

4.7 Untersuchungen zum Abbau von Chloraromaten im Grundwasser und im Aquifer

J. DERMETZEL, G. KRAUß

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Hydrogeologie, Theodor-Lieser-Str. 4, 06210 Halle

K. SEIFERT

Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie - Interdisziplinäre Isotopenforschung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig

Einleitung

Der mikrobielle Abbau von Chlorbenzenen mit Rein- und Mischkulturen ist seit den achtziger Jahren sowohl unter aeroben [1, 2] als auch unter anaeroben [3 - 5] Bedingungen untersucht worden. Auch mit realen Abwässern liegen aus dem Sonderforschungsbereich 193 an der TU Berlin positive Ergebnisse vor [6, 7]. Voraussetzung für die vollständige Mineralisierung ist die Spaltung der C-Cl-Bindung(en). Nach gegenwärtigem Kenntnisstand über den Reaktionsmechanismus [8] erfolgt die Dechlorierung in Gegenwart von Sauerstoff **nach** der Spaltung des aromatischen Ringes. Mit steigendem Chlorierungsgrad steigt die Stabilität des π -Elektronensystems gegen oxidativen Abbau. Dagegen werden reduktive enzymatische Angriffe durch anaerobe Mikroorganismen zunehmend begünstigt. Beim anaeroben Abbau von Chloraromaten findet eine schrittweise reduktive Dechlorierung statt, die beim Monochlorbenzen endet [9].

Folgerichtig sollte für ein Abwasser, das ein Gemisch aus höher und niedrig chlorierten Benzenen enthält, eine zweistufige Behandlung mit anaerober Dechlorierung und einer nachgeschalteten aeroben Stufe zum Abbau der niedrig chlorierten Benzene das Verfahren der Wahl sein [7].

Mit den vorliegenden Untersuchungen sollte geprüft werden, ob diese Strategie prinzipiell auch auf die Sanierung kontaminierter Grundwässer übertragbar ist.

Das Konzentrationsverhältnis der Aromaten im quartären Grundwasser des Untersuchungsgebietes (viel Chlorbenzen neben wenig Dichlorbenzenen und Benzen) legt den Schluß nahe, daß im Aquifer ein anaerober Abbauprozess stattfindet, der auf der Stufe des Chlorbenzens einen vorläufigen Abschluß erreicht. Bei dieser Ausgangssituation sollte folglich die Stimulierung des aeroben Abbaupotentials gute Erfolgsaussichten haben.

Versuchsdurchführung

Laborversuche: BSB-Messungen

Die Untersuchungen zur aeroben Degradation der Schadstoffe im Bitterfelder Grundwasser, vorzugsweise von Chlorbenzen, erfolgte durch Bestimmung des biologischen Sauerstoffbedarfs BSB₅ (nach DIN 38409 H-52) bei 20°C mit dem Gerät OxiTop Control der Firma WTW. Dabei wird der Sauerstoffverbrauch einer Wasserprobe mit einem Volumen von 365 oder 432 ml respirometrisch ermittelt und in Zeitabständen von einer Stunde gespeichert. Auf diese Weise kann die Kinetik der sauerstoffverbrauchenden Prozesse verfolgt werden. In geeigneten Zeitabständen wurden die Konzentrationen der organischen Kontaminanten durch Probenahme aus den BSB-Flaschen ermittelt. Nach dem Abklingen der Sauerstoffverbrauchskurve wurde den Proben erneut Chlorbenzen in definierter Menge zugefügt und Sauerstoffverbrauch sowie Konzentrationsänderungen verfolgt.

Schließlich wurde die Vollständigkeit des Abbaus von Chlorbenzen durch Ermittlung von Kohlenstoff- und Chlorbilanzen überprüft. Nähere experimentelle Angaben dazu sind den entsprechenden Abschnitten zu entnehmen.

