

Tagungsbeitrag zu: DBG-Jahrestagung
Titel der Tagung: Böden – Eine endliche
Ressource
5.-13. September 2009, Bonn
Berichte der DBG (nicht begutachtete
online Publikation)
<http://www.dbges.de>

**LCKW Kontamination von Boden als
poröses, ungesättigtes Medium:
Ein bodenphysikalisches
Sanierungskonzept**

**Wibke Markgraf*, Heiner Fleige,
Stephan Peth, Rainer Horn**

Ungesättigte Perkolationsversuche wurden an ungestörten, vertikal wie horizontal entnommenen Stechzylinderproben eines ausgewählten Kontaminationsstandortes (ehem. Biesterfeld, Itzehoe, Schleswig-Holstein) unter Laborbedingungen durchgeführt. Zu den untersuchten Kontaminanten zählen insbesondere Derivate des Ethylens, die als so genannte „dense non aqueous phase liquids“ (DNAPL; dt.: Schwerephase) definiert werden; im Einzelnen handelt es sich um Tetrachlorethylen (Per), Trichlorethylen (Tri), cis-1,2-Dichlorethylen (Cis) und gasförmiges, extrem flüchtiges Vinylchlorid (VC). Die Bildung der jeweiligen Derivate, d.h. der Vorgang der Dechlorierung obliegt Faktoren wie die der Wassersättigung, dem Sauerstoffgehalt sowie der Verfügbarkeit von eiweißreichen Nährstoffen (Melasse, Olivenöl-Emulsion) für Bakterien, die in der Lage sind, die genannten Stoffe abzubauen. Die ungesättigte Perkolationsversuche wurden bei konstanter Saugspannung, die stufenweise erhöht wurde, durchgeführt. Als Perkolate bzw. Nährlösung dienten destilliertes Wasser, eine Melasse-NPK-Lösung (2% Melasse, 0,6% NPK) und eine Mikroemulsion (2% Olivenöl, Emulgator). Zur Kontrolle des Ethylen-Abbaus in den Proben, wurden sowohl Headspaceproben aus der Festphase als auch Eluate hinsichtlich der LCKW-Konzentration untersucht. Die gewonnenen Daten wurden des Weiteren dazu verwendet,

eine Modellierung des Konzeptes mit Hilfe von Hydrus-2D für in situ-Bedingungen vorzunehmen. Das austauschbare Porenvolumen ist abhängig von der Textur, der Porengrößenverteilung und der Lagerungsdichte. Die mikrobielle Aktivität, die unter anaeroben, methanogenen Bedingungen am höchsten ist, wird hauptsächlich durch die physikochemischen Eigenschaften der Perkolate (Oberflächenspannung, Viskosität) beeinflusst. Das Ziel dieses Projektes ist es, (i) Porengrößeneffekte herauszustellen, (ii) damit einhergehend die Zugänglichkeit kontaminierter Porenbereichen für Bakterien und (iii) Boden als ungesättigtes Medium in bestehende Sanierungsverfahren zu integrieren.

1 Einführung

Pump-and-Treat als auch reaktive Wände (Plagentz et al., 2005), oder „natural attenuation“ sind häufig angewendete in situ-Sanierungs-Systeme, die in LCKW-Schadensfällen eingesetzt werden (Stupp et al., 2006; Zellner et al., 2005). Unter Berücksichtigung des Bodens als poröses Medium, wurden in dem Jahr 2007 ungesättigte Perkolationsversuche durchgeführt und somit ein bodenphysikalisches Konzept entwickelt, das bereits bestehende Methoden und Vorkenntnisse integriert. Aufgrund des Vorhandenseins extremer Konzentrationen von LCKW waren Anpassungen an bereits bestehende Perkolationsysteme notwendig, um eine chemische Beständigkeit gewährleisten zu können (Hartmann, 1999; Magesan et al., 1995). Die aus den Laborversuchen erzielten Daten wurden für die Modellierung eines modifizierten, bodenphysikalischen Sanierungskonzeptes verwendet. Hinsichtlich der Strukturierungsrichtung der entnommenen Stechzylinderproben ($V=100\text{cm}^3$) war davon auszugehen, dass eine vertikale Orientierung, zu einem größeren Eluatvolumen führt, die möglicherweise mit höheren Konzentrationen LCKW korreliert. Dabei sind die austauschbaren Porenvolumina

abhängig von der Textur Porengrößenverteilung und der Lagerungsdichte. Mikrobielle Aktivität, die am höchsten unter anaeroben, methanogenen Bedingungen (Stupp et al., 2006) ist, sollte des Weiteren durch die gewählten Perkolations(nähr)lösungen beeinflusst werden: destilliertes Wasser, Melasse und eine Mikroemulsion. Letztlich spielen der Einfluss von Porengrößen, damit einhergehend die Fließquerschnitte und die Zugänglichkeit von Bakterien zu reaktiven, kontaminierten Oberflächen eine wichtige Rolle. Diese Faktoren sollten in ein bodenphysikalisches Konzept integriert werden, um eine kontrollierte Sanierung, d.h. unter konstanten Saugspannungsverhältnissen vor Ort durchführen zu können.

