

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

# Immissionspumpversuche zur Ermittlung von Schadstofffrachten im Grundwasser

## Fallbeispiel: Enhanced Natural Attenuation (ENA) zur biologischen In-Situ-Sanierung von NSO Heterozyklen im Grundwasser

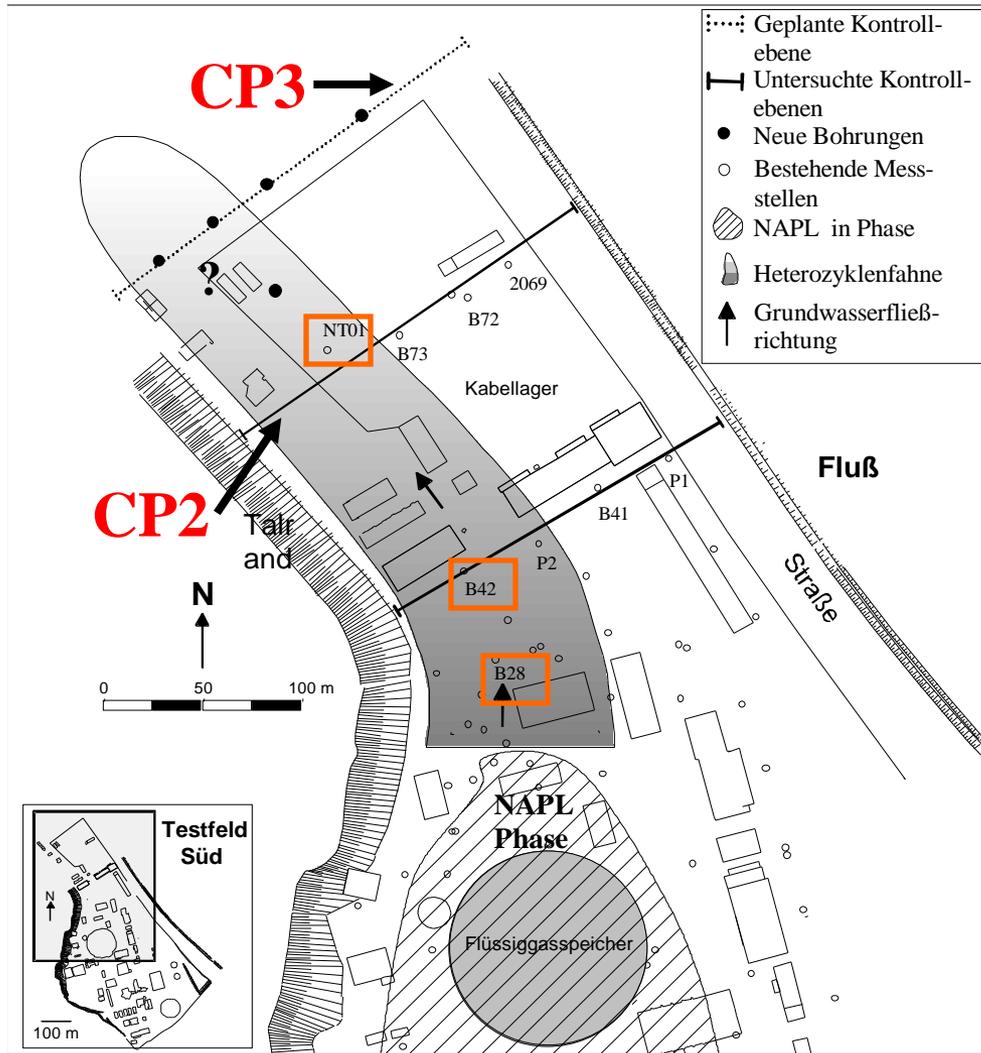
M. Piepenbrink<sup>1</sup>, C. de Biase<sup>2</sup>, M. Dietze<sup>2</sup>, P. Grathwohl<sup>2</sup>, M. Herold<sup>3</sup>, T. Ptak<sup>3</sup>,  
O. Trötschler<sup>4</sup>, T. Haslwimmer<sup>4</sup>, H.-P. Koschitzky<sup>4</sup>