Versuche in der mobilen Testeinheit

Die Sektion Hydrogeologie betreut den Reaktor 5 als Referenzversuch. Es sollen eventuelle Veränderungen der Grundwasserinhaltsstoffe bei der Passage von einem Meter Aquifer (Durchmesser: 30 cm) bei einer realitätsnahen Flußrate beobachtet werden. Der Versuch dient damit gleichzeitig der Absicherung der Ergebnisse aus parallel laufenden Reaktoren. Die Füllung des Reaktors mit Aquifermaterial aus SAFIRA-Bohrkernen der Grundwassermeßstellen Saf Bit 3/97, 4/97, 5/97 und 6/97 (Pegelkreuz) aus den Teufen 16 - 19 m erfolgte am 31.03.1998.

Die Grundwasser-Flußrate wurde auf den niedrigsten Wert eingestellt, der mit der systemeigenen Pumpe erreicht werden kann (0,55 l/h). Bei einer angenommenen Porosität des Reaktormaterials von 0,28 beträgt das Porenvolumen 19,8 l, entsprechend einer mittleren Verweilzeit der mobilen Phase von 36 h. Da damit die standorttypische Abstandsgeschwindigkeit des Grundwassers von 0,2 m/Tag, entsprechend einer mittleren Verweilzeit im Rohr von 5 Tagen, nicht realisiert werden kann, wurde ab 37. KW die Flußrate auf 0,17 l/h verringert.

Ergebnisse

Orientierende BSB-Versuche mit Grundwasser aus unterschiedlichen Grundwassermeßstellen

Es wurden drei Versuchsreihen zur Ermittlung des biologischen Sauerstoffbedarfs von Bitterfelder Grundwasser aus den Grundwassermeßstellen Saf Bit 15/97 (Filter: 19,5 - 21,5 m), Saf Bit 16/97 (35 - 38 m) und GWM 19/92 (23,9 - 31,9 m) durchgeführt.

Die orientierenden Versuche lieferten ein differenziertes Bild über das aerobe Abbaupotential in den untersuchten Grundwassermeßstellen.

Im Grundwasser der Meßstelle Saf Bit 15/97 waren nach 10 Tagen keine Chloraromaten mehr nachweisbar. Nach der Zugabe von Chlorbenzen als einziger C-Quelle mit einer Konzentration von 30 mg/l wird etwa die gleiche Sauerstoffverbrauchskinetik beobachtet wie am Anfang. Der zur vollständigen Mineralisierung theoretisch erforderliche BSB-Wert wird nach 15 Tagen annähernd erreicht. Chlorbenzen ist schon nach fünf Tagen nicht mehr nachweisbar.

Die Wasserprobe aus dem tertiären Aquifer (Saf Bit 16/97) enthält im Gegensatz zum quartären Wasser wenig Chloraromaten und dafür höhere Konzentrationen an aliphatischen CKW, wie cis- und trans-1,2-Dichlorethen (cDCE, tDCE) und Trichlorethen (TCE). Eine deutliche Konzentrationsabnahme der Schadstoffe wurde nur nach der ersten Meßperiode festgestellt. Insbesondere der Gehalt an aliphatischen CKW stagniert auf hohem Niveau. Die Zugabe von Chlorbenzen als einziger C-Quelle bewirkt nur einen geringen Effekt bezüglich des Sauerstoffverbrauchs, der über zwei Meßperioden nur 10 - 15 % des berechneten Wertes erreicht.

Die Grundwassermeßstelle GWM 19/92 auf dem Gelände des Chemie-Parks Bitterfeld enthält sowohl Chloraliphaten als auch Chloraromaten in hohen Konzentrationen und darüber hinaus Rückstände aus der Dimethoat-Produktion. Mit Ausnahme der ersten fünf Tage wurde kein Sauerstoffverbrauch beobachtet, auch nicht nach Zugabe von Natriumacetat oder Chlorbenzen. Ein mikrobiologisches Abbaupotential konnte in dieser Probe nicht festgestellt werden.

