9 Abbauprodukte der in situ-Sanierungsverfahren

MICHAEL RÜCKERT, HOLGER WEIß

Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Department Grundwassersanierung, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig, e-mail: holger.weiss@ufz.de

9.1 Zielstellung und Einleitung

Bei der Entwicklung und Erprobung von Verfahren zur *in situ*-Grundwassersanierung ist das Rückstandsverhalten der Kontaminanten zu berücksichtigen. Im Rahmen der im SAFIRA-Vorhaben erprobten Verfahren galt es daher die Leitkontaminanten Chlorbenzen und Trichlorethen unter diesem Aspekt zu untersuchen. Weiter hin sollten neue Leitsubstanzen und störende Cokontaminanten identifiziert werden. Infolge der Hochwasserereignisse vom August 2002 wurden zusätzlich Untersuchungen zur Erfassung möglicher hochwasserinduzierter Einflüsse im Grundwassereinzugsgebiet der SAFIRA-Pilotanlage notwendig.

Belastungsinventar am Standort der Pilotanlage

Primäre Quellen der Grundwasserkontaminationen im Raum Bitterfeld sind das breite Spektrum der End- und Zwischenprodukte des ehemaligen Chemiekombinates Bitterfeld (CKB), eine erhebliche Zahl von Havarien an Produktionsanlagen und den Rohrleitungssystemen sowie nicht oder unzureichend gesicherte Altablagerungen.

Im Produktspektrum hatten Chlorbenzene zentrale Bedeutung als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farbstoffen, Pflanzenschutzmitteln und anderen Produktlinien. Daher liegt eine regionale Basiskontamination durch Chlorbenzen und Dichlorbenzene, die Nebenprodukte der Chlorbenzenherstellung, vor. Diese Situation spiegelt das Belastungsprofil des Grundwassers am Standort der SAFIRA-Pilotanlage, im SO-Abstrom des ehemaligen CKB-Betriebsgeländes wider. Ihre Hauptkomponenten sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst.

Tabelle 9.1: Belastungen des d	guartären Aguifers an d	der SAFIRA-Pilotanlage ((Weiß et al. 2000)

Substanz	Konzentra	ions	bereich [µg/l]	Substanz	Konzer	ntrati	onsbereich [µg/l]
Chlorbenzen	18000	-	33000	cis-Dichlorethen	10	-	280
1,4-Dichlorbenzen	200	-	400	trans-Dichlorethen	10	-	60
1,2-Dichlorbenzen	30	-	80	Chlormethylphenole		44	
Benzen	20	-	120	Trichlorphenole		9	
Trichlorethen	< 30	-	460	2,4-Dichlorphenol		3	

Während das Auftreten aliphatischer CKW und Phenole auf den unmittelbaren Grenzbereich zum anstehenden Rest des Bitterfelder Braunkohleflözes und auf den tertiären Grundwasserleiter begrenzt ist, wird die Hauptbelastung des quartären

Aquifers am Standort der SAFIRA-Pilotanlage durch Chlorbenzen, 1,4-Dichlorbenzen und 1,2-Dichlorbenzen bestimmt. Ihre Vergesellschaftung ist auf die Chlorbenzen-produktion im Chemischen Kombinat Bitterfeld (CKB) zurückzuführen, da Dichlorbenzene sowohl bei der katalytischen Chlorierung von Benzen in der Flüssigphase als auch bei der Oxychlorierung nach dem Raschig-Hooker Verfahren als Nebenprodukte anfallen und 13 bis 40% des Umsatzes betragen können. Dabei ist stets 1,4-Dichlorbenzen das dominierende Nebenprodukt (BUA, 1990, BUA 1990a). Da im CKB bis 1989 ca. 1.500 t/a 1,2- und 1,4-Dichlorbenzen bei der Herstellung von Hygieneartikeln und Holzschutzmitteln Verwendung fanden, ist davon auszugehen, dass die Minimierung des Nebenproduktanteils bei der Chlorbenzenproduktion nicht optimiert war (BUA 1994). Die räumliche Verteilung der Chlorbenzenbelastungen des Grundwassers im Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage ist Abbildung 9.1 dargestellt.

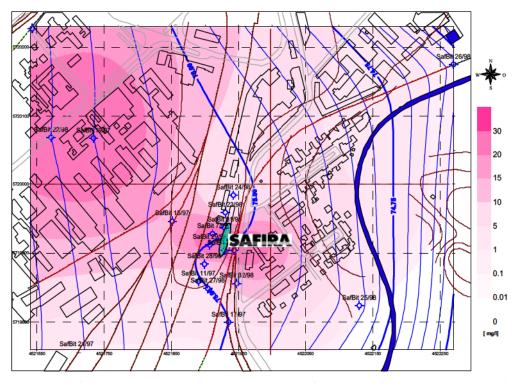


Abbildung 9.1: Chlorbenzengehalte des quartären Aquifers an der SAFIRA-Pilotanlage (2000)

Innerhalb dieses Aquiferbereichs sind räumliche und zeitliche Variabilitäten der Belastungshöhen feststellbar, wie Abbildung 9.2 für den Anstrom in die Horizontalbrunnen der SAFIRA-Pilotanlage zeigt. So war im Oktober 2000 an den auf einer Strecke von ca. 100 m von Süd nach Nord ausgerichteten Schächten 1 bis 5 zunächst ein Belastungsgradient von ca. 20 mg/l zu verzeichnen, der zum Ende des Jahres 2001 ein Minimum erreichte und sich in der Folge wieder stärker ausprägte. Ende 2002 lagen ein gesunkenes Belastungsniveau und noch ein Gradient von ca. 12 mg/l vor. Wobei ein Anstieg von 1,4-Dichlorbenzen von ca. 4 %

auf etwa 8 % und von 1,2-Dichlorbenzen von 1 % auf 2 % des Chlorbenzengehaltes festzustellen war.

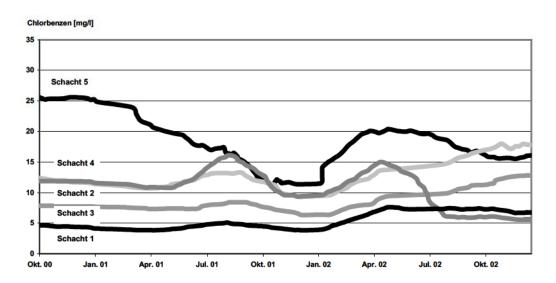


Abbildung 9.2: Zeitlicher Verlauf der Chlorbenzenbelastungen an den Schächten 1-5 der Pilotanlage

Diese Befunde belegen die grundsätzlich in einem weiten Bereich stabile Belastungssituation im unmittelbaren Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage. Gleichzeitig weisen sie aus, dass keine fortschreitende Verarmung an Dichlorbenzenen durch Dehalogenierungsprozesse erfolgt ist, wie sie z. B. durch Adrian et al. (2000) für den anaeroben Abbau mehrfach chlorierter Benzene im Sediment von Oberflächengewässern beschrieben wird. Auch für eine stoffliche Veränderung des Belastungsspektrums liegen im Beobachtungszeitraum keine Hinweise vor.

9.2 <u>Untersuchungen des Schadstoffabbaus durch in situ-Verfahren</u>

In der SAFIRA-Pilotanlage wurden unterschiedliche Technologien zur *in situ*-Sanierung von Grundwasserbelastungen durch Chlorbenzen und Trichlorethen mittels mikrobiologischer, chemisch-reaktiver und adsorptiver Ansätze erprobt.

Anaerober und mikroaerophiler Bioabbau von Trichlorethen

Ein externer Partner, das TNO Institute for Environmental Science untersuchte ein Verfahren zum sequentiellen Trichlorethenabbau. Da auch Teilprojekte des SAFIRA-Verbundes den Trichlorethenabbau zu Gegenstand hatten, wurde das TNO-Verfahren zum direkten Vergleich mit Untersuchungen Dritter am Standort Bitterfeld herangezogen.

Zu zwei parallelen zweistufigen Prozesse wurde hier Trichlorethen in gesättigter wässeriger Lösung zu dostiert. Zur Herstellung optimaler Milieubedingungen für den mikrobiellen Trichlorethenabbau wurden zusätzlich verschiedene Nährmedien eingespeist. Mittels Dosierung einer wässerigen Lösung von H₂O₂ in die zweite Prozess-

stufe wurden dort die zur Eliminierung der Trichlorethenabbauprodukte vorgesehenen mikroaerophilen Bedingungen eingestellt.

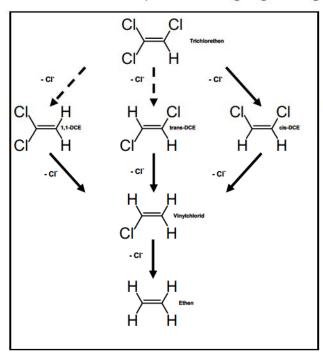


Abbildung 9.3: Anaerober Abbau von Trichlorethen (GDCH, 1997), DCE-Dichlorethen, durchgezogener Pfeil – biolog. Abbau, gestrichelter Pfeil – abiotische Prozesse

Der anaerobe mikrobielle Abbau von beinhaltet eine Trichlorethen sukzessive Dechlorierung, deren Endprodukt Ethen ist, charakterisiert. Das Abbauschema in Abbildung 9.3 zeigt, dass konkurrierende biotische und abiotische Prozesse zu unterschied-Dichlorethenisomeren lichen führen können. Durch den Nachweis Konzentrationsverminderung von Trichlorethen und der Metabolitenbildung konnte ein grundsätzlicher Sanierungserfolg belegt werden. Auch bei hohen Trichlorethenbelastungen wurde Abbauprodukte nachgewiesen. Damit

erscheinen Sanierungserfolge auch bei hohen Belastungen erzielbar. Die erreichten Abbauerfolge sind zeitlich jedoch instabil und bedürfen im Hinblick auf die Langzeitstabilität des Verfahrens noch weiterer Optimierung. So

sind selbst bei niedrigen Zulaufgehalten von Trichlorethen Schwankungen des Abbauerfolges erkennbar. Die in Abbildung 9.4 wiedergegebenen Metabolitenspektren zeigen daneben weitere Besonderheiten.