<sup>1</sup> IAG, Technische Universität Darmstadt, <sup>2</sup> ZAG, Universität Tübingen,

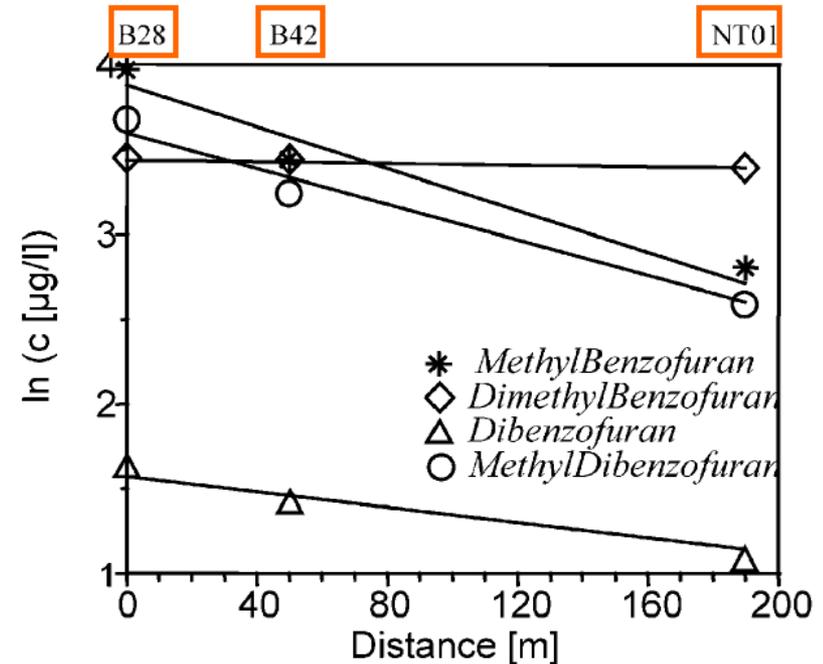
<sup>3</sup> GZG, Universität Göttingen, <sup>4</sup> VEGAS, Universität Stuttgart

HLUG Fachgespräch, 20.04.2009

# Problemstellung im ‚Testfeld-Süd‘



- **Persistente, jedoch bisher nicht routinemäßig erfasste Schadstoffe: Heterozyklen**



# Zielsetzung

---



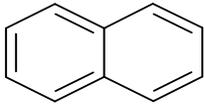
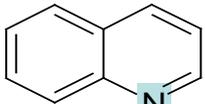
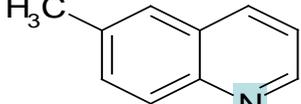
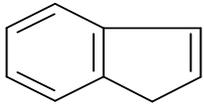
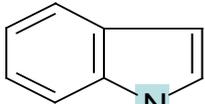
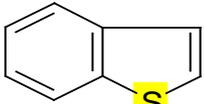
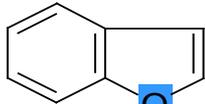
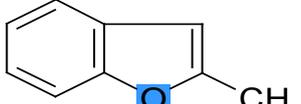
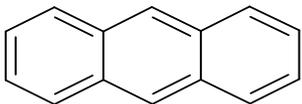
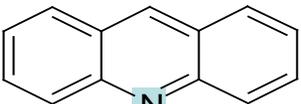
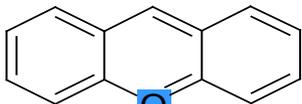
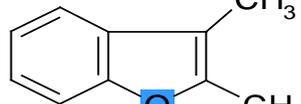
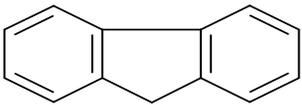
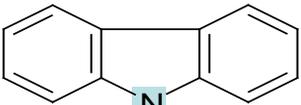
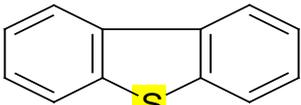
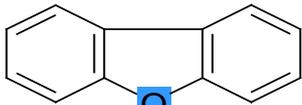
- Quantifizierung des in-situ NA-Potentials von Heterozyklischen Kohlenwasserstoffen im Feldmaßstab
- Implementierung einer Enhanced Natural Attenuation Maßnahme im Feldmaßstab