Die Parallelität von Sauerstoffverbrauch und Abnahme der Chloraromaten-Konzentration im quartären Grundwasser legt den Schluß nahe, daß eine Mineralisierung zu den Endprodukten CO₂, H₂O und HCl stattfindet. Die weiteren Untersuchungen konzentrierten sich daher auf die Stoffbilanz des Chlorbenzen-Abbaus im quartären Grundwasserleiter.

Kohlenstoffbilanz des Chlorbenzen-Abbaus

Mit Hilfe von Isotopen-Tracermethoden ist es möglich, die Reaktionswege von Einzelstoffen in einem Vielstoffgemisch aufzuklären. Als Tracer zur Ermittlung der Kohlenstoffbilanz beim aeroben Abbau von Chloraromaten diente ^{14}C -Chlorbenzen (uniform markiert). Die Durchführung der Tracerversuche und der Aktivitätsmessungen erfolgte in enger Zusammenarbeit mit der Universität Leipzig, Fakultät für Biowissenschaften, Pharmazie und Psychologie - Interdisziplinäre Isotopenforschung. Die pro Versuch eingesetzte Aktivität lag fast zwei Größenordnungen unter der zulässigen Freigrenze (für ^{14}C : 500.000 Bq).

Die Tracerversuche erfolgten mit Grundwasser aus der Meßstelle Saf Bit 7/97, das vor Ort in sterilisierte Flaschen abgefüllt wurde. Damit wurden BSB₅-Versuchsreihen bei 20°C mit je 365 ml Wasser in zwei bis vier parallelen Ansätzen pro Grundwassermeßstelle durchgeführt. Es wurde der Sauerstoffverbrauch respirometrisch bestimmt und im 5-Tage-Rhythmus Analysen-Proben, die ^{14}C -Aktivität im Wasser und in dem absorbierten Kohlendioxid mittels Flüssigszintillationstechnik (LSC) gemessen. Am Versuchsende erfolgte eine vollständige Bilanzierung der ^{14}C -Aktivitätsverteilung in den Kompartimenten Wasser, Kohlendioxid und Biomasse.

Abbildung 1 zeigt die Sauerstoffverbrauchskinetik für die original belastete Probe (a: 23 mg/l Chlorbenzen + 0,3 mg/l Dichlorbenzene) und nach neuer Zugabe von Chlorbenzen (b: 30 mg/l). Es konnten 91 % der eingesetzten ^{14}C -Aktivität wiedergefunden werden, davon 68 % im CO_2 , 16 % in der Lösung und 7 % im Bioschlamm. Bei dem in Lösung befindlichen Anteil handelt es sich nicht um die Ausgangssubstanz.