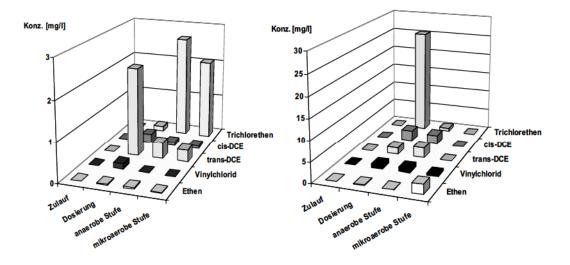


Abbildung 9.4: Trichlorethen und Intermediate beim anaerob/mikroaeroben Abbau.

So ist für die niedrige Trichlorethenkonzentration bereits unmittelbar nach der Zudosierung ein hoher Anteil des unerwarteten Metaboliten trans-Dichlorethen feststellbar, der in der Folge erheblich reduziert, jedoch nicht vollständig eliminiert wird. Trotzdem sind im Ablauf beider Reaktionsstufen erhebliche Rückstände von Trichlorethen nachweisbar. Weiterhin ist die hier bevorzugte Bildung von trans-Dichlorethen untypisch für mikrobielle Prozesse und steht nicht im Einklang mit den Ergebnissen der SAFIRA-Teilprojekte. Auch bei rund 10-fach höherer Trichlorethenkonzentration wird trans-Dichlorethen gebildet. Hier tritt jedoch auch das cis-Isomere in etwa gleicher Größenordnung wie trans-Dichlorethen auf. Trotz der erheblich höheren Anfangskonzentration wird hier Trichlorethen vollständig eliminiert. Weiterhin ist hier mit Ethen das Produkt der vollständigen Trichlorethendechlorierung nachweisbar. Die nach der anaeroben Prozessstufe mit rund 1 mg/l festzustellende Konzentration des kritischen Metaboliten Vinylchlorid wird zwar im mikroaerophilen Verfahrensschritt nochmals halbiert, weist aber auf weiteren Optimierungsbedarf des Verfahrens hin.

Adsorption und mikrobieller Abbau an Aktivkohle und Bims-Granulat

In je zwei in Reihe geschalteten, mit Bims-Granulat bzw. Aktivkohle gefüllten Reaktoren, wurde durch das Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden der mikrobielle Abbau von Chlorbenzen und Trichlorethen untersucht. Der Versuchsansatz mit Aktivkohle wurde unter anaeroben Bedingungen durchgeführt. Dagegen wurden nach dem ersten mit Bims-Granulat gefüllten Reaktor durch ein Begasungsmodul aerobe Bedingungen eingestellt.

Beim aktivkohlebasierten Verfahren wurden die Chlorbenzene durch Sorption festgelegt. Über den gesamten Untersuchungszeitraum waren keine Chlorbenzene in Abläufen der einzelnen Reaktoren nachweisbar. Ein anderes Bild zeigt die Untersuchung des Trichlorethenabbaus. Ab Mitte Juni 2002 wurde im Zulauf eine Trichlorethenkonzentration von 10 mg/l eingestellt. Im ersten Reaktor waren ab Oktober 2002 nach rund einem Drittel der Fliessstrecke von 2,5 m sowohl Trichlorethen als auch die Abbauprodukte cis-Dichlorethen und Vinylchlorid nachweisbar. Ihr in Abbildung 9.5 dargestellter Zeitverlauf zeigt den Anstieg des Trichlorethengehalts, der ab Februar 2003 das Niveau der Zulaufkonzentration erreicht und im weiteren Zeitverlauf konstant bleibt. Innerhalb dieses Initialzeitraumes ist eine Sättigung der durchströmten Aktivkohle mit Trichlorethen erfolgt.

Das Auftreten von Vinylchlorid vor Trichlorethen und cis-Dichlorethen, dem ersten Zwischenprodukt der Abbausequenz, ist seiner niedrigen Adsorbierbarkeit und der konkurrierenden Adsorption anderer Stoffe geschuldet. Ingesamt sind für die Konzentrationen der Produkte des Trichlorethenabbaus niedrig. Der Konzentrations/ Zeitverlauf für cis-Dichlorethen weist jedoch steigende Tendenz aus. Im Gegensatz zum anaerob/mikroaeroben Verfahren tritt trans-Dichlorethen nur vereinzelt und in

erheblich geringeren Gehalten als cis-Dichlorethen auf. Seit April 2003 ist Ethen, das Produkt des Vinylchloridabbaus, in Konzentrationen < 10 µg/l nachzuweisen.

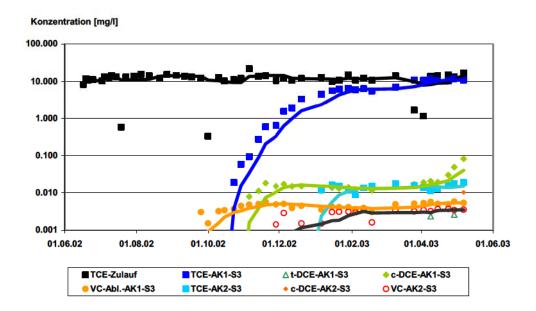


Abbildung 9.5: Konzentrations-/Zeitverlauf des aktivkohlegestützten mikrobiellen Trichlorethenabbaus, TCE – Trichlorethen, c-DCE – cis-Dichlorethen, t-DCE – trans-Dichlorethen, VC – Vinylchlorid, AK – Aktivkohlereaktor

Die für den Trichlorethenabbau erzielten Resultate zeigen einen Vorteil des durch Aktivkohle unterstützten Verfahrens. Hier führt die Adsorption von Trichlorethen und seiner Abbauprodukte zu einer Verlangsamung des Schadstofftransportes und damit zu einer Verlängerung der für die Schadstoffeliminierung verfügbaren Zeitspanne.

Der sequentielle anaerob/aerobe Ansatz zur Chlorbenzeneliminierung auf Bims-Granulat zeigt Merkmale, die aus den Konzentrations-/Zeitverläufen in Abbildung 9.6 ersichtlich werden. Während im anaerob betriebenen Reaktor Bims 1 im gesamten Versuchszeitraum keine Reduzierung der Chlorbenzengehalte erfolgte, konnte dies nach Sauerstoffzufuhr im Begasungsmodul erreicht werden. Das Ausmaß war vom Betriebszustand dieses Moduls mit variierend eingestellten Sauerstoffgehalten, die bis zum 6-fachen molaren Überschuß zu Chlorbenzen reichten, abhängig. Die im Zeitraum November 2000 bis Juli 2001 ermittelten Chlorbenzengehalte im Begasungsmodul zeigen, dass ein hoher Anteil des Chlorbenzens unmittelbar in diesem Verfahrensschritt eliminiert wurde. Der Konzentrations-/Zeitverlauf im nachgeschalteten Reaktor BIMS 2 entsprach weitgehend dem im Begasungsmodul. Im Verlauf dieser Verfahrenskombination wurden keine phenolischen Komponenten angereichert. Ihre Konzentrationen beliefen sich auf wenige µg/l und waren auch in den Abläufen der Reaktoren auf dem Niveau der Anstrombelastung bzw. geringfügig darüber.

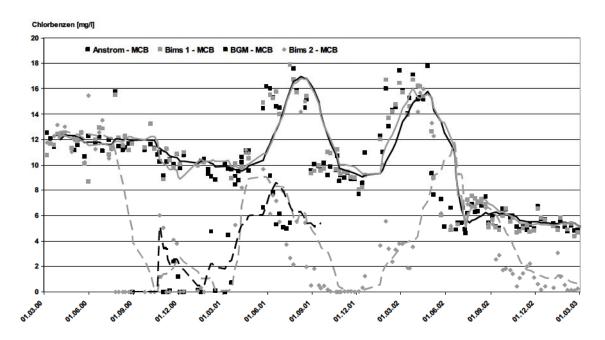


Abbildung 9.6: Konzentrations-/Zeitverlauf von Chlorbenzen (MCB) im anaerob/aeroben Reaktorsystem (BIMS1, BIMS2) mit zwischengeschaltetem Begasungsmodul (BGM)

Seit Juli 2002 wird im Anstrom des mit Bims-Schlacke gefüllten Reaktorpaares durch Dosierung eine Konzentration von 15 mg/l Trichlorethen eingestellt. Wie Abbildung 9.7 anhand der Gehalte von Trichlorethen und cis-Dichlorethen im Abstrom der beiden Reaktoren zeigt, wird in beiden Stufen Trichlorethen abgebaut.

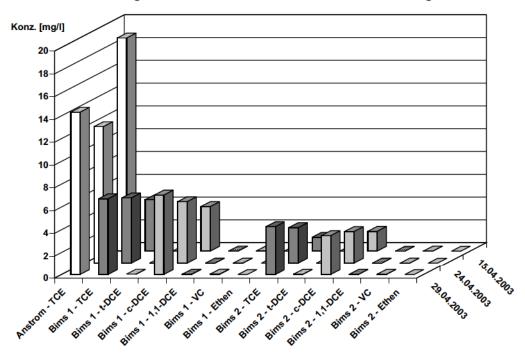


Abbildung 9.7: Trichlorethenabbau auf Bimsschlacke, TCE - Trichlorethen, t-DCE – trans-Dichlorethen, c-DCE – cis-Dichlorethen, 1,1-DCE – 1,1-Dichlorethen, VC - Vinylchlorid

Kapitel 9 177

Nach den bisherigen Befunden verläuft der Prozess selektiv über cis-Dichlorethen. Seine Gehalte liegen im Mittel bei 3,6 bzw. 2,8 mg/l während für die anderen Dichlorethenisomeren Maximalgehalte <0,04 bzw. <0,02 mg/l ermittelt wurden.

Die weiteren Folgeprodukte des Trichlorethenabbaus Vinylchlorid und Ethen sind mit Gehalten <0,2 bzw. <0,05 mg/l nachweisbar. Die Retardation von Trichlorethen und der Abbauprodukte ist mit ca. 1 Woche deutlich niedriger als in dem analogen Ansatz mit Aktivkohle. Aufgrund der hohen Trichlorethen- und cis-Dichlorethengehalte im Ablauf des Reaktors BIMS 2 sollte bei der Fortführung der Untersuchungen ein Schwerpunkt darauf gelegt werden, diese Restgehalte zu eliminieren.