## Methoden:

- Integrale Erkundung durch Messung an Kontrollebenen (Immissionspumpversuche (IPVs) im Abstrom des Schadensherds)
  - Batchversuche zur Auswahl und Dosierung des stimulierenden Elektronenakzeptors (EAs)
  - Großtankversuche (VEGAS-Rinne) zur Optimierung der Injektionstechnik (GZB)
  - Umsetzung der Ergebnisse im Feldmaßstab → 'Testfeld-Süd'
-

# Heterozyklen und PAK-Strukturanaloge



PAK-Analogon	N-HET	S-HET	O-HET	methylierte NSO-HET
<b>Naphthalin</b> (33) 	<b>Chinolin</b> (6500) 			<b>6-Methylchinolin</b> (631) 
<b>Inden</b> (300) 	<b>Indol</b> (3000) 	<b>Benzothiophen</b> (130) 	<b>Benzofuran</b> (224) 	<b>Methylbenzofuran</b> (130) 
<b>Anthracen</b> (0,05) 	<b>Acridin</b> (38) 		<b>Xanthen</b> (1) 	<b>Dimethylbenzofuran</b> (62) 
<b>Fluoren</b> (1,7) 	<b>Carbazol</b> (1,2) 	<b>Dibenzothiophen</b> (1) 	<b>Dibenzofuran</b> (10) 	

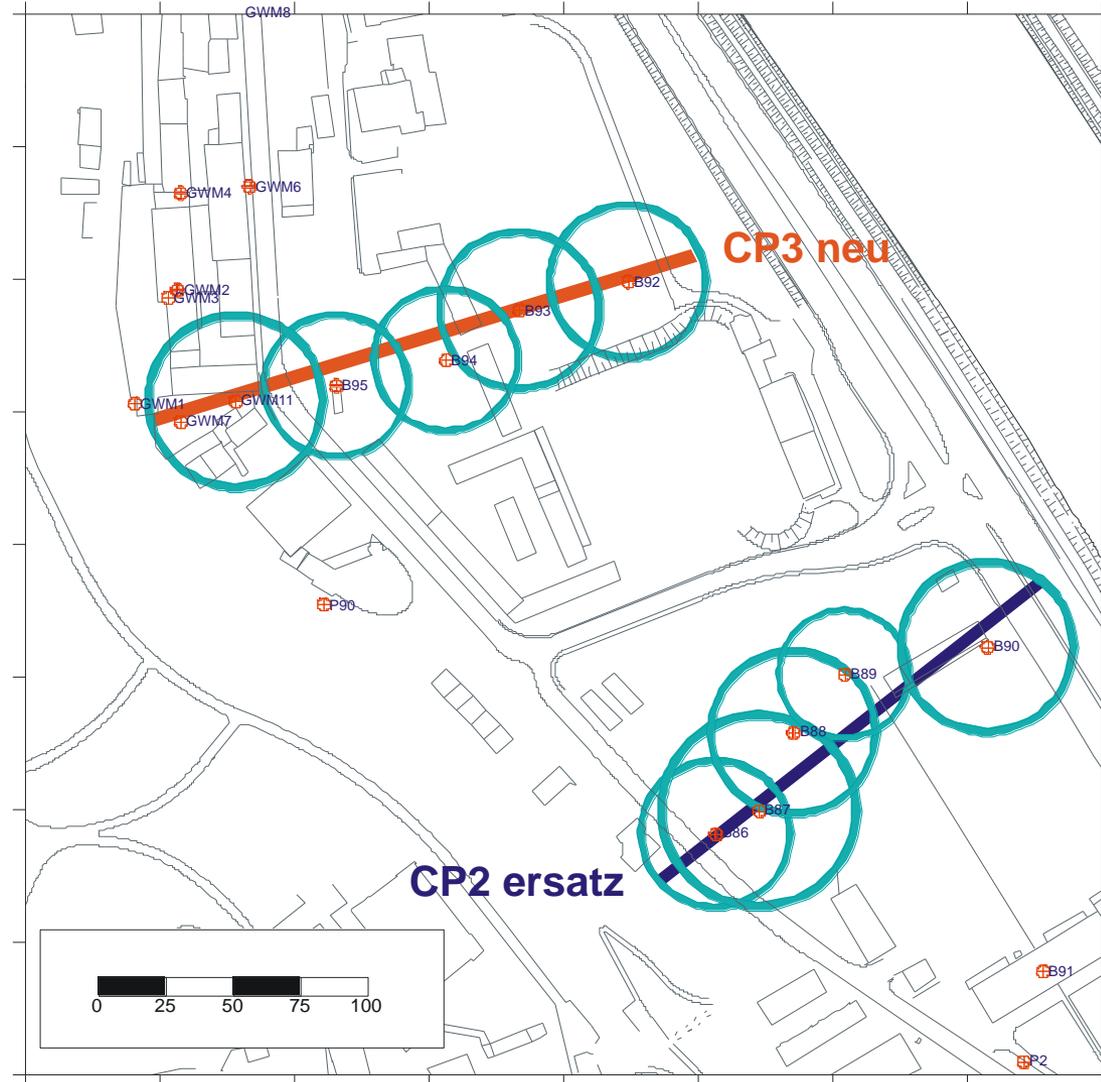
(Wasserlöslichkeit [mg/L])