2 Material und Methoden

Perkolationsversuche wurden an ungestörten Bodenproben eines Technosols (WRB), Itzehoe, SW-Schleswig-Holstein, durchgeführt, um die Wirkung des Stofftransports des LCKW in der flüssigen und gasförmigen Phase beurteilen und quantifizieren zu können. Strukturierte Stechzylinderproben wurden in drei Tiefen in vertikaler und horizontaler Richtung entnommen - 105, 115 und 200cm, unter Berücksichtigung unterschiedlicher Texturen: Schluff (SI2), Sand (mS) und Lehm (Ls4). Insbesondere die Entnahmerichtung ist für die Interpretation des Matrixflusses (hydraulische Leitfähigkeit) von Bedeutung; dementsprechend wurden gesättigte hydraulische Leitfähigkeit (kf), Textur und Porengrößenverteilung bestimmt.

2.1 Experimenteller Aufbau

In Abbildung 1 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Die Apparatur ist nach Magesan et al. (1995), sowie Hartmann (1999) modifiziert und ist anwendbar für vier Perkolationsplätze. Für den Erhalt der chemischen Beständigkeit wurden Teflon[®] und Viton[®]-Materialien gewählt und eine Membran-Vakuumpumpe installiert.



Abbildung 1: Versuchsaufbau des modifizierten Perkolationsystems. Eine Membran-Vakuumpumpe erzeugt Unterdruck, der durch zwei Vakuum-Controller angepasst wird. Luer[®]-Leitungen kanalisieren sowohl Atmosphären- und Unterdruck an jedem der vier Perkolationsplätze. Eluate werden in Steriflip[®]-Gefäßen aufgefangen, an denen der Unterdruck schrittweise von -30 auf -300hPa erhöht wird.

Zwei Vakuum-Steuer-Geräte (Vacuubrand Co.) passen den atmosphärischen Druck von etwa 1000 bis 1020hPa an und erzeugt zugleich ein Unterdruckgefälle an den Saugplatten oberhalb und unterhalb der eingespannten, zu Beginn aufgesättigten Stechzylinder, der in den folgenden Schritten angewendet wird: -30, -60, -150 und -300hPa. Keramikplatten, 48mm im Durchmesser, wurden als poröses Infiltrationsmedium in die Aussparungen der oberen und unteren Kunststoffplatten, die sich zwischen Perkolationslösungs-vorratsgefäß (oben) und dem Auffanggefäß (unten) befinden, installiert. Perkolationslösungen wurden in die Vorratsbehälter gegeben. Die Menge der Lösung wurde in Abhängigkeit von der Textur, dem Probenvolumen und der Lagerungsdichte dosiert.

2.3 LCKW Konzentrationen

Der LCKW-Stofftransport wurde durch die jeweils eingestellte konstante Saugspannung reguliert. Maßgebend für extrahierte Mengen an Schadstoffen waren dabei vor allem die Textur und Dichte der Proben, sowie die Verweildauer der Perkolate (in Abhängigkeit von deren viskosen Eigenschaften) in dem System. Saugspannungsniveaus von -30 und -60hPa wurden jeweils mindestens 3 Tage gehalten, das von -150 und -300hPa mindestens 4 Tage

mit und ohne No-Flow-Perioden; - im Fall von Melasse wurden No-flow-Phasen ausgelassen, da es während der Versuche zu einem schnelleren Verkleben und Austrocknen des Perkolats in der Bodenproben gekommen wäre. Analysen der LCKW Konzentrationen in den Eluaten wurden von einem externen analytischen Labor (IGU, Kiel, DIN EN ISO approviert) durchgeführt. Um die Konzentrationen von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen beurteilen zu können, wurden Headspace-Proben der festen Phase entnommen und nach DIN EN ISO 10301 und 22155 analysiert. Repräsentative Proben wurden vor und nach jedem abgeschlossenen Perkolationszyklus genommen.