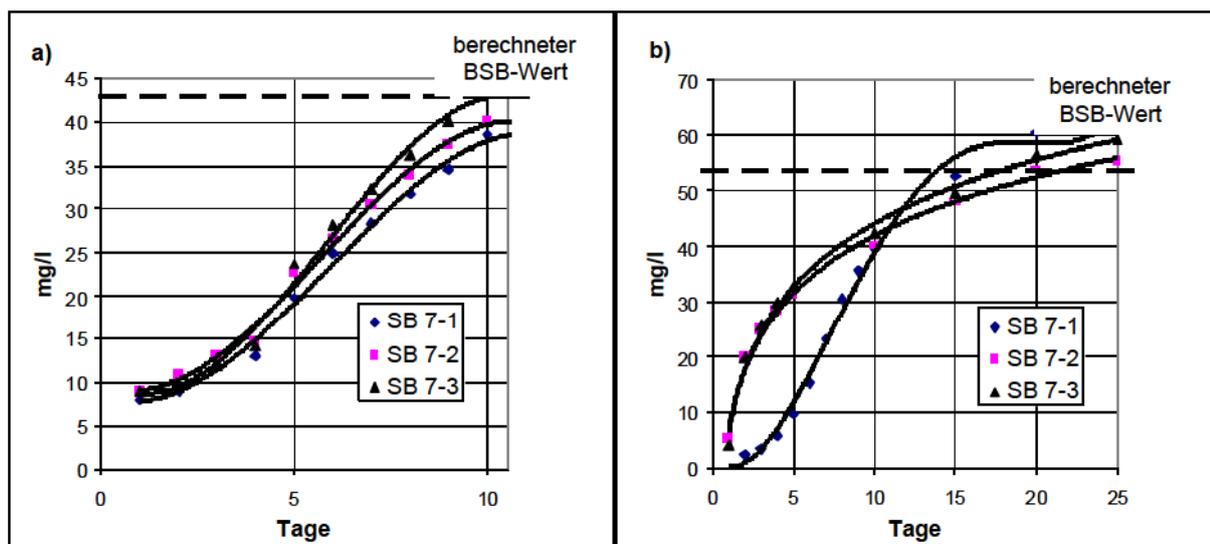


Abb. 1: Sauerstoffverbrauch der Originalprobe (a) und nach Zugabe von Chlorbenzen mit einer Anfangskonzentration von 30 mg/l (b)

Aus Sicht der Kohlenstoffbilanz ist damit der experimentelle Nachweis für eine aerobe Degradation von Chlorbenzen durch die im Grundwasser vorhandenen autochthonen Mikroorganismen erbracht worden. Die erforderliche Reaktionszeit bei 20°C beträgt 10 - 30 Tage und dürfte auch bei der etwas niedrigeren Grundwassertemperatur mit ausreichender Geschwindigkeit verlaufen.

Chlorbilanz des Chlorbenzen-Abbaus

Wegen des hohen Chlorid-Gehaltes im Grundwasser der Grundwassermeßstelle Saf Bit 7/97 ist der analytische Nachweis der Chloridneubildung aus Chlorbenzen ungenau. Beim vollständigen Abbau von Chlorbenzen mit einer Konzentration von 30 mg/l liegt die theoretische Konzentrationszunahme nur in der Größenordnung von 2 % des natürlichen Chloridgehaltes (450 - 470 mg/l). Deshalb erfolgte eine Absenkung des originären Chloridgehaltes auf weniger als ein Fünftel durch Verdünnung der Proben. Abbildung 2 zeigt die Ergebnisse der BSB-Messungen und der Konzentrationserhöhung von Chlorid über drei Meßperioden.

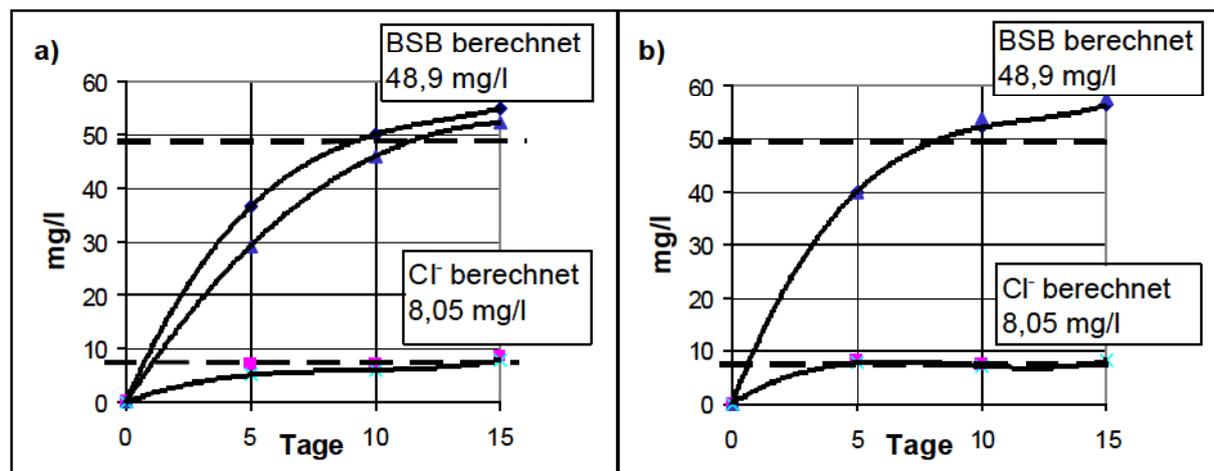


Abb. 2: BSB (obere Kurve) und Chloridbildung (untere Kurve) mit Grundwasser Saf Bit 7/97 nach Zugabe von Chlorbenzen (25,5 mg/l)
a) nach Verdünnung mit destilliertem Wasser
b) nach Verdünnung mit Nährlösung

Bei vollständigem Abbau des Chlorbenzens wäre ein BSB von 48,9 mg/l und eine Chlorid-Neubildung von 8,05 mg/l zu erwarten.