# Einrichtung der CPs und Planung der IPVs



- Erstellung von zwei Kontrollebenen (CPs) mit insgesamt 10 GWMs
- Berechnung der jeweiligen potentiellen Entnahmebreite des IPVs per Zylinderformel
- Erstellung der Beprobungspläne mit potentieller Auflösung von 2m Beispiel B92

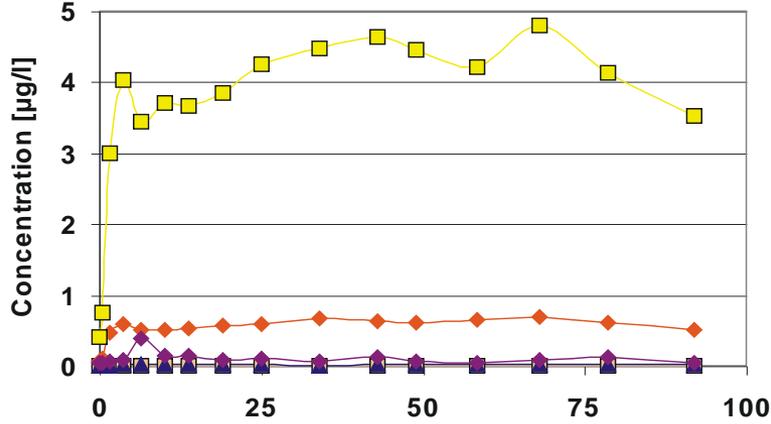
Förderrate [m <sup>3</sup> /s]	0.003
Aquifermächtigkeit [m]	2.3
durchflußwirksamer - Hohlraumanteil [-]	0.15
max. Pumpdauer [h]	90.3
max. Entnahmebreite [m]	60
max. Entnahmeradius [m]	30
Probenanzahl	15
räumliche Auflösung [m]	2



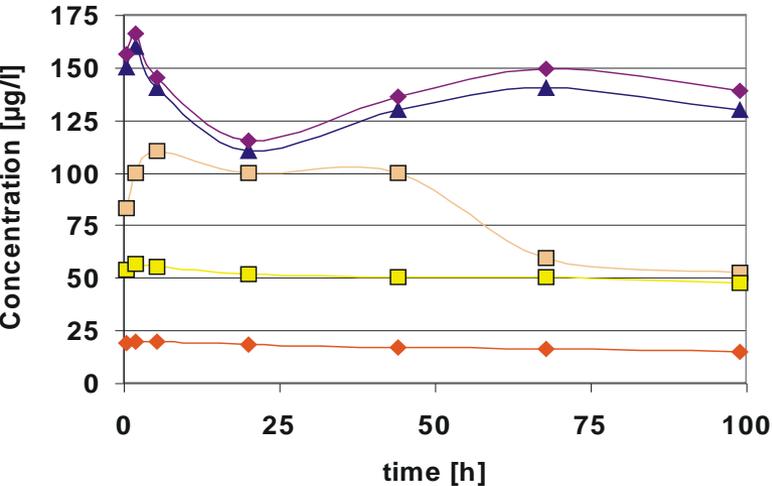
# IPVs zur Quantifizierung des in-situ NA-Potentials



