/Phosphat-Lösung (Zusammensetzung: 16 mM KNO_3 und 0,21 mM Phosphatpuffer pH 6,7, ab Dezember 1998 (231 d) nur KNO_3 -Lsg. mit 16 mM KNO_3) über separate Dosierpumpe (Anteil an der Gesamtdosierung um 20 %)
- Bestimmung der Schadstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Säule (Headspace-GC, Labor Dr. Popp). Bei Zudosierung von Nitrat wurden die für das zugeführte Grundwasser ermittelten Chlorbenzenkonzentrationen entsprechend des Anteils der Nitratlösung am Grundwasserzulauf rechnerisch korrigiert.
- Messungen von Nitrat und weiterer Anionen erfolgten durch Ionenchromatographie (Labor Dr. Riis), Redoxpotential, O_2 -Partialdruck, Temperatur und pH-Wert wurden im Zu- und Ablauf der Säule kontinuierlich gemessen und aufgezeichnet.
- Bestimmung mikrobiologischer Parameter: Die Gesamtzellzahlen wurden im Zu- und Ablauf der Säule nach Fluorochromierung mit DAPI mittels fluoreszenzmikroskopischer Zählung, koloniebildende Einheiten (KBE) auf R2A/100-Agar (3 Parallelen je Verdünnungsstufe) ermittelt. *Most probable numbers* für Denitrifizierer wurden mit 5 Parallelen je Verdünnungsstufe in entsprechenden Anreicherungsmedien nach 100 d Inkubation bei Raumtemperatur bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Der Versuchsbetrieb in der mobilen Testeinheit begann im April 1998 und war bei Redaktionsschluß für diesen Bericht (31.1.1999) noch nicht abgeschlossen. Die bisherige Versuchsperiode umfaßte ca. 9 Monate und verlief in vier experimentellen Phasen:

- I Kontrolle 1 (ohne Nitratdosierung)
- II Nitratdosierung 1 (Verweilzeit in der Säule 4 d)
- III Kontrolle 2 (Versuchsbetrieb im Bypass, ohne Nitratdosierung)
- IV Nitratdosierung 2 (Verweilzeit in der Säule 12 d)

Die Ergebnisse zum Schadstoffabbau in den vier experimentellen Phasen sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt.

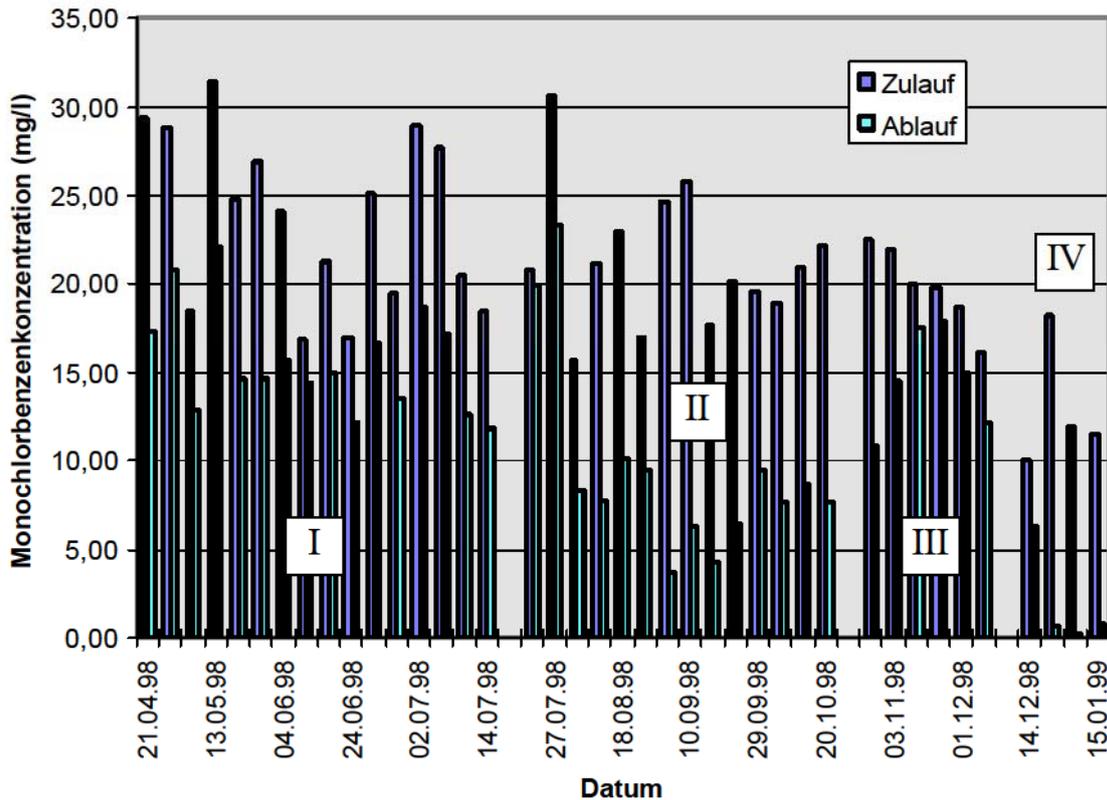


Abb. 1: Abnahme von Monochlorbenzenen in unterschiedlichen Phasen der Versuchsdurchführung in Säule 3 der mobilen Testeinheit. Die Konzentration im Zulauf wurde entsprechend des zudosierten Anteils Nitratlösung rechnerisch korrigiert. Versuchsphasen: I Kontrolle 1, ohne Zudosierungen; II Nitratdosierung 1, Verweilzeit 4 d; III Kontrolle 2; IV Nitratdosierung 2, Verweilzeit 12 d. Weitere Erläuterungen siehe Text.

Phase I (Kontrolle 1)

In dieser Phase sollten die Verhältnisse im Aquifer weitgehend simuliert, die Arbeitsweise der Säule 3 in der mobilen Testeinheit unter diesen Bedingungen untersucht und Referenzdaten für die Experimente zur Optimierung des Abbaus der Chloraromaten (Zugabe von Elektronenakzeptoren) gewonnen werden.

Die Säule wurde von unten nach oben mit Originalgrundwasser mit einer Fließgeschwindigkeit durchströmt, die dem ca. 2,5fachen der für den Aquifer ermittelten Fließgeschwindigkeit ($0,2 \text{ m d}^{-1}$) entspricht. Mit dem Grundwasser wurden ständig autochthone Mikroorganismen in die Säule eingetragen (Besiedlungsdichte des Grundwassers gleichbleibend bei knapp 1×10^6 Zellen/ml).

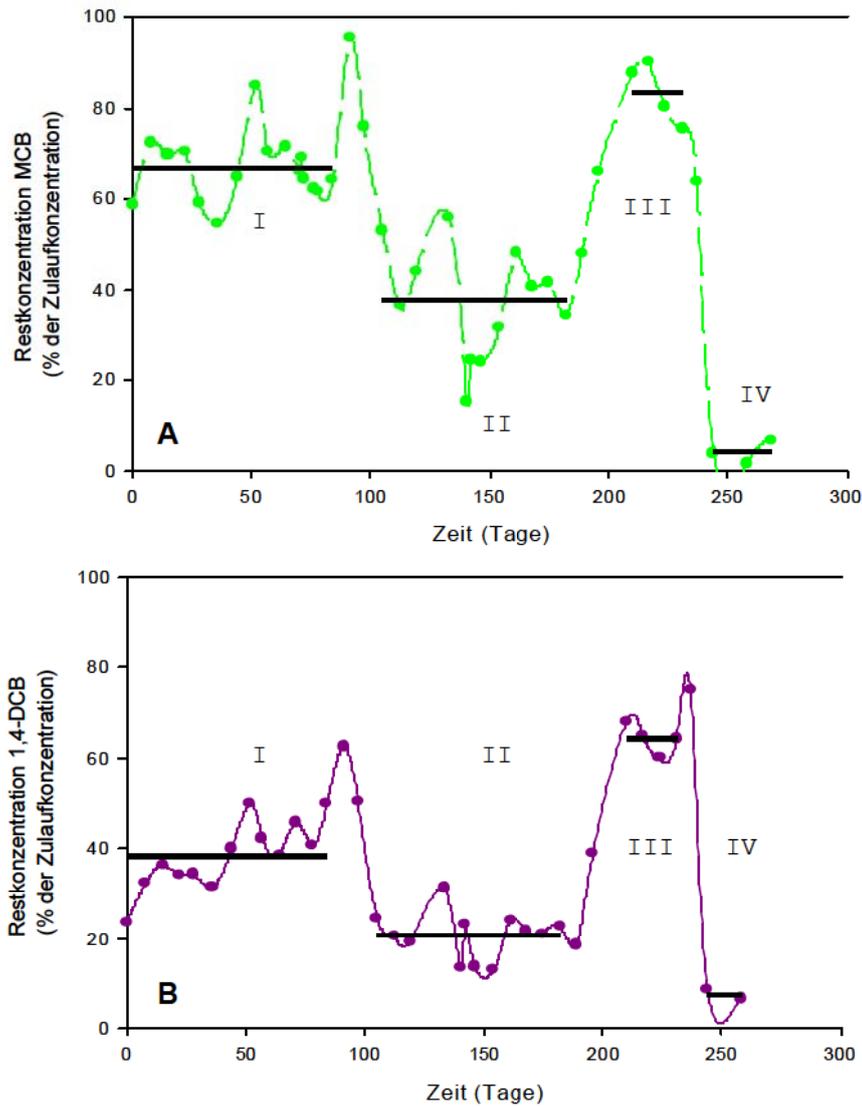


Abb. 2: Restkonzentrationen der Schadstoffe Monochlorbenzen (A) und 1,4-Dichlorbenzen (B) im Ablauf der Versuchssäule. Zu den Phasen I-IV siehe Abb.1 und Text. Horizontale Linien charakterisieren die Mittelwerte der jeweiligen Versuchsphase nach Einstellung eines stabilen Zustandes.

Nach Einpegelung eines stabilen Betriebszustandes stellten sich folgende Werte für die ständig gemessenen abiotischen Milieufaktoren ein:

pH- Wert:	6,6 - 6,7
Temperatur:	14 - 16°C
Redoxpotential:	158 mV im Zulauf, -145 mV im Ablauf
Gelöst-Sauerstoff-Konzentration:	0 % Sättigung

Die absoluten Konzentrationen der Schadstoffe im Zu- und Ablauf schwankten erheblich, sowohl für MCB (Abb. 1) als auch für 1,4-DCB. Im Durchschnitt stellten sich scheinbare Abbaugrade von ca. 33 % für MCB (Abb. 2A) und ca. 62 % für 1,4- DCB (Abb. 2B) ein. In

der als Referenzsäule für alle anderen Versuchssäulen der mobilen Testeinheit betriebenen Säule 5 (Sektion Hydrogeologie) wurden bei anscheinend gleicher Versuchsanstellung, lediglich bei kürzerer Verweilzeit, deutlich geringere Abnahmen der Chlorbenzenkonzentrationen festgestellt (siehe Kapitel 4.7).

Über die gesamte Phase I wurde ein deutlicher Zuwachs an Mikroorganismen beobachtet: Im Säulenablauf lagen die Gesamtzellzahlen nahezu konstant um das 2 -4fache über den Zellzahlen im zulaufenden Grundwasser (Abb 3).

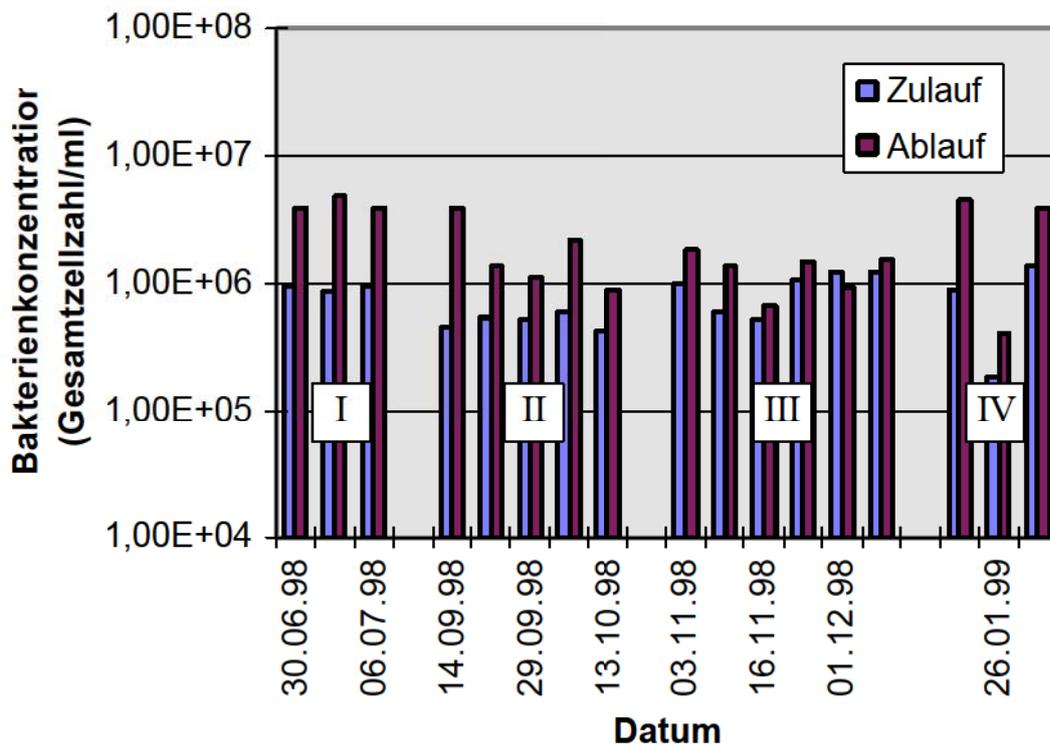


Abb. 3: Bakterienkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Säule 3 der mobilen Testeinheit. (Die Zulaufwerte wurden bei Nitratdosierung rechnerisch korrigiert). Zu den Phasen I-IV siehe Abbildung 1 und Text.

Für die unerwartet hohen Abnahmen der Chlorbenzenkonzentrationen in dieser Versuchsphase können mehrere, sehr unterschiedliche Ursachen in Frage kommen und diskutiert werden:

- Verluste an Chlorbenzenen, bedingt durch die Spezifik des Reaktors und seiner Peripherie (Entweichen der hochflüchtigen Substanzen, Diffusion durch die Schlauchwandungen)
- Aerober Abbau im Reaktor selbst oder in der Peripherie durch unkontrollierten Eintrag von Sauerstoff in minimalen Konzentrationen (Diffusion durch die Schlauchwandungen, Eindringen in das der Säule nachgeschaltete Probenahmegefäß, undichte Stellen im

gesamten System). Gegen die Präsenz von Sauerstoff sprechen allerdings die niedrigen Redoxpotentiale im System (< 160 mV) und die Ergebnisse der kontinuierlichen Messung der Gelöst- O_2 -Konzentrationen im Zu- und Ablauf (0 % Sättigung bei Messungen mit Sauerstoffelektroden).

- Unkontrollierte Reaktionen im nachgeschalteten Probenahmegefäß (lange Standzeiten, bedingt durch die geringen Durchflußraten)

Durch Veränderungen im Versuchsaufbau (Bypass-Schaltung) wurde der Einfluß einiger dieser Faktoren experimentell überprüft (siehe Abschnitt zu Versuchsphase III, Versuchsbetrieb mit Bypass).

Tab. 1: Anzahl vermehrungsfähiger denitrifizierender und aerober Bakterien im Zu- und Ablauf der Säule 3, Versuchsphasen I und II

Datum	MPN Denitrifizierer		KBE Aerobe Bakterien (R2A/100-Agar)	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
30.06.98	$2,3 \times 10^3$	$8,5 \times 10^4$	$2,8 \times 10^4$ *	$3,2 \times 10^5$ *
06.07.98	$5,0 \times 10^3$	$3,0 \times 10^5$	$4,0 \times 10^3$ *	$2,6 \times 10^5$ *
23.07.98	$2,3 \times 10^3$	$2,8 \times 10^4$	$1,6 \times 10^3$ *	$1,1 \times 10^6$ *
22.09.98	$2,0 \times 10^4$	$5,0 \times 10^4$	$1,1 \times 10^5$	$3,9 \times 10^5$

* Daten aus dem Labor Dr. Krauß (Sektion Hydrogeologie)

Phase II (Nitratdosierung, Verweilzeit 4 d)

Anaerobe Zudosierung von Nitrat-Lösung führte bei unveränderter Verweilzeit zu einer Absenkung der Restkonzentrationen an Chlorbenzenen im Säulenablauf (Abb. 1 und 2). Gemittelt über die gesamte Versuchsphase wurden Abbaugrade von ca. 63 % bei MCB (Abb. 2A) bzw. ca 80 % bei 1,4-DCB (Abb. 2B) erreicht. Hinweise auf die Bedeutung der metabolischen Aktivität der denitrifizierenden Komponente der autochthonen Bakteriozönose ergaben sich in den Phasen I und II aus der Zunahme von denitrifizierenden Bakterien (Tab.1), für Phase IV liegen vergleichbare Ergebnisse noch nicht vor.

Die in Abb. 4 ausgewiesenen, im Vergleich zu Versuchsphase 1 geringeren Zelldichten im Zulauf resultieren zum Teil aus der Verdünnung des zudosierten Grundwassers mit der Nitratlösung.

Phase III (Versuchsbetrieb im Bypass)

Zur Abschätzung unkontrollierter, durch den Aufbau des Reaktors und seiner Peripherie einschließlich der verwendeten Materialien bedingter Einflüsse auf die Schadstoffeliminierung, wurde durch eine Bypass-Schaltung der eigentliche Reaktor überbrückt. Zur Erhaltung des biodegradativen Potentials innerhalb der Säule wurde diese mit einem anaeroben Gemisch aus Grundwasser und Nitrat-Lösung kontinuierlich durchströmt, ohne daß analytische Bestimmungen vorgenommen wurden.

Die MCB-Konzentration im Ablauf stieg in dieser Phase rasch an und erreichte nach Einstellung eines Gleichgewichtszustandes durchschnittlich 83 % der Zulaufkonzentration (bei verdoppelter Dosiergeschwindigkeit im Vergleich zu den Phasen I und II). Das Verschwinden von MCB ist damit etwa 50 % geringer als in Kontrollphase I. Erst eine weitere Kontrollphase mit Bypassbetrieb kann eindeutig Auskunft geben, inwieweit eine Beziehung zwischen Strömungsgeschwindigkeit und MCB-Verlusten in den Schläuchen und in der Probenahmeflasche besteht.

Phase IV (Nitratdosierung 2. Verweilzeit 12 d)

Durch Verlängerung der Verweilzeit im Reaktor um den Faktor 3 auf 12 d konnten, bei sonst unveränderten Bedingungen, die Ergebnisse der Schadstoffeliminierung weiter verbessert werden. Der Abbaugrad stieg auf > 93 % bei MCB (Abb. 2A) bzw. > 91 % bei 1,4-DCB (Abb. 2B), die absoluten Schadstoff-Restkonzentrationen lagen bei 0,6 mg MCB bzw. 0,02 mg 1,4-DCB im Liter sanierten Grundwassers.

Die im Überschuß zudosierte Nitratmenge sicherte eine ausreichende Verfügbarkeit des Elektronenakzeptors ab. Die aktuellen Restkonzentrationen im Ablauf (100 mg Nitrat/l) lagen in einem für die Qualität von Grundwasser nicht unbedenklichen Bereich und zeigen die Notwendigkeit einer Prozeßoptimierung in dieser Hinsicht an.

Ausblick

Bis zum planmäßigen Abschluß der Versuchsarbeiten in der Säule 3 der mobilen Testeinheit (30.3.1999) sind Arbeiten zur weiteren Optimierung des Prozeßregimes (Bestimmung minimaler Verweilzeiten bei optimaler Schadstoffeliminierung und minimalem Nitrateinsatz) sowie eine weitere Kontrollphase vorgesehen.

Das in der mobilen Testeinheit ermittelte optimale Prozeßregime wird mit Inbetriebnahme des entsprechenden Reaktors in der Pilotanlage im Langzeitversuch erprobt und modifiziert.

Danksagung

Die Autoren danken Herrn Rost für den Aufbau der Reaktorperipherie, Frau Täglich und Herrn Dr. Feist für die Betreuung der Anlage und Probenahme vor Ort sowie Frau Häusler für ihre zuverlässige technische Assistenz. Herrn Dr. Popp und Frau Oppermann danken wir für die Analytik der Chlorbenzene, Herrn Dr. Riis und Frau Remer für die Bestimmung der Anionen.



2. Statusbericht

Modellstandort, Mobile Testeinheit, Pilotanlage

Holger Weiß¹⁾, Birgit Daus¹⁾, Georg Teutsch²⁾

¹⁾ UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH
PB Industrie- und Bergbaufolgelandschaften
Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

²⁾ Eberhard-Karls-Universität
Geologisches Institut
Sigwartstraße 10, 72076 Tübingen