In beiden Fällen erreicht die Chloridbildung schon nach fünf Tagen den theoretischen Wert, während der Sauerstoffverbrauch erst nach mehr als 15 Tagen abgeschlossen ist. Das steht in Übereinstimmung mit den einleitend zitierten reaktionsmechanistischen Vorstellungen zur oxidativen Dehalogenierung von Chloraromaten, nach denen die

Dechlorierung in einem frühen Stadium des Abbaus, als erster Schritt nach der Ringspaltung stattfindet.

Es ist bemerkenswert, daß der Chlorbenzenabbau selbst nach einer Verdünnung der Originalprobe um den Faktor 5 (siehe Abb. 2a) nicht wesentlich langsamer abläuft als nach Zugabe von Nährsalzlösung (2b). Demnach ist die Degradation nicht durch den Mangel an essentiellen Elementen limitiert.

Abbau von 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen

Erste Untersuchungen haben gezeigt, daß die Grundwässer bis 10^5 KBE/ml und die Sedimente bis zu 10^6 KBE/g Trockengewicht mit autochthonen Bakterien besiedelt sind. Neben aeroben Bakterien dominieren denitrifizierende-, eisen- sowie mangan-reduzierende Bakterien bei den ökophysiologischen Gruppen. Trotz hoher Sulfatgehalte war die Abundanz sulfatreduzierender Mikroorganismen sehr niedrig [10].

Im Grundwasser aus der Meßstelle Saf Bit 15/97 (quartärer Grundwasserleiter) wurden unter zahlreichen aeroben Varianten und denitrifizierenden Bedingungen schadstoffabbauende habitatspezifische ökophysiologische Gruppen nachgewiesen. Abbauraten und -geschwindigkeiten waren je nach gewählten Milieufaktoren (z.B. unterschiedlichen Redoxbedingungen) für den Stoffwechsellyp der beteiligten bakteriellen physiologischen Gruppe und der Struktur der angebotenen Chloraromaten deutlich unterschiedlich. Monochlorbenzen konnte in allen Versuchsansätzen nach 10 Tagen nicht mehr nachgewiesen werden. Auch für 1,4-Dichlorbenzen (1,4-DCB) trifft dies je nach Wahl des oxidierenden/denitrifizierenden Mediums nach 10 bzw. 20 Tagen zu.

Erste Versuchsreihen belegen, daß die Geschwindigkeit der Konzentrationsabnahme für den am schwersten abbaubaren Wirkstoff 1,2-Dichlorbenzen (1,2-DCB), durch Zugabe von Ammoniumsalz ins aerobe Milieu am besten stimuliert werden kann (Abb. 3, Kurve B).

Nach 20 tägiger Inkubation betrug die Konzentration von 1,2-DCB unter ammonium-oxidierenden Bedingungen nur noch 11 % und nach 40 Tagen waren nur noch 6 % des Schadstoffes nachweisbar. In den Sterilkontrollen wurde über den gesamten Untersuchungszeitraum im Rahmen der analytischen Fehlergrenze keine Konzentrationsabnahme der Chlorbenzene gemessen. In weiteren Experimenten soll untersucht werden, ob ein vollständiger Abbau bis zu CO_2 , HCl und Wasser stattfindet. Mit der Anreicherung dieser Mikroorganismen wurde begonnen.