Concentration time series at B92 (CP3 neu)



Concentration time series at B86 (CP2 ersatz)



■ Benzene                      ◆ Methylbenzofuran  
▲ Acenaphthene                ■ Dimethylbenzofuran  
◆ PAH tot. (16 EPA-PAH)

## Auswertung per ct-stream (Schwarz, 98)

#	IPT B86	x,y-Dimethylbenzofuran
#		
#	H=3.5	[m]
#	Ne=0.15	
#	Q=0.0039	[m <sup>3</sup> /s]
#	I=0.002	
#	Kf=0.0019	[m/s]
#		
#	t[s]	c[mikrogramm/l]
1800	53.60	
7200	56.60	
19800	55.30	
72000	51.90	
158400	50.40	
244800	50.30	
356400	47.50	

Dieses Programm arbeitet mit der Näherung der Zylinderformel für die Ermittlung der Einzugsbreiten!

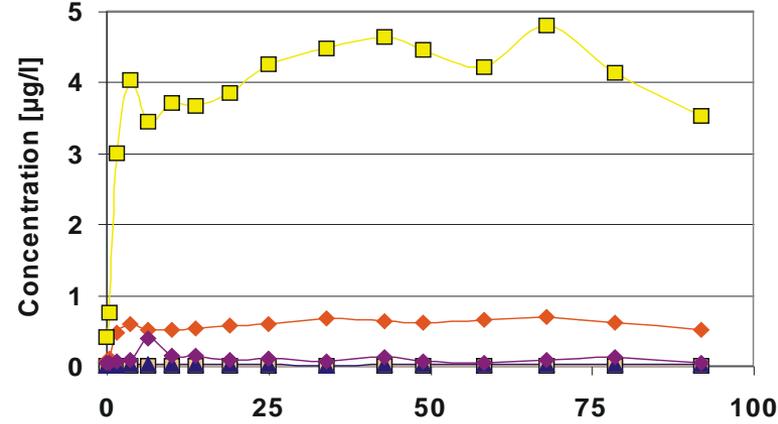
Fracht: ..... 3300872.57 [../d]  
 max. erreichter Radius: ..... 29.03 [m]  
 Mittlere Konzentration: ..... 49.48 [..]

Radius [m]	Konzentration [../l]	
	beidseitig	einseitig
2.06	53.60	107.20
4.13	58.10	116.20
6.84	54.83	109.66
13.05	49.98	99.96
19.35	48.40	96.79
24.06	49.19	98.38
29.03	42.26	84.52

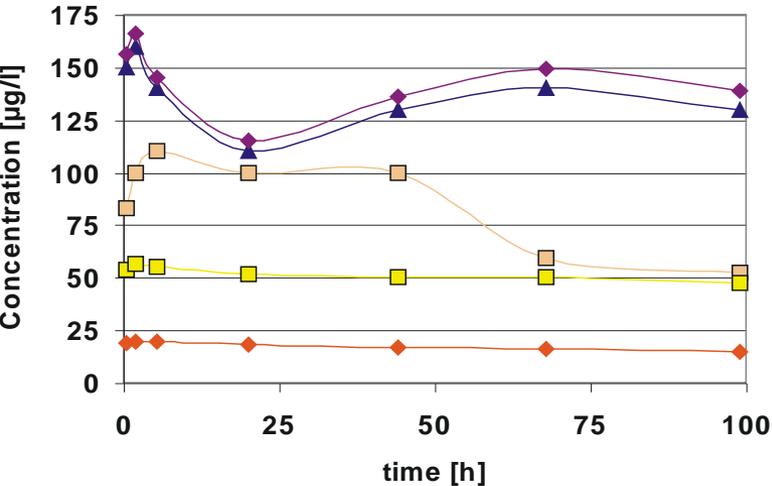
# IPVs zur Quantifizierung des in-situ NA-Potentials