2.4 Tensiometrie und Viskosimetrie

Das Maß an Kontinuität in Abhängigkeit vom Porendurchmesser kann über die Young-Laplace-Gleichung berücksichtigt werden, um die Zugänglichkeit von adsorbierenden Oberflächen definieren zu können, nicht nur hinsichtlich der Verteilung der Nährstofflösungen, sondern auch deren Zugänglichkeit für Bakterien. Messungen der Oberflächenspannung aller Lösungen wurden mit einem KRUESS®-Tensiometer durchgeführt. Für die Simulation der Verteilung von Melasse und Mikroemulsion unter Feldbedingungen wurden zehn Verdünnungen in Konzentrationen von 0% (reine Melasse oder Mikroemulsion) bis hin zu 100% reinem destilliertem Wasser hergestellt und gemessen. Da neben der Oberflächenspannung auch die Viskosität eine Aussage über das Verteilungsmuster der Nährlösungen liefert, wurden Werte der dynamischen Viskosität anhand von Rotationstests mit einem Modular Compact Rheometer MCR 300 (Paar Physica) an vorbereiteten Lösungen bei 10°C (Bodentemperatur) und 20°C durchgeführt. Diese Parameter wurden in Kontaktwinkelmessungen integriert, die nach der Wilhelmy-Platten-Methode (WPM) in Woche et al (2005) durchgeführt wurden. Der Kontaktwinkel der Luft getrockneten und V-UV-oxidierten (somit

LCKW-freien) Bodenproben wurden sukzessive in destilliertem Wasser, Melasse und Mikroemulsion gemessen.

3 Ergebnisse

Im Allgemeinen zeigen die vorliegenden Ergebnisse erhebliche Unterschiede bei den Konzentrationen von LCKW in Eluaten, die unter kontrollierter Saugspannung extrahiert wurden. Hierbei besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Wahl der Perkolationslösung und dem Eluatvolumen als Funktion der Textur, Porengrößenverteilung, der Tortuosität des Porensystems und der Dichte. Abbildungen 2 und 3 zeigen einen exemplarischen Verlauf einer ungesättigten Perkolations an vertikal und horizontal strukturierten Bodenproben. Da Melasse einerseits einen schnell verfügbaren, jedoch aufgrund der Zähflüssigkeit für die Bakterien schwer zugänglichen Nährstoff darstellt, zeigten sich die effektivsten Umsetzungsraten bei Versuchen, die mit Mikroemulsion durchgeführt wurden (bei einer Saugspannung von -60hPa). Darüber hinaus zeigen die Ergebnisse der Analysen der LCKW Konzentrationen in den Eluaten ein hohes Maß an Heterogenität. Melasse hat einen deutlichen Einfluss auf die mikrobielle Aktivität und Veränderung der Bodenmatrix, durch das Bilden kleinerer Porenquerschnitte durch Austrocknung.

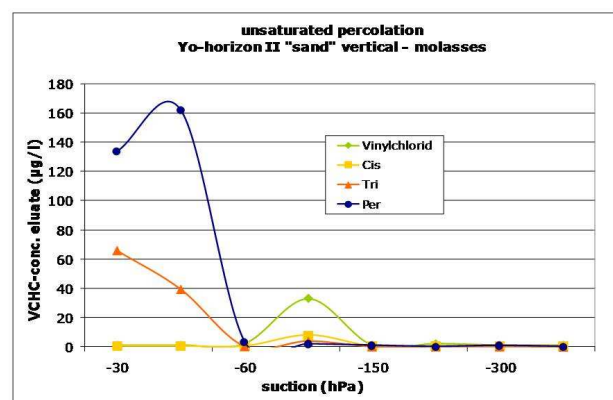


Abbildung 2: Ungesättigte Perkolations mit Melasse an ungestörten, vertikal strukturierten Stechzylinderproben aus einem sandigen Yo-Horizont des untersuchten Technosol. LCKW-Konzentrationen der gesammelten Eluate werden vom Boden abhängig hydraulischen Parameter, die Zugänglichkeit der Poren und Saugspannung.