Durch Applikation von leicht assimilierbaren organischen Hilfssubstraten wie Acetat und Lactat zu den Versuchsvarianten (Abb. 3) konnte keine Steigerung des Degradationspotentials sowie der Abbaugeschwindigkeit erreicht werden.

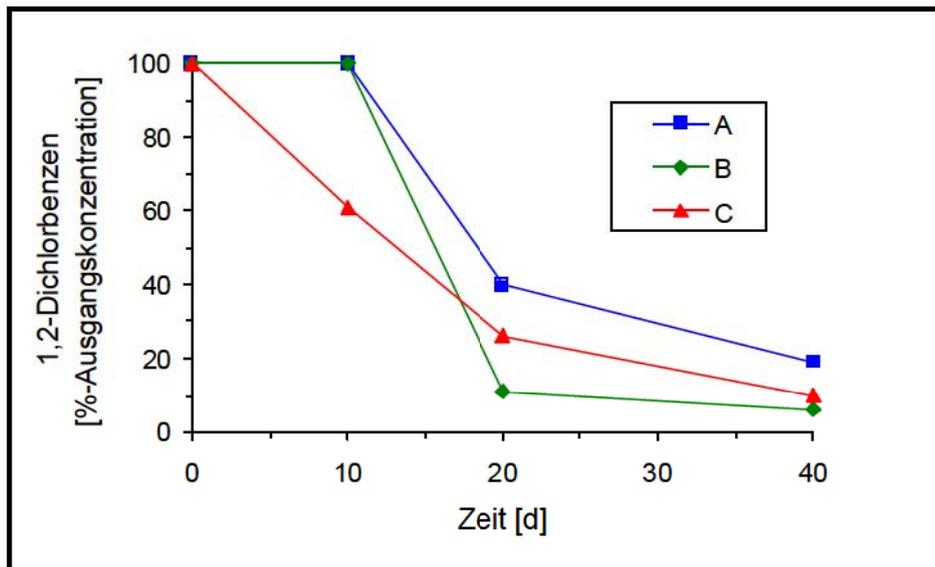


Abb.3: Abbau von 1,2 Dichlorbenzen (10 mg/l) durch habitatspezifische autochthone ökophysiologische Bakteriengruppen im Grundwasser von Saf Bit 15/97 (je 3 Replicates, je 5 ml in 10 ml Headspace-Gläschen, 14°C, im Dunkeln, Sterilkontrollen = 100 % der Ausgangskonzentration)

A = aerob; B = aerob, + Ammonium; C = anaerob, + Nitrat (Elektronenakzeptor)

Ergebnisse des Referenzversuches in der mobilen Testeinheit

Etwa sechs Wochen nach Beginn des Versuches hatten sich in der Säule 5 stationäre Verhältnisse bezüglich der Schadstoffkonzentrationen eingestellt. Die Verringerung der Flußrate um den Faktor 3 im letzten Quartal hatte keine erkennbaren Auswirkungen.

Die Trendlinien für die Quotienten der Ablauf-/Zulaufkonzentrationen von Benzen und Chlorbenzen zeigen einen weitgehend konstanten Verlauf und liegen nahe dem Wert 1 (bzw. 100 %). Im Falle des 1,4-DCB stellt sich dagegen über einen Zeitraum von mehr als sechs Monaten zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentrationen ein annähernd konstantes Verhältnis von 0,75 ein (Abb. 4).