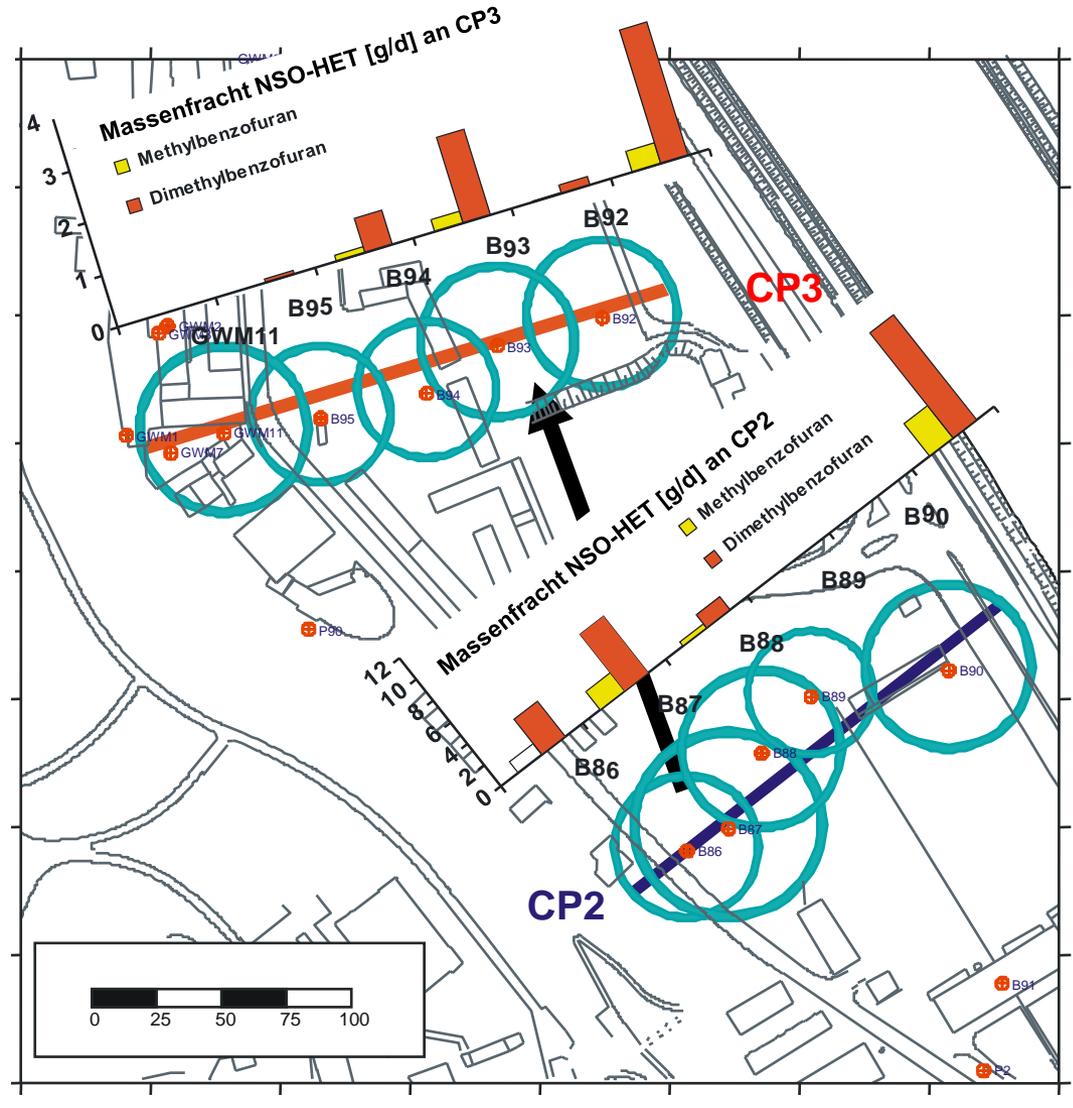
Concentration time series at B92 (CP3 neu)