Katalytische Sanierungsverfahren

Mit der oxidativen Vollmetallkatalyse (Institut für Nichtklassische Chemie e.V. Leipzig) und der Palladium-katalysierten reduktiven Hydrodehalogenierung wurden hier zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Bei der reduktiven Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen zu Benzen wurden zwei unterschiedliche Methoden zum Schutz des Katalysators vor Vergiftung erprobt. Zum einen wurde der Katalysator in eine schlauchförmige hydrophobe Polymermembran eingebettet (Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle, Sektion Sanierungsforschung), zum anderen wurden Pdimprägnierte Zeolithe verwendet, deren Gitterstruktur und Oberflächeneigenschaften die eine Diskriminierung zwischen Zielsubstanzen und Katalysatorgiften ermöglichen sollten (Universität Tübingen, Lehrstuhl für angewandte Geologie).

Selbst bei zusätzlich vorgeschalteten Fe-gefüllten Modulen zur Eliminierung im Anstrom gelöster Sulfide, erfüllten beide Systeme ihre Schutzfunktion nur kurzzeitig. Die Vergiftung des Katalysators ist auf die H₂S-Bildung bei der mikrobiellen Sulfatreduktion zurückzuführen. Dieser Prozess wird durch die im Grenzbereich zum Katalysator erhöhten Wasserstoffgehalte stimuliert. Die so unmittelbar am Katalysator erhöhten H₂S-Gehalte, können die Dekativierung des Katalysators beschleunigen. In den Betriebsphasen mit ausreichender Aktivität des Katalysators zeigten die erprobten Systeme jedoch ihr hohes Potential zur Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen. Dies verdeutlicht Abbildung 9.8 am Beispiel der zeolithgestützten Katalyse.

Beim Durchlaufen des Katalysereaktors (Pd-Kat 1 und Pd-Kat 2) sinken die Konzentrationen an Chlorbenzen und 1,4-Dichlorbenzen rasch; gleichzeitig wird das erwartete Reaktionsprodukt Benzen gebildet. Cyclohexan, das unerwünschte Nebenprodukt, entsteht nicht. So wurden die Zulaufgehalte von 5,57 mg/l Chlorbenzen (= 49,5 μmol/l) und 0,25 mg/l 1,4-Dichlorbenzen (= 1,70 μmol/l) auf 1,72 mg/l Chlorbenzen (= 15,3 μmol/l) und 0,014 mg/l 1,4-Dichlorbenzen (= 0,01μmol/l) vermindert. Gleichzeitig war das Dechlorierungsprodukt Benzen im Ablauf des Reaktors in einer Konzentration von 0,97 mg/l (= 13,5 μmol/l) nachweisbar. Aufgrund der Konzentrationsabnahme der Chloraromaten wäre ein Benzengehalt von rund 35,9 μmol/l zu erwarten gewesen.

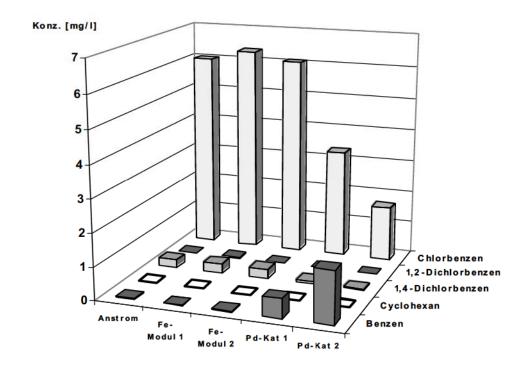


Abbildung 9.8: Hydrodehalogenierung von Chlorbenzen durch zeolithgestützte Palladiumkatalyse

Ein grundsätzlich möglicher mikrobieller Benzenabbau war allerdings nicht nachzuweisen, da in ergänzenden Analysen für der primäre Benzenmetabolit Brenzkatechin nur Konzentrationen < 0,6 µg/l (< 0,005 µmol/l) auftrat. Auch andere phenolische Substanzen traten im Abstrom des Pd-Katalysereaktors nur in geringen Gehalten auf und lagen im Bereich der Anstrombelastung. Bei der oxidativen Vollmetallkatalyse wurde der Abbau von Chlorbenzenen in Gegenwart unterschiedlicher metallischer Mischkatalysatoren und H₂O₂ untersucht. Der Katalysator diente hier der beschleunigten Bildung von Hydroxylradikalen aus H₂O₂. Der katalytische Prozess verlief in zwei gekoppelten Reaktoren OxyA und OxyB, während der dritte, mit Aquifermaterial gefüllte, Reaktor der Beobachtung des Abstromverhaltens diente. Weitgehend unabhängig vom verwendeten Katalysator wurden die Anstromkonzentrationen der Chlorbenzene im Katalysemodul erheblich reduziert und, wie Abbildung 9.9 zeigt, im Verlauf des nachgeschalteten Aquiferreaktors weiter verringert. Als eine mögliche Ursache für die Abbauprozesse im Aquiferreaktor ist der Eintrag aus dem H₂O₂-Zerfall stammenden Sauerstoffs und die dadurch ausgelöste Anregung des mikrobiellen Chlorbenzenabbaus anzusehen.

Auch nach dem Wechsel auf ein Ni-freies Katalysatorsystem im Juni 2001 wurde eine hohe Abbauleistung erzielt. Dies wurde durch zusätzliche AOX-Analysen bestätigt, die eine Abnahme des AOX-Gehaltes von 2,7 mg/l im Anstrom auf 0,46 mg/l im Ablauf des Reaktors OxyAB und 0,08 mg/l im Ablauf des Aquiferreaktors und damit eine Reduzierung auf 3 % des Anfangswertes, zeigten.

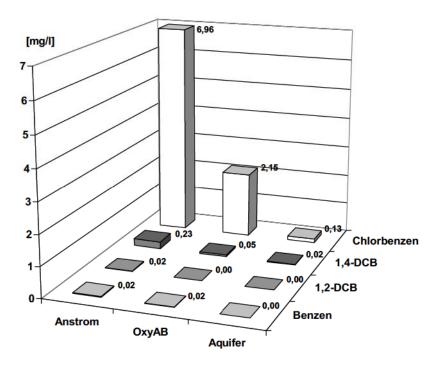


Abbildung 9.9: Eliminierung von Chlorbenzenen durch Vollmetallkatalyse/H₂O₂

Die in Tabelle 9.2 angeführten Resultate der Untersuchungen auf phenolische Substanzen weisen eine Reduzierung der im Anstrom vorhandenen Belastungen aus.

Taballa 9 2: Cabalta	phenolischer Komponenter	n haim matallkatalveierter	Chlorhenzenahhau
rabelle 9.2: Genalle	Dhenoiischer Kombonenie	n beim metalikatalysierter	i Chiorbenzenabbau

	Juni 2001			Juni 2002		
Gehalte in µg/l	Anstrom	OxyAB	Aquifer	Anstrom	OxyAB	Aquifer
Phenol	0,09	1,09	<0,07	<0,07	<0,07	<0,07
Monochlorphenole	17,14	30,3	0,28	20,95	<0,07	<0,07
Dichlorphenole	<0,07	0,07	<0,07	0,74	<0,07	<0,07
Trichlorphenole	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Methylchlorphenole	<0,2	<0,2	<0,2	1,04	<0,2	<0,2
Methylphenole	<0,7	<0,7	<0,7	1,02	0,74	0,53
Brenzkatechin	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Hydrochinon	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6
Resorcin	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6	<0,6

Gekoppelte in situ-Reaktoren

Das Institut für Geowissenschaften, Angewandte Geologie, der Universität Kiel untersuchte die Behandlung einer Mischkontamination von Chlorbenzen und Trichlorethen durch zweistufige Reaktorsysteme aus Fe(0)/Aktivkohle und Fe(0)/ORC. Im ersten Schritt kam hierbei die Kombination eines mit Fe(0)-Granulat gefüllten Reaktormoduls und eines Aktivkohlemoduls zum Einsatz. Im zweiten Schritt wurde

das Aktivkohlemodul durch eine mit ORC/Sandgemisch gefüllte Einheit ersetzt. Für die Untersuchung des Trichlorethenabbaus wurde eine Anstromkonzentration von 20 mg/l eingestellt.

Trichlorethenabbau durch Fe(0)

Durch Fe(0) konnte ein weitreichender Trichlorethenabbau erzielt werden. Nach dem Fe(0)-Reaktor war in der Regel kein Trichlorethen mehr nachweisbar. Aus dem Spektrum der Abbauprodukte traten allein cis-Dichlorethen und Ethen mit rund 0,1 bzw. 0,8 mg/l auf. Nur bei technisch bedingt erhöhter Trichlorethendosierung waren teilweise Trichlorethen und erhöhte Abstromgehalte von cis-Dichlorethen feststellbar. Die Metabolitenverteilungen in Tabelle 9.3 zeigen, dass auch hier, die Bildung von cis-Dichlorethen gegenüber trans- und 1,1-Dichlorethen bevorzugt ist.

Angaben in mg/l	März 2002	April 2002
Trichlorethen	12,81	13,74
cis-Dichlorethen	0,35	0,28
trans-Dichlorethen	0,06	0,05
1,1-Dichlorethen	0,06	0,06
Vinylchlorid	0.00	0.00

Tabelle 9.3: Gehalte von Trichlorethen und Abbauprodukten im Ablauf des Fe(0)-Moduls

Im Vergleich zum sequentiellen anaeroben und mikroaerophilen mikrobiellen Prozess besitzt der Fe-katalysierte Trichlorethenabbau eine hohe Leistungsfähigkeit und Verfahrensstabilität. Im Normalbetrieb verläuft der Abbau so effektiv, dass auch die Intermediate des Trichlorethenabbaus, insbesondere das kanzerogene Vinylchlorid, nicht oder in nur geringen Konzentrationen auftreten.

Eliminierung von Monochlorbenzen durch Redox-Kombinationsprozesse

Bei Kombination des Fe(0)-Moduls mit einer nachgeschalteten Aktivkohleeinheit führte die zweite Verfahrensstufe zur effektiven Reduzierung der Chlorbenzenbelastung, wie Abbildung 9.10 für eine Mischkontamination aus Trichlorethen und Chlorbenzenen zeigt. Während in der ersten Verfahrensstufe den Trichlorethen und seine Metaboliten abgebaut werden, sorbieren im zweiten Verfahrensschritt Chlorbenzen und Dichlorbenzene an Aktivkohle. Der ca. 14-monatige Betrieb belegt die Leistungsfähigkeit und Langzeitstabilität des kombinierten Fe(0)/Aktivkohle-Verfahrens.

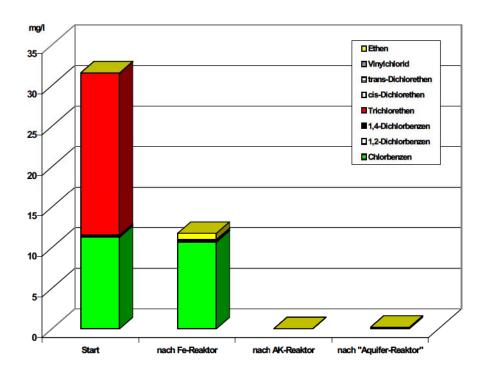


Abbildung 9.10: Eliminierung von Trichlorethen und Chlorbenzenen durch das Kombinationssystem Eisen (Fe(0) / Aktivkohle (AK))

Trichchlorethen- und Chlorbenzenabbau durch Fe(0)/ORC-Kombination

Nach Ersatz des Aktivkohlmoduls durch ein 1,7 %-iges ORC/Sandgemisch mit rund 0,25 % Aktivkohleanteil und Einstellung technisch stabiler Verfahrensbedingungen wurde der Versuchsbetrieb analog zum ersten Untersuchungsabschnitt fortgesetzt.

Diese Umstellung veränderte das Rückstandsverhalten von Trichlorethen und Chlorbenzenen. Wie bereits in der ersten Versuchsphase sind im Ablauf des Fe(0)-Reaktormoduls temporär erhöhte Ablaufgehalte von Trichlorethen feststellbar. Sie treten zeitverzögert auch in den Abläufen der ORC-Reaktormoduls und des nachgeschalteten Aguiferreaktors auf.

Ein analoges Bild ergibt sich auch für die Produkte des Trichlorethenabbaus. Wie Abbildung 9.11 zeigt, treten jetzt alle drei Dichlorethenisomere auf, wobei aber cis-Dichlorethen mit Gehalten bis zu 350 μg/l bestimmend bleibt, während die Konzentrationen von trans-Dichlorethen und 1,1-Dichlorethen 35 μg/l nicht überschreiten.

Hieraus wird aber auch deutlich, dass sowohl das ORC-System als auch der nachgeschaltete Aquiferreaktor zu keiner weiteren Reduzierung nicht im Fe(0)-Modul eliminierter Chloraliphaten führen.

Für den Chlorbenzenabbau ergab sich aus der Verfahrensumstellung ein anderes Bild. Hier bewirkte das ORC-Modul eine starke Reduzierung der Chlorbenzenbelastungen, Sie setzte unmittelbar nach der Inbetriebnahme des ORC-Moduls ein und blieb bis Dezember 2001 bestehen. Der Konzentrations-/Zeitverlauf ist in Abbildung 2.12 wiedergegeben.

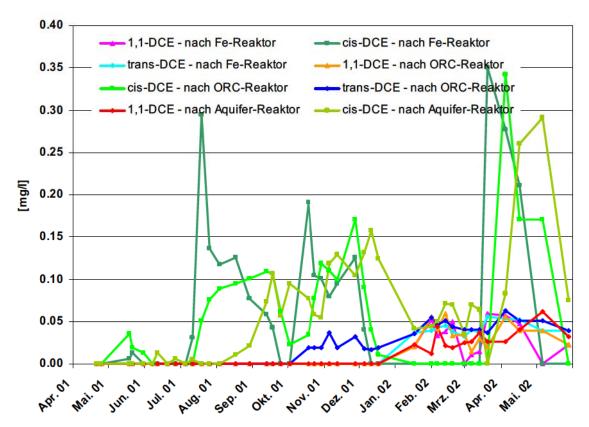


Abbildung 9.11: Konzentrations-/Zeitverlauf von TCE-Metaboliten im Redox-System Fe(0)/ORC

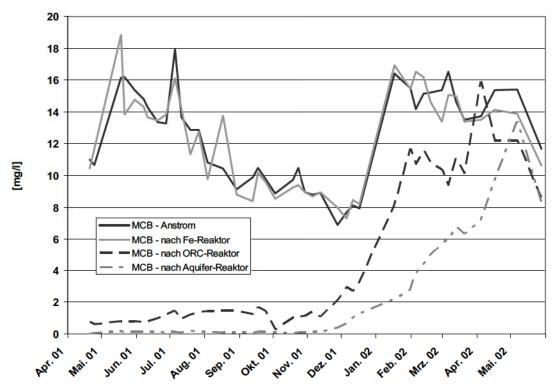


Abbildung 9.12: Konzentrations-/Zeitverlauf von Chlorbenzen (MCB) im Redox-System Fe/ORC

Während die Chlorbenzenkonzentration im Ablauf des Fe(0)-Reaktors parallel zur Anstrombelastung verlief, war die Konzentration im Ablauf des ORC-Moduls weitgehend und nach dem Aquiferreaktor sogar auf weniger als 0,1 mg/l vermindert. Ab Dezember 2001 stieg die Konzentration im Abstrom des ORC-Moduls wieder an und verlief parallel zu Anstrombelastung. Diesem Trend folgte mit zeitlicher Verzögerung auch das Konzentrations/Zeit-Profil im Abstrom des Aquiferreaktors. Als Ursache dafür sind die erschöpfte Kapazität des ORC-Materials und der zeitversetzt zum Erliegen kommende mikrobielle Chlorbenzenabbau im Aquiferreaktor anzusehen.

Neben Chlorbenzen liegen im Anstrom 1,4- und 1,2-Dichlorbenzen im Bereich von 0,30 - 0,15 mg/l bzw. 0,02 - 0,1 mg/l vor. Für sie war ein ähnlicher Konzentrations-/Zeitverlauf wie für Chlorbenzen zu verzeichnen, der z. T. durch Desorptionsprozesse aus dem braunkohlehaltigen Füllmaterial des Aquiferreaktors überlagert wurde.

Die Verminderung der Chloraromatengehalte ging nicht mit einer Anreicherung phenolischer Komponenten einher. Selbst in der Phase hoher Abbauleistung lagen nur geringe Belastungen mit Phenol und Chlorphenolen vor. Wie Tabelle 9.4 zeigt, waren sie im Ablauf des ORC-Moduls mit rund 16 μ g/l und 10 μ g/l im Ablauf des Aquiferreaktors gegenüber dem Anstrom von 11 mg/l nur wenig oder nicht erhöht.

		nach	nach
Angaben in [µg/l]	Anstrom	ORC-Modul	Aquiferreator
Phenol	4,22	3,81	3,16
2-Chlorphenol	2,75	10,71	3,89
3-Chlorphenol	0,00	0,51	2,08
2,4-Dichlorphenol	3,63	0,13	0,08
2,4,6-Trichlorphenol	0,00	0,02	0,02
Chlormethylphenole	0,32	0,80	0,55
Summe Chlorphenole	10.92	15,98	9,78

Tabelle 9.4: Phenol und Chlorphenole beim ORC-gestützten Redoxkombinationsprozess

Chlorbenzenabbau durch autochthone Mikroorganismen

In zwei parallel betriebenen Reaktoren wurde die mögliche Stimulation der mikrobiellen Chlorbenzeneliminierung durch NO₃ und H₂O₂ untersucht. Den Verlauf der Chlorbenzeneliminierung gibt Abbildung 9.13 in Form des Quotienten aus Ablaufund Anstromkonzentrationen in den Reaktoren wieder.

Wie die Ergebnisse zeigen, führt die alleinige Zugabe von Nitrat zu keiner Stimulation des Chlorbenzenabbaus. Wird jedoch gleichzeitig eine wässerige H_2O_2 -Lösung zudosiert, erfolgt mit geringer zeitlicher Verzögerung eine deutliche Verminderung der Chlorbenzengehalte im Abstrom. Nach Ende der H_2O_2 -Gabe zum Reaktor A steigt der Quotient wieder auf das ursprüngliche Niveau. Eine einmalige Stimulation

des mikrobiellen Milieus ist demnach nicht ausreichend für einen dauerhaften Chlorbenzenabbau. Im Reaktor B wurde durch die fortgesetzte H₂O₂-Gabe eine Reduzierung der Chlorbenzenbelastung auf 25 % der Anstromkonzentration erzielt.

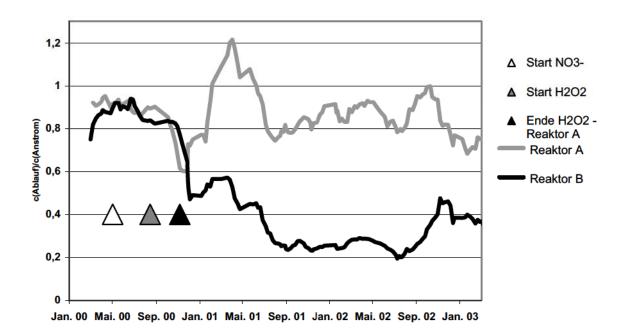


Abbildung 9.13: Mikrobielle Chlorbenzeneliminierung bei Zusatz NO₃- und H₂O₂-haltiger Medien

Die Analysenwerte in Tabelle 9.5 unterstreichen, dass phenolische Komponenten nur in Konzentrationen von wenigen $\mu g/l$ entstanden. Ihre Gehalte im Abstrom liegen nicht oder nur gering über denen im Anstrom.

Tabelle 9.5: Phenolische Komponenten beim Chlorbenzenabbau durch autochthone Mikroorganismen

Substanz	Zulauf	Ablauf		
Gehalt in µg/l	Zuidui	Reaktor A	Reaktor B	
Monochlorphenole	18,2	4,0	1,9	
2,4-Dichlorphenol	0,2	0,2	< 0,1	
2,6-Dichorphenol	0,2	< 0,1	< 0,1	
Trichlorphenole	< 0,6	< 0,6	< 0,6	
Tetrachlorphenol	< 0,6	1,1	< 0,6	
Pentachlorphenol	< 1,3	< 1,3	< 1,3	
3-Chlor-4-Methylphenol	0,2	0,2	0,3	
Phenol	0,3	0,2	0,1	
Brenzkatechin	1,0	< 0,6	1,1	
Hydrochinon	< 0,6	< 0,6	< 0,6	
Resorzin	< 0,6	< 0,6	< 0,6	
2-Methylphenol	0,1	0,2	0,1	
3-/4-Methylphenol	0,1	0,3	0,1	
2,4-Dimethylphenol	0,2	< 0,1	< 0,1	

Dieses Ausbleiben persistenter chlorierter Intermediate wird durch parallele Bestimmungen von AOX- und Chlorbenzengehalten im Abstrom des mit hoher Abbauleistung betriebenen Reaktors B bestätigt (Tabelle 9.6).

Angaben	in mmol/l	AOX -Analyse	Chlor- benzen	Dichlor- benzene	rechner. AOX	% analyt.
Sept. 2000	Anstrom	0,204	0,229	0,003	0,235	115
	Abstrom A	0,165	0,159	0,005	0,169	102
	Abstrom B	0,172	0,188	0,009	0,206	119
Jun. 2001	Anstrom	0,131	0,160	0,003	0,166	126
	Abstrom B	0,061	0,049	0,005	0,059	98

Tabelle 9.6: AOX-Analysen und berechnete AOX-Gehalte bei mikrobiellem Chlorbenzenabbau

Die Chlorbenzenkonzentration im Reaktorlängsprofil nahm entgegen der Erwartungen im Verlauf der Fließstrecke nicht kontinuierlich ab. Wie Abbildung 9.14 zeigt, war vielmehr nach einer raschen Abnahme der Chlorbenzen- und Dichlorbenzengehalte im Eingangsbereich des Reaktors ein unterschiedlich starker Belastungsanstieg feststellbar, der beim weiteren Durchlauf des Reaktors zunächst wieder zurückging und am Reaktorausgang erneut anstieg.

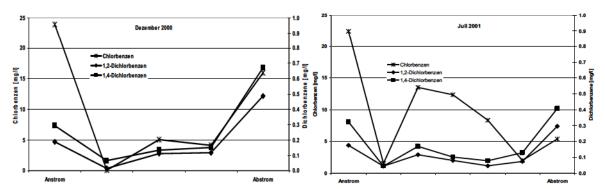


Abbildung 9.14: Konzentrationsverläufe im Reaktor B bei mikrobiellem Chlorbenzenabbau

Diese Befunde der Einzelstoffuntersuchung ließen sich durch Bestimmungen der Summenparameter AOX und TOC bestätigen. Die die Gehalte an gelöstem CO₂ widerspiegelnden TIC-Werte folgten einem gegenläufigen Trend, was auf eine lokal erhöhte mikrobielle Aktivität und damit ausgeprägtere Abbauprozesse hinweist.

9.3 Radiotracerexperimente zum Chlorbenzenabbau

Um die Übereinstimmung niedriger Chlorbenzenkonzentrationen mit hohen TIC-Werten und daraus abgeleitetem mikrobiellen Abbau zu prüfen, wurden, in Anlehnung an die OECD-Guideline 304 A (OECD 1981), Radiotracerexperimente mit ¹⁴C-UL-markiertem Monochlorbenzen durchgeführt. Das Versuchsprinzip ist die

Absorption und radioanalytische Erfassung des durch Mineralisation des Radiotracers in die Gasphase freigesetzten ¹⁴CO₂ in einer 0,1 n wässerigen KOH-Lösung.

Um im Radiotracerexperiment die in der Pilotanlage herrschenden Randbedingungen des erprobten Verfahrens zu simulieren, wurde periodisch eine wässerige Lösung von H₂O₂/NaNO₃ zudosiert und das Experiment bei 14°C und unter Lichtausschluss sowie unter einer N₂-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Um den Anteil des in der KOH-Lösung cosorbierten Chlorbenzens zu ermitteln, wurde das gebundene CO₂ aus einem Aliquot durch Ansäuern freigesetzt und die in der Lösung verbliebene Radioaktivität bestimmt. Dieser Anteil wurde auf cosorbiertes Chlorbenzen zurückgeführt und bei der Berechnung mineralisierter Anteile berücksichtigt. Die Radiotracerbilanzen dieser Versuche sind in Tabelle 9.7 zusammengefasst.

Mit dem Nachweis der Mineralisation sind weitreichende Abbauprozesse unter Verlust des aromatischen Ringsystems zu konstatieren, da die Bildung von ¹⁴CO₂ aus dem ¹⁴C-UL-markierten Monochlorbenzen das Aufbrechen und einen partiellen Abbau des Kohlenstoffskeletts voraussetzt. Dies erklärt, warum im Feldexperiment keine Akkumulation phenolischer Intermediate festzustellen war.

Versuchsansatz	A	В
Startaktivität [Bq]	80229	80229
KOH-Absorptionslösung [Bq]	36120	52234
KOH-Absorptionslösung [%]	45,0	65,1
Um Cosorption korrigiert [%]	22,5	40,6
Restaktivität (wässr. Phase) [Bq]	23279	20187
Wiederfindung [%]	74,0	90,3

Wie die Radiotracerbilanzen in Tabelle 9.8 zeigen, können nach Ende des Mineralisationsexperiments die in der wässerigen Phase verbliebenen radioaktiven Bestandteile auch nach Ansäuern auf pH 1 nur zu weniger als 10 % durch unpolare Festphasenextraktion (C₁₈-RP-Material) abgetrennt werden. Dies bestätigte erneut die aus den Mineralisationsexperimenten abzuleitende Bildung stark polarer Ringspaltungsprodukte.

Da das Mineralisationsprodukt ¹⁴CO₂, das eindeutig dem eingesetzten ¹⁴C UL-Chlorbenzen zuzuordnen ist, belegen die Radiotracerexperimente den Chlorbenzenabbau unter Verlust des Kohlenstoffgerüsts und erklären damit das Ausbleiben phenolischer Endprodukte.

Kapitel 9 187

Tabelle 9.8: Radiotracerbilanz der Extraktion ¹⁴C-haltiger Spezies aus wässerigen Rückständen der Abbauexperimente

	Autochthone Mikroorganismen			
SPE-Anreicherung	Α	В		
Startaktivität [Bq]	23279	20187		
Extrakt aus SPE-Anreicherung [Bq]	1246	1808		
Extraktionsausbeute [%]	5,4	9,0		
Perkolat [Bq]	14036	11934		
Perkolat [%]	60,3	59,1		
Wiederfindung [%]	65,3	68,1		

9.4 AOX-Parameter zur Charakterisierung komplexer CKW-Inventare

Die prozessbegleitenden Untersuchungen lieferten Hinweise auf eine potenzielle Eignung des Parameters AOX zur summarischen Erfassung von Chlorbenzen und chlorierter Intermediate. So zeigten Untersuchungen an der SAFIRA-Pilotanlage hohe Übereinstimmungen der Befunde aus AOX-Analysen und Einzelstoffanalysen. Zur Prüfung der Verallgemeinerbarkeit dieser Übereinstimmungen wurden Proben aus dem Betrieb des on site-Moduls zur Membranextraktion mit Pd-katalysiertem CKW-Abbau und aus anderen Bereichen des Standortes Bitterfeld/Wolfen geprüft. Zusätzlich wurde durch verschiedene Labors eine vergleichende Einzelstoff- und Summenparameteranalyse einer CKW-belasteten Grundwasserprobe durchgeführt.

Für Proben aus dem Einzugsbereich der Pilotanlage wurde mit durchschinttlich 103% eine hohe Übereinstimmung der experimentell ermittelten mit den aus Einzelstoffanalysen berechneten AOX-Werten festgestellt. Dabei waren die größten Unterschiede bei niedrigen Belastungen festzustellen. Sie schlugen sich jedoch nicht einheitlich in Mehr- oder Minderbefunden nieder. Auch beim Betrieb des on site-Moduls zur kombinierten Membranextraktion am Standort Greppin lag eine hohe Überstimmung zwischen Einzelstoff- und AOX-Analysen vor, wie Tabelle 9.9 zeigt. Sowohl im hoch belasteten Anstrom als auch im mit ca. 30 mg/l AOX erheblich niedriger kontaminierten Abstrom stimmten mit 117% bzw. 103% Summenparameter und Einzelstoffbefunde praktisch überein. Dieser Befund belegt auch die weitgehend vollständige Erfassung des Kontaminantenspektrums durch die Einzelstoffanalysen.

Die Ergebnisse einer vergleichenden Untersuchung unterschiedlicher Laboratorien für eine komplex belastete Grundwasserprobe aus der Region Bitterfeld/Wolfen vom April 2002 verdeutlichen jedoch, dass derartige Übereinstimmungen nicht verallgemeinert werden können. Die Resultate dieser Untersuchung, an der neben dem UFZ vier zertifizierte Laboratorien beteiligt waren, sind in Tabelle 9.10 zusammengefasst. In allen Fällen sind die Ergebnisse der AOX-Analysen erheblich niedriger als die aus der Einzelstoffanalyse berechneten AOX-Werten. Als Ursache dafür kommen Belastungen durch LCKW in Betracht, die sich der AOX-Bestimmung durch Verflüchtigung entziehen können.

Tabelle 9.9: Vergleich der AOX- und Einzelstoffgehalte am on-site-Standort Greppin

mg/l	Anstrom	Abstrom	Anstrom - AOX berechnet	Abstrom - AOX berechnet
Vinylchlorid	8,67	1,71	4,924	0,969
1,1-Dichlorethen	< 0,03	0,05	0,022	0,034
trans-1,2-Dichlorethen	5,19	1,12	3,804	0,819
cis-1,2-Dichlorethen	33,85	7,32	24,800	5,363
Trichlorethen	39,55	10,36	32,157	8,421
Tetrachlorethen	13,05	2,89	11,159	2,473
Chlorbenzen	0,85	0,18	0,268	0,058
1,1,2,2-Tetrachlorethan	78,71	15,26	66,567	12,908
2-Chlortoluen	< 0,01	< 0,01	0,003	0,003
1,4-Dichlorbenzen	< 0,02	< 0,02	0,010	0,010
1,2-Dichlorbenzen	< 0,01	< 0,01	0,010	0,005
Gesamt-AOX berechnet	·		143,724	31,063
AOX-Analyse (UFZ)	·		168	32
AOX-Analyse (extern)			167	30
% von ber. AOX (UFZ)			117 %	103 %

Zur weiteren Untersuchung dieses Aspektes wurde bei der Ermittlung der Grundwasserbelastungssituation in den Jahren 2001 und 2002 zusätzlich der Parameter POX (ausblasbare Halogenkohlenwasserstoffe) bestimmt. Die POX-Untersuchungen belegten, dass die Grundwasserbelastungen überwiegend durch ausblasbare Chlorkohlenwasserstoffe bedingt sind. Jedoch liegen auch unter Berücksichtigung des POX die aus Einzelstoffanalysen berechneten Werte bis auf wenige Ausnahmen über denen der Summenparameteranalyse.

Tabelle 9.10: Ergebnisse vergleichender CKW- und AOX-Analysen (UFZ und Labore A-D)

Parameter / Labor		Α	В	С	D	UFZ
<u>LHKW</u>						
Trichlormethan	μg/l	1200	2200	1600	1000*)	1580
1,2-Dichlorethan	μg/l	80	72	73	25	58
1,1,2-Trichlorethan	μg/l	830	1.000	n.b.	n.b.	694
1,1,2,2-Tetrachlorethan	μg/l	153000	170000	150000	110000*)	135489
cis-Dichlorethen	μg/l	38000	49000	36000	41000	42156
trans-Dichlorethen	μg/l	4300	6100	n.b.	7300	5508
Trichlorethen	μg/l	56000	52000	42000	57000*)	67937
Tetrachlorethen	μg/l	13000	14000	19000	21000*)	17338
Vinylchlorid	μg/l	11000	12000	9800	6900	9928
Summe LHKW	μg/l	277410	306372	258473	244225	280688
Summe SHKW	μg/l	748	820	1100	1600	1001
Summe Chlorphenole	μg/l	10,1	15,0	18,4	<2	15,5
AOX (berechnet)	mg/l	226	249	212	198	228
AOX (Analyse)	mg/l	180	120	160	140	169
% von ber. AOX	%	79,6	48,1	75,5	70,7	74,1

^{*)} Werte außerhalb des Kalibrierbereiches

Bei den vereinzelten Mehrbefunden durch AOX-Analyse konnten durch ergänzende Einzelstoffuntersuchungen Belastungen mit weiteren LCKW festgestellt werden, die bisher nicht zum Analytspektrum der Einzelstoffunteranalyse gezählt hatten. Der Ersatz von Einzelstoffanalysen durch die Summenparamter AOX und ggf. POX ist daher beschränkt möglich. Nur bei klar umrissenem Kontaminantenspektrum und begrenzten Belastungsschwankungen kann der Summenparameter AOX die Einzelstoffanalyse fallweise ersetzen und damit den Überwachungsaufwand reduzieren. Bei variierenden und heterogenen Belastungen bleibt die Einzelstoffanalyse unersetzbar. Der Parameter AOX ist jedoch für die Prüfung ggf. Anpassung des Leitsubstanzspektrums von Einzelstoffanalysen von hoher Bedeutung.

9.5 <u>Untersuchungen zur Sicherung des Pilotanlagenbetriebs</u>

Zur Sicherung des Anlagenbetriebes und zur vertieften Kontaminationserkundung waren in den Jahren 2001 und 2002 Messkampagnen zur Erfassung der Grundwasserbelastung erforderlich. Die Struktur des Untersuchungsgebietes und die Lage der im Jahr 2001 einbezogenen Grundwassermessstellen ist in Abbildung 9.15 wiedergegeben, letztere sind weitgehend mit den im folgenden Jahr einbezogenen Messstellen identisch.

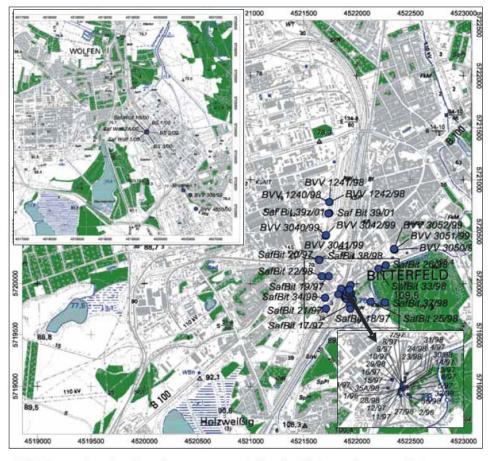


Abbildung 9.15: Lageplan der Grundwassermessstellen im Untersuchungsgebiet

Die Auswahl der Grundwassermessstellen im Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage orientierte sich an bisherigen Ergebnissen zur Chlorbenzenbelastung des quartären Aquifers. Die anderen GWM erfassten Areale, auf denen periphere Arbeiten des SAFIRA-Vorhabens durchgeführt wurden bzw. geplant waren. Vor dem Hintergrund der Hochwasserereignisse vom August 2002 war es weiterhin angezeigt, mögliche hochwasserinduzierte Änderungen von Fliessregime und Belastungssituation zu erfassen, um so zur Sicherung und einer ggf. notwendigen Anpassung des Anlagenbetriebes an veränderte Randbedingungen beizutragen.

Im August 2001 wurden 35 Grundwassermessstellen und im November 2002 rund 60 Messstellen, auf ein breites Spektrum von Einzelstoffen und Summenparametern untersucht (LCKW, BTEX-Aromaten, Chlorbenzene, Alkyl- und Chlorphenole, Pflanzenschutzmittelwirkstoffe, AOX, POX, TOC, Kationen- und Anioneninventar). Im November 2002 wurde das Leitsubstanzspektrum um Aniline und Nitrobenzene sowie deren chlorierte Analoga erweitert.

Im unmittelbaren Einzugsbereich der Pilotanlage dominierten Chlorbenzen mit Konzentrationen zwischen 4,7 und 47,2 mg/l und Dichlorbenzen mit Gehalten zwischen 0,03 und 3,2 mg/l. Ein abweichendes Belastungsmuster war an der im tertiären Aquifer (34,5-37,5 m) verfilterten GWM SafBit 16/97 zu verzeichnen. Hier bestimmten Chloraliphaten wie Trichlorethen (5,4 mg/l), cis-Dichlorethen (8,3 mg/l), trans-Dichlorethen (5,4 mg/l) und Vinylchlorid (0,35 mg/l) die Belastung, während der Chlorbenzengehalt nur rund 1 mg/l betrug. Belastungen mit Chlorphenolen, insbesondere 3- und 4-Dichlorphenol betrugen an der westlich an die Pilotanlage angrenzenden GWM SafBit 29/98 maximal 0,25 mg/l. Höher chlorierte Benzene, HCH-Isomere und Dimethoat sowie, höher chlorierte Phenole, Methylphenole, Nitrophenole und Aniline waren im unmittelbaren Umfeld der Pilotanlage nicht nachweisbar. Auch Screening-Analysen ergaben keine Hinweise auf eine Veränderung des bisher bekannten Belastungsspektrums am Standort der Pilotanlage.

Am etwa 750 m NNW der Pilotananlage befindlichen Altstandort der Pflanzenschutzmittelproduktion weisen die Analysen nur für die am nächsten zur Pilotanlage gelegenen GWM BVV 3040 und 3041 mit 34,1 bzw. 2,2 mg/l Chlorbenzen Belastungen auf, die dem Einzugsbereich der Pilotanlage entsprechen, während für die anderen GWM keine oder nur geringe Chlorbenzenbelastungen nachgewiesen wurden. Im Gegensatz zum unmittelbaren Einzugsbereich der Pilotanlage tritt hier jedoch Benzen mit 17,6 bzw. 1,4 mg/l auf. Weiterhin waren erhebliche LCKW-Belastungen, in der Hauptsache Tetrachlorethen, Trichlorethen sowie 1,2-Dichlorethene, festzustellen. Aus der Gruppe der Pflanzenschutzmittel waren nur 0,6 mg/l α -HCH an der GWM SafBit 39/01 und an den GWM SafBit 39/01, 39z/01 und BVV 4650 Dimethoatkonzentrationen von 5,6, 5,7 bzw. 3,6 µg/l feststellbar.

Dagegen bestimmten im gesamten Geländeabschnitt des Altstandortes nordnordwestlich der Pilotanlage hohe Gehalte methylierter (Di-)Thiophosphorsäureester die

Kapitel 9 191

Grundwasserkontamination. Sie wurden, wie Abbildung 9.16 zeigt, in einer ca. 1000 m langen, südostwärts gerichteten Abstromfahne nachgewiesen.

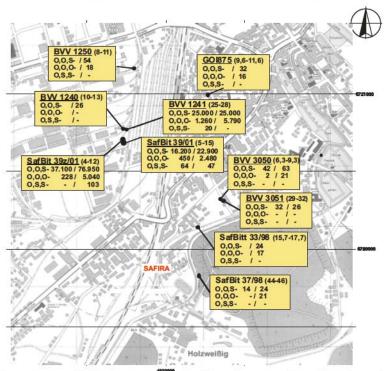


Abbildung 9.16: Grundwasserbelastungen durch Phosphororganika, Angaben in μg/l, O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester, O,O,O- Trimethylthiophosphorsäureester, O,S,S-Trimethyldithiophosphorsäureester, in Klammern: Filtertiefe des Pegels, Angabe Belastungsdaten: (Aug. 2001) / (Nov. 2002)

Stets war O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester die beherrschende der drei Komponenten. Sie war sowohl im quartären als auch im tertiären Aquifer in Gehalten von ca. 37 mg/l im Zentrum bis 14 µg/l in der ca. 250 m nördlich der Pilotanlage abströmenden Kontaminationsfahne nachweisbar waren. Die in Abbildung 9.16 ebenfalls angeführten Filtertiefen der Grundwassermessstellen zeigen, dass die Belastungen auf gesamten quartären Aquifer erstreckt; aber auch an der im Tertiär verfilterten Messstelle SafBit 37/98 am Ende der Abstromfahne nachweisbar waren.

Bei der Untersuchung vom November 2002 war ein im Grundsatz gleichartiges, durch den O,O,S-Trimethyldithiophosphorsäureester bestimmtes, im Vergleich zu 2001 erhöhtes Belastungsniveau feststellbar. Sowohl an den Messstellen SafBit 39/01 und 39z/01im Kontaminationszentrum als auch an den Messstellen SafBit 37/98 und BVV 3050 wurden Belastungsanstiege festgestellt. Die Abstrombelastung findet sich auch an der neu aufgenommenen Messstelle SafBit 33/98 sowie der ca. 600 m NNO vom Belastungszentrum entfernten Messstelle LMBV 875 bestätigt. Mögliche Ursachen dafür können Mobilisierungen durch den Grundwasseranstieg und die Ausbildung neuer Fließrichtungen sein. Aus dem Isohypsenplan für November 2002 (Abbildung 9.20) lassen sich für diesen zwei Abstromrichtungen, in Richtung auf das Stadtgebiet Bitterfeld und die SAFIRA-Pilotanlage, ableiten.

Angesichts der bioziden Wirkung dieser Stoffe und der Nähe ihrer Abstromfahne zm Einzugsbereich der SAIFRA-Pilotanlage verdient diese Stoffgruppe besondere Aufmerksamkeit. Diese Thiophosphorsäureester wirken wie Dimethoat als Cholinesterasehemmer, jedoch ohne vorherige metabolische Aktivierung.

Als Quelle dieser Grundwasserkontamination die ehemalige Produktionsanlage für Dimethoat anzusehen. Zum einen sind die festgestellten Substanzen als Verunreinigungen von Dimethoat und analogen Wirkstoffen wie Malathion, Phosmethylan und Parathionmethyl bekannt (Gattermann et al., 1996). Zum anderen sind diverse Thiphosphorsäureester als Nebenprodukte der Dimethoatsynthese und Thermolyseprodukte von Dimethoat bekannt. Im Elektrochemischen Kombinat Bitterfeld wurde Dimethoat von 1959 bis zur Mitte der 90er Jahre hergestellt und unter der Bezeichnung Bi 58 EC mit einem Wirkstoffgehalt von 400 g/l in den Handel gebracht. Zwischen 1980 und 1991 betrug die Jahresproduktion ca. 16.000 t/a Bi 58 EC (Chemie AG Bitterfeld/Wolfen, 1993). Dazu kam nach Methanolyse von Phosphorpentasulfid eine, der Rogorsynthese verwandte und im DDR-Wirtschaftspatent 49605 beschriebene Kondensation von Salzen der O,O-Dimethylthiophosphorsäure mit N-Methylchloracetamid zur Anwendung. Der bei pH 1-4 in einem Zweiphasensystem aus wässeriger Phase und organischen Lösemitteln wie Trichlormethan, Benzen, Chlorbenzen, geführte Prozess lieferte mit maximal 76,3 % Ausbeute Dimethoat. Sowohl bei der Methanolyse von Phosphorpentasulfid als auch bei der Kondensationsreaktion treten methylierte Thiophosphorsäureester als Nebenprodukte auf. Daneben sind sie auch Produkte der bereits unter milden Bedingungen möglichen thermischen Zersetzung von Dimethoat (Andreozzi et al., 1999). Wegen des gleichzeitigen Nachweises dieser Nebenprodukte und prozesstypischer Lösemittel im Belastungszentrum muss die Dimethoatproduktion als Kontaminationsquelle gesehen werden.

Das Verbreitungspotential und die Persistenz der Trimethyl(di)thiophosphorsäureester werden durch Untersuchungen der Arbeitsgemeinschaft Elbe (ARGE Elbe, 2002) belegt, sie weisen für die Mulde, den regionalen Vorfluter, am Pegel bei Dessau im Jahr 1996 mittlere O,O,O-Trimethylthiophosphat- und O,O,S-Trimethyldithiophosphatehalte von 430 bzw. 34 ng/l aus und führen sie auf ehemalige die Pflanzenschutzmittelproduktion im Raum Bitterfeld/Wolfen zurück. Weiterhin werden diese Substanzen im weiteren Lauf der Elbe bis zu ihrer Mündung in die Nordsee nachgewiesen (Götz et al., 1998; Gattermann et al., 1996).

Die in der Ortslage Greppin zwischen Bitterfeld und Wolfen befindlichen Messstellen erfassen wegen ihrer räumlichen Anordnung und Filterbereiche eine vertikale (GWM SafWolf 1/00, SafWolf 1a/00, SafWolf 1b/00) und eine horizontale Kontaminationsverteilung (Greppin Brunnen 1, BVV 308/99 und BVV 4650/00). Wie Abbildung 9.17 zeigt, ist die Belastung an den Grundwassermesstellen SafWolf durch Chlorbenzene und Benzen bestimmt. Hier waren maximale Gehalte von 41,2 mg/l Monochlorbenzen, 11,7 mg 1,4- und 11 mg 1,2-Dichlorbenzen sowie 1,0 mg/l 1,3-Dichlorbenzen

benzen und 12,7 mg/l Benzen zu verzeichnen. Im Spektrum der höher chlorierten Benzene wurden für 1,2,4-Trichlorbenzen mit maximal 1,1 mg/l und 1,2,4,5-Tetrachlorbenzen mit 0,7 mg/l die höchsten Belastungen ermittelt. HCH-Belastungen kam mit maximal 11 μ g/l je Isomer nur untergeordnete Bedeutung zu. Aus dem Spektrum der erfassten aliphatischen LCKW waren hier keine Belastungen > 0,1 mg/l nachweisbar; jedoch wurden Hinweise Trichlormethanbelastungen gewonnen.

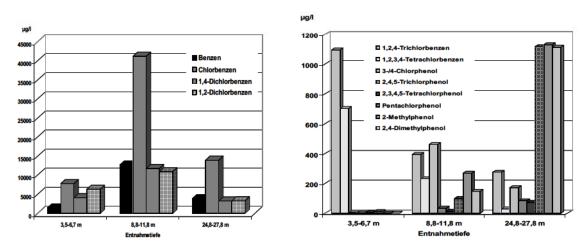


Abbildung 9.17: Vertikale Kontaminationsverteilungen an der Messstellengruppe SafWolf

Die Belastungen mit phenolischen Substanzen waren hier auf Phenol (0,8 mg/l) und Alkylphenole (je 1,1 mg/l 2-Methylphenol und 2,4-Dimethylphenol) sowie 1,1 mg/l Pentachlorphenol zurückzuführen. Durch Screening-Analysen wurden auch chlorierte und alkylierte Aniline nachgewiesen. Wie Abbildung 2.17 zeigt, sind die Belastungen inhomogen über den erfassten Tiefenbereich verteilt.

Für die in hohen Konzentrationen vorliegenden Stoffe Chlorbenzen, Benzen, 1,2und 1,4-Dichlorbenzen ist ein Maximum im mittleren Horizont erkennbar. Die
relativen Anteile dieser Hauptkomponenten sind in den unteren Entnahmetiefen
weitgehend identisch, während oberflächennah der Anteil der Dichlorbenzene erhöht
ist. Ein gegenläufiger Trend ist für die phenolischen Komponenten zu konstatieren.
Außer für 3-/4-Chlorphenol, nimmt die Belastung mit zunehmender Tiefe zu. Die
Messstellen Greppin Brunnen 1, BVV 308/99 und BVV 4650/00 sind im Bereich des
Standortes für die Erprobung des on site-Kombinationsverfahrens zur CKW-Eliminierung am Pegel Greppin Brunnen 1 auf ca. 400 m senkrecht zur Grundwasserfließrichtung angeordnet. Abbildung 9.18 zeigt die hier anzutreffende starke
horizontale Variabilität der Belastungen.

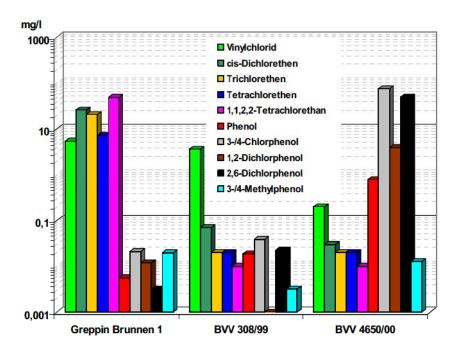


Abbildung 9.18: Horizontale Variabilität der Belastung am GWM-Transept Bitterfeld/Greppin

Während an der Messstelle Greppin Brunnen 1 LCKW-Belastungen bestimmend sind, herrschen am Pegel BVV 4650/00 Phenole vor. Für beide Substanzklassen sind gegenläufige, einander überlagernde Konzentrationsgradienten zu beobachten.

9.6 Auswirkungen des Hochwassers vom August 2002

Nach der Flutung des Restloches Goitzsche war auch im Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage ein von den Witterungseinflüssen mitbestimmter Grundwasseranstieg feststellbar, wie Abbildung 9.19 am Beispiel einer Grundwassermessstelle im Bereich der SAFIRA-Pilotanlage zeigt. In den letzten Jahren erfolgte ein stetiger Anstieg des Grundwasserspiegels, der bei Niederschlagsereignissen besonders ausgeprägt erfolgte, ohne jedoch wieder das ursprüngliche Niveau zu erreichen. Diese Tendenz wurde durch die aus der Goitzscheflutung resultierende Behinderung des Grundwasserabstroms in östliche Richtung verstärkt. Der Grundwasseranstieg im August 2002 ist auf die Starkregenereignisse und den Einfluss der Goitzscheflutung zurückzuführen. Das anschließende Sinken des Grundwasserstandes wird durch die Grundwasserneubildung während der Niederschlagsperiode im November 2002 überlagert und führt zu Grundwasserständen die sogar über denen vom August 2002 liegen. Erst im Verlauf des niederschlagsarmen Jahres 2003 sank der Grundwasserspiegel im Bereich der SAFIRA-Pilotanlage wieder auf das Niveau vor dem August 2002. Diese Entwicklung wurde zusätzlich durch lokale Grundwasserabsenkungen östlich der Pilotanlage begünstigt.

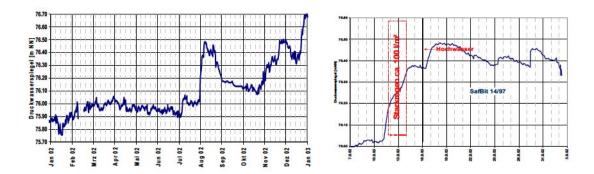


Abbildung 9.19: Grundwasseranstieg an der SAFIRA-Pilotanlage, 2002 und Aug./2002

Insgesamt ist ein regionaler Grundwasseranstieg erfolgt, der in unmittelbarer Nähe zum Restlochkomplexes Goitzsche bis 4 m beträgt. Er Mit zunehmender Entfernung und abhängig von der komplexen Morphologie des Grundwasserleiters reduziert sich der Anstieg auf 0 bis 1 m. Darüber hinaus zeichnen sich, wie Abbildung 9.20 zeigt, anstelle des ursprünglich auf das Restloch Goitzsche gerichteten Grundwasser- und damit Schadstoffstromes zwei neue Fließpfade in NO- und SO-Richtung ab.

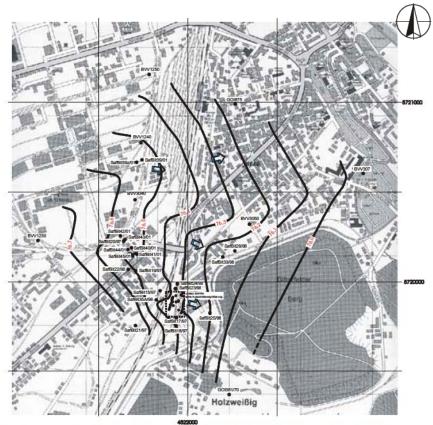


Abbildung 9.20: Isohypsenplan für den Raum SAFIRA-Bitterfeld (November 2002)

Nach dem Hochwasser vom August 2002 zeichnet sich in der Region Bitterfeld eine nordostwärts gerichtete Grundwasserströmung ab. Die Hauptursache ist der Wegfall des hydraulischen Gradienten zum Restloch Goitzsche. Als Folge der Flutung stieg hier der Wasserstand um 7,5 - 8 m auf ca. 78,4 m NN und wurde später durch

Absenkungsmaßnahmen auf ca. 75 m NN reduziert. Aufgrund dieser dauerhaften Wasserstandserhöhung ist die Wirkung des Restlochs Goitsche als ein Absenktrichter für das Grundwasser erheblich vermindert. Dieser regionale Trend wird zum Teil durch lokale Grundwasserabsenkungen überdeckt. Dies betrifft auch das Umfeld der SAFIRA-Pilotanlage. Die Isophysenpläne vom April 2003 und November 2003 in Abbildung 9.21 zeigen eine Rückbildung der ostwärtigen Grundwasserfließrichtung.

Trotz des Grundwasseranstiegs nach dem Hochwasser vom August 2002 traten im unmittelbaren Grundwassereinzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage bisher keine signifikanten Veränderungen der Belastungssituation ein. So waren z. B. für die unmittelbar westlich der Pilotanlage gelegene, in 20 - 22 m Tiefe verfilterte GWM SafBit 29/98 keine Belastungsänderungen erkennbar.

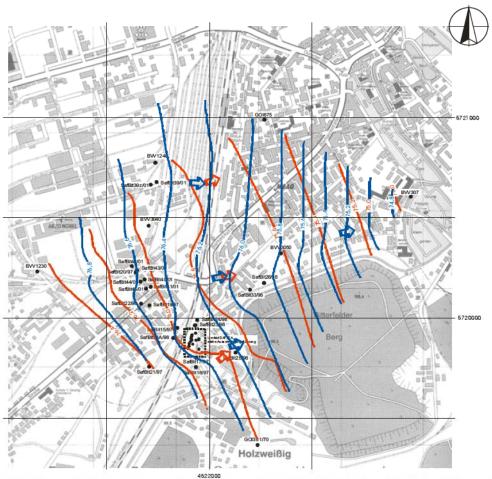


Abbildung 9.21: Isophysenpläne im Bereich SAFIRA-Pilotanlage April und November 2003

Jedoch wurden kurz nach dem Hochwasser erhöhte Belastungen oberflächennahen Grundwassers festgestellt. Dies belegt, dass hier keine Überschichtung durch anströmendes Flutungswasser, sondern ein Anstieg kontaminierten Grundwassers bzw. eine Schadstoffmobilisierung aus der bisher ungesättigten Bodenzone eintrat.

So erfolgte z. B. an der in 5-14 m Tiefe verfilterten Grundwassermessstelle SafBit 39/01 nicht nur ein maximaler Grundwasseranstieg von ca. 55 cm, sondern wie Abbildung 9.22 zeigt, im September 2002 ein deutlicher Belastungsanstieg.

Die mit erweitertem Leitsubstanzspektrum durchgeführten Untersuchungen im November 2002 weisen zusätzlich hohe Trichlormethan- und Tetrachlormethan aus, während die Tri- und Tetrachlorethengehalte geringfügig niedriger, jedoch weiterhin höher als vor dem Hochwasser waren. Für die Chlorbenzene liegt im September 2002 ein Belastungsmaximum vor, das im November auf Konzentrationen unterhalb der Belastungen vor dem Hochwasser zurückgeht. Darüber hinaus liegen hier Belastungen durch Thiophosphorsäureester vor. Mit einer Ausbildung neuer Fließrichtungen ist hier eine Kontaminationsverlagerung in Richtung auf den Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage zu erwarten.

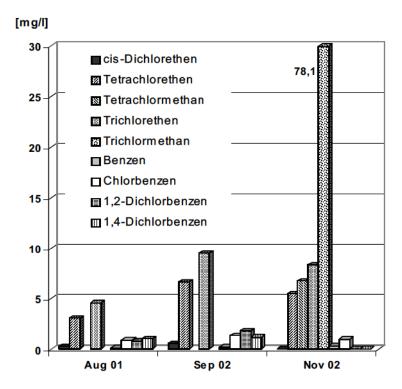


Abbildung 9.22: Kontaminationsänderungen an der GWM SafBit 39/01 seit August 2001

Diese Veränderungen des Grundwasserfließregimes und daraus resultierende neue Abstromfahnen lassen sich, wegen der komplexen hydrogeologischen Struktur und der lokalen Grundwasserabsenkungsmaßnahmen, nur schwer prognostizieren. Zusätzlich werden die bevorstehenden Maßnahmen des Ökologischen Großprojekts (ÖGP) zur hydraulischen Abstromsicherung voraussichtlich auch in den mittelbar betroffenen Arealen, z.B. dem Einzugsbereich der SAFIRA-Pilotanlage, die Belastungssituation erneut beeinflussen.

Danksagung

Die Arbeiten dieses Teilvorhabens wurden durch finanzielle Förderung des BMFB (FKZ 02 WT 9975) ermöglicht. Für die gute Zusammenarbeit sei an dieser Stelle allen Teilprojekten des SAFIRA-Verbundvorhabens und dem UFZ-Department Analytik für die Unterstützung bei chemisch-analytischen Arbeiten gedankt. Ein weiterer Dank gilt dem Ökologischen Großprojekt Bitterfeld/Wolfen und dem

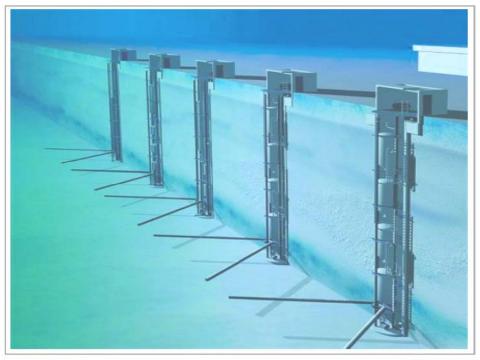
Ingenieurbüro GICON für die Bereitstellung ergänzender Informationen und die Nutzung externer Grundwassermessstellen.

Literatur

- Adrian, L.; Szewzyk, U; Wenke, U. and Görisch H. (2000), Bacterial dehalorespiration with chlorinated benzenes, Nature, 408, 580-583
- Andreozzi, R.; Ialongo, G.; Marotta, R. and Sachirico R., (1999), The thermal decomposition of dimethoat, Journal of Hazardous Materials, 64, 283-294
- ARGE Elbe (2000), Arbeitsgemeinschaft für die Reinhaltung der Elbe, Ausgewählte organische Spurenverunreinigungen in der Elbe und Elbenebenflüssen im Zeitraum 1994-1999
- BUA (1990) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 53 o-Dichlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, 3-52728331-5
- BUA (1990a) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 54 Chlorbenzol, VCH Verlagsgesellschaft mbH Weinheim, ISBN 3-527-28368-4
- BUA (1994) Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (Hrsg.) BUA-Stoffbericht 185 p-Dichlorbenzol, S. Hirzel Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft Stuttgart, ISBN 3-7776-0734-7
- Chemie AG Bitterfeld-Wolfen (1993), Bitterfelder Chronik, 100 Jahre Chemiestandort Bitterfeld-Wolfen, Eigenverlag
- DDR Patenschrift (1966), Deutsche Demokratische Republik Amt für Erfindungs- und Patentwesen, Patentschrift Wirtschaftspatent 49605, 20 VIII. 1966, Verfahren zur Herstellung von O,O-Dimethyldithiophosphorylessigsäure-N-di-methylamid
- Götz, R.; Bauer, H.O.; Friesel, P. und Roch, K. (1998), Organic Trace Compounds in the water of the river Elbe near Hamburg, Chemosphere, **64**, 2103-2118
- GdCH, Fachgruppe Wasserchemie (Hrsg.) (1997), Chemie und Biologie der Altlasten, ISBN 3-527-28802-3, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
- OECD (1981), OECD Guideline for Testing of Chemicals Inherent Biodegradability in Soil 304 A
- Weiß, H.; Rijnaarts, H.; Staps, S. und Merkel, P. (Hrsg.) (2000) SAFIRA, Abstracts of the Workshop of November 17-18, 1999 at Bitterfeld / Germany, UFZ-Bericht Nr. 23/2000, ISSN 0948-9452

Zusammenfassender Abschlussbericht - Projektverbund





(Quelle: wda)

Herausgeber: Holger Weiß, Georg Teutsch, Birgit Daus

UFZ-Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH in der Helmholtz-Gemeinschaft, Permoserstraße 15, 04318 Leipzig