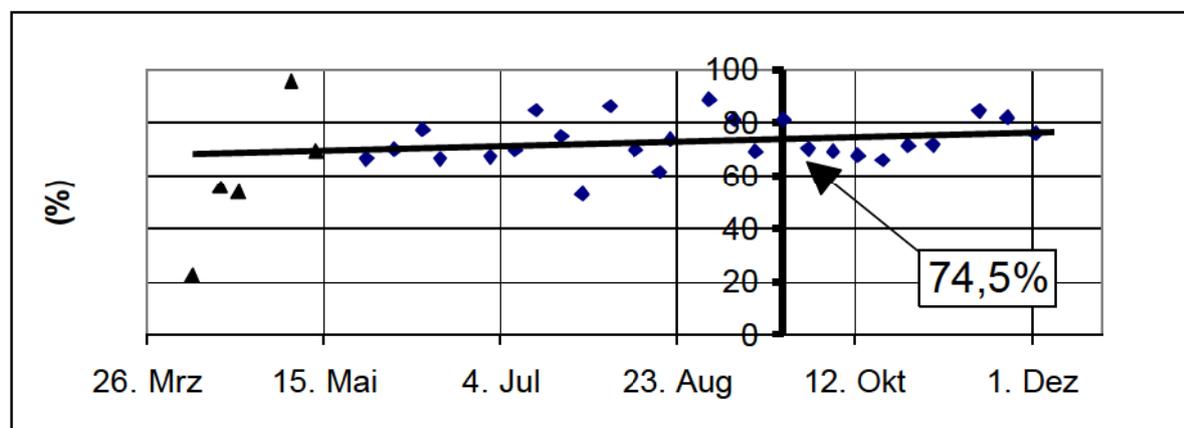


Abb. 4: Verhältnis Ablauf/Zulaufkonzentrationen für 1,4-Dichlorbenzen (Zulauf = 100 %)

Wenn man die Datensätze der letzten drei Monate als Stichproben einer Grundgesamtheit interpretiert, erhält man die in Tabelle 1 zusammengefaßten Mittelwerte mit ihren Standardabweichungen.

Bei dieser Betrachtungsweise sind die Unterschiede der Zulauf- und Ablaufkonzentrationen für Benzen und Chlorbenzen nicht signifikant, aber für 1,4-DCB ergibt sich eine statistisch gesicherte Konzentrationsdifferenz von 80 µg/l.

Tab. 1: Mittelwerte und Standardabweichungen der Zu- und Ablaufkonzentrationen für Benzen, Chlorbenzen und 1,4-Dichlorbenzen im Zeitraum 14.09. - 2.12.1998

Konzentrationen (mg/l)	Zulauf	Standardabweichung	Ablauf	Standardabweichung
Benzen	0,114	± 0,016	0,116	± 0,012
Chlorbenzen	22,96	± 2,82	21,68	± 3,06
1,4-Dichlorbenzen	0,312	± 0,045	0,232	± 0,029

Limitierender Faktor für die Reaktionsgeschwindigkeit in der Säule dürfte die geringe Besiedlungsdichte mit geeigneten Mikroorganismen sein, so daß die Abbaukinetik wahrscheinlich unabhängig von der Substratkonzentration verläuft (also 0. Ordnung bezüglich 1,4-DCB). Das Ergebnis ist als vorläufig anzusehen, liefert aber erstmals einen experimentellen Hinweis über die Geschwindigkeit natürlich ablaufender Dechlorierungsreaktionen von Chloraromaten im Aquifer. Es unterstützt die These, daß die im Untersuchungsgebiet anzutreffenden hohen Chlorbenzen- und Chloridkonzentrationen zumindest anteilig das Ergebnis eines stufenweisen Abbaus höher chlorierter Vorläufer sind.

Schlußfolgerungen

Die autochthone Biozönose des quartären GWL (Saf Bit 7/97 und 15/97) im Bitterfelder Untersuchungsgebiet enthält Spezialisten, die in der Lage sind, den dominierenden Schadstoff Chlorbenzen aerob abzubauen.

Bei erneuter Zugabe von Chlorbenzen (30 mg/l) in das Grundwasser wird dieses als einzige Kohlenstoff- und Energiequelle akzeptiert und innerhalb von 15 bis 25 Tagen quantitativ abgebaut. Der Verbleib des Kohlenstoffs konnte durch Isotopentracerexperimente nahezu vollständig aufgeklärt werden. Etwa zwei Drittel werden in Form von Kohlendioxid mineralisiert. Das organisch gebundene Chlor wurde unter den gleichen

Reaktionsbedingungen im Rahmen der analytischen Fehlergrenze quantitativ als Chlorid wiedergefunden.