Concentration time series at B86 (CP2 ersatz)



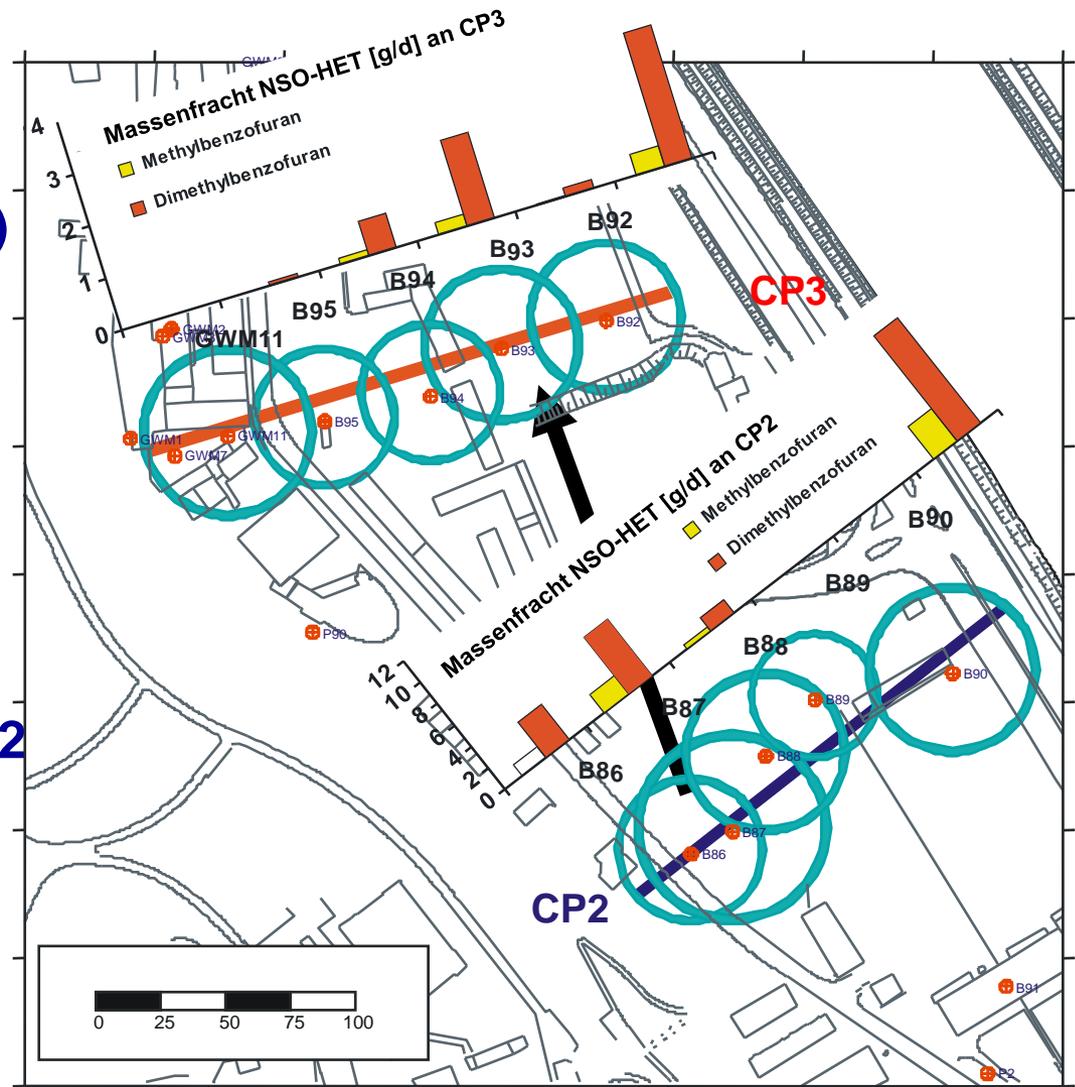
- Benzene
- ▲ Acenaphthene
- ◆ PAH tot. (16 EPA-PAH)
- ◆ Methylbenzofuran
- Dimethylbenzofuran



# IPVs zur Quantifizierung des in-situ NA-Potentials