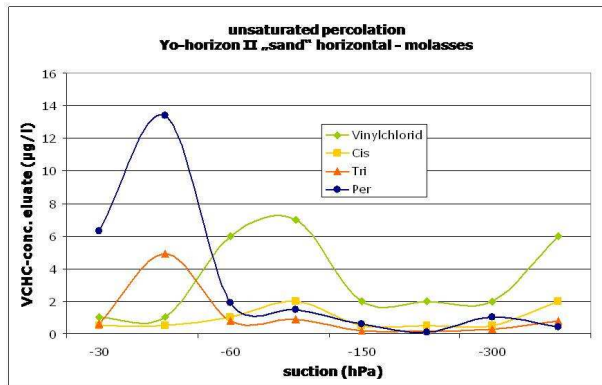


Abbildung 3: Ungesättigte Perkolation mit Melasse an ungestörten, horizontal entnommenen Bodenproben, aus dem sandigen Yo-Horizont. Im Vergleich zu Abbildung 2 - vertikal strukturierte Stichzylinderprobe -, werden niedrigere LCKW-Konzentrationen in gesammelten Eluaten deutlich, die mit einem minimierten Porendurchmesser (erschwerter Zugänglichkeit für Bakterien) korreliert sind.

Viskositätsmessungen zeigen keine signifikanten Unterschiede, jedoch sinken im Allgemeinen die Werte mit zunehmender Temperatur. Unter der Annahme von Verdünnungseffekten der Nährlösungen im Feld durch eindringendes Wasser, zeigten Laboruntersuchungen wichtige Trends: Die Oberflächenspannung von Mikroemulsion betrug ca. 32 mN/m und änderte sich nicht durch Verdünnung; im Gegensatz dazu reichten Werte der Melasse von 57 mN/m (100% Melasse) bis zu 73 mN/m (10%), die dem Wert des Wassers entspricht (72,7 mN/m). Diese Ergebnisse beeinflussen das Fließ-/Perkolationsverhalten der Nährlösungen innerhalb des porösen Mediums Boden. Kontaktwinkel der Proben, die in Mikroemulsion (ca. 10-25°) gemessen wurden, wiesen einen eher hydrophilen Charakter auf; im Vergleich dazu variierten die Kontaktwinkel, die in Melasse gemessen wurden, von 55 bis 85°.

Schlussfolgerungen

Durchgeführte ungesättigte Perkolationsversuche im Labor mit Melasse erhöhten zum Einen die mikrobielle Aktivität (schnelle Dechlorierung) und zu höheren Konzentrationen an LCKW, insbesondere von Tetra- und Trichloethen in den Eluaten. Weitere Versuche mit Mikroemulsion zeigten, dass eine Perkolations bei einer Saugspannung von -

60hPa sich am effektivsten herausstellte. Die gewonnenen Daten aus den durchgeführten Laborexperimenten, fließen in die Modellierung mit ein, die wiederum ein mögliches Tool darstellt, Laborbefunde auf Realbedingungen zu übertragen. So könnten bereits existierende Pump-and-Treat-Systeme optimiert werden, indem zusätzlich Keramikplatten oder -kissen vor Ort eingesetzt würden, über die nicht nur die Saugspannung selbst reguliert, sondern auch ggf. ein kontrollierterer LCKW-Abbau stattfinden würde, indem anaerobe/aerobe Verhältnisse steuerbar wären.

Literatur

- Hartmann, A. (1999): Die Bedeutung der Bodenstruktur und der hydraulischen Bodeneigenschaften für die Kationenaustausch- und Transportprozesse am Beispiel zweier Parabraunerden. Diss. Christian-Albrechts-Universität Kiel.
- Magesan, G.N., Vogeler, I., Scotter, D.R., Clothier, B.E., and R.W. Tillman (1995): Solute Movement Through Two Unsaturated Soils. *Aust. J. Soil Res.* 33, 585-596.
- Plagentz, V., Ebert, M., and A. Dahmke (2005): CKW-Abbaupotenzial im Abstrom von Fe₀-Reaktionswänden. *Z. Hydrogeol. DGG* 10, 216-226.
- Stupp, H. D., Bakenhus, A., Gass, M., Schwaar, I, and D. Lorenz (2006): Ausbreitung von CKW und MTBE im Grundwasser – Grundwassertransport und Fahnenlänge. *Altlasten Spektrum* 5, 256-266.
- Woche, S. K., Goebel, M.-O., Kirkham, M. B., Horton, R., Van der Ploeg, R.R. and J. Bachmann (2005): Contact angle of soils as affected by depth, texture, and land management. *Eur. J. Soil. Sci.* 56, 239-251.
- Zellner, R., Becker, K. H., Zetzsch, C., Wiesner, J., Behret, H., and F. Endres (2005): Volatile Chlorinated Hydrocarbons: Occurrence, Fate and Impact. GDCh monography 34.