Der aerobe Abbau von 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen scheint ebenfalls vollständig zu verlaufen, wenn auch mit geringerer Geschwindigkeit. In beiden Fällen ist der Mangel an Sauerstoff die Hauptursache für die Inhibierung der Chloraromaten-Abbaureaktionen im Aquifer.

Die Ergebnisse des Referenzversuchs unter den anaeroben Bedingungen in der mobilen Testeinheit zeigen starke zeitliche Schwankungen der Grundwasserbelastung, die eine Erkennung signifikanter Unterschiede zwischen Zulauf- und Ablaufkonzentrationen erschweren. Nur für 1,4-Dichlorbenzen konnte am Ausgang der 1 m langen Säule eine signifikante Konzentrationsabnahme nachgewiesen werden, die auf mikrobiologische Dechlorierungsreaktionen im Aquifermaterial schließen lassen.

Die Ergebnisse sind ermutigend für eine aerobe *in situ*-Sanierungsstrategie auf der Stufe des Chlorbenzens nach vorangegangener anaerober Dechlorierung der mehrfach chlorierten Aromaten durch spontan ablaufende mikrobiologische Prozesse ('natural attenuation') im Aquifer.

Literatur

- [1] REINEKE, W. & KNACKMUSS, H.-J. (1984): Microbial metabolism of haloaromatics: isolation and properties of a chlorobenzene-degrading bacterium.-Appl. Environ. Microbiol. 47, 395-402
- [2] REINEKE, W. & KNACKMUSS, H. J. (1988): Microbial degradation of haloaromatics.-Ann. Rev. Microbiol. 42, 263-287.
- [3] MOHN, W. W. & TIEDJE, J. M. (1992): Microbial reductive dehalogenation.- Microbiol. Rev. 56, 482-507
- [4] RAMANAND, K., BALBA, M. T. & DUFFY, J. (1993): Reductive dehalogenation of chlorinated benzenes and toluenes under methanogenic conditions.- Appl. Environ. Microbiol. 59, 3266-3272
- [5] SAHM, H. (1986): Anaerobic degradation of halogenated aromatic compounds.-Microbiol. Ecology 12, 147-153
- [6] NOWAK, J., SCHÄFER, M., HEGEMANN, W., DILL, S., KIRSCH, N., STAN, H.J., KÄMPFER, P., DOTT, W., SOMMER, C., SPIEB, E. & GÖRISCH, H. (1993): Abbau chlorierter Benzole in Wirbelbettreaktoren unter Berücksichtigung der Populationszusammensetzung.- gwf Wasser-Abwasser 134, 379-385
- [7] NOWAK, J., HEGEMANN, W., DILL, S., KIRSCH, N. & STAN, H.J (1993): Abbau chlorierter Benzole in Reaktoren mit methanogenem Flußsediment.- gwf Wasser-Abwasser 134, 739-744
- [8] FRITSCH, W. (1998): Umwelt-Mikrobiologie - Grundlagen und Anwendungen, Gustav Fischer Verlag Jena, 1998, 85

- [9] HOLLIGER, C., SCHRAA, G., STAMS, A.J.M., & ZEHNDER, A.J.B. (1992): Enrichment and properties of an anaerobic mixed culture reductively dechlorinating 1,2,3-trichlorobenzene to 1,3-dichlorobenzene.- *Appl. Environ. Microbiol.* 58, 1636-1644
- [10] WÜNSCHE, L., LORBEER, H., HARD, B, KRAUß, G., WENDTLAND, K. D., & FLACHOWSKY, J. (1997): Mikrobielle Besiedlungsdichten und Schadstoffabbau-potentiale autochthoner Bakterien belasteter Aquifere im Raum Bitterfeld.- In: WEIß, H., TEUTSCH, G. & DAUS, B. (Hrsg.): Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen (SAFIRA) - Bericht zur Machbarkeitsstudie für den Modellstandort Bitterfeld, UFZ-Bericht 27/1997, ISSN 0948-9452, Januar 1998, Leipzig, 118-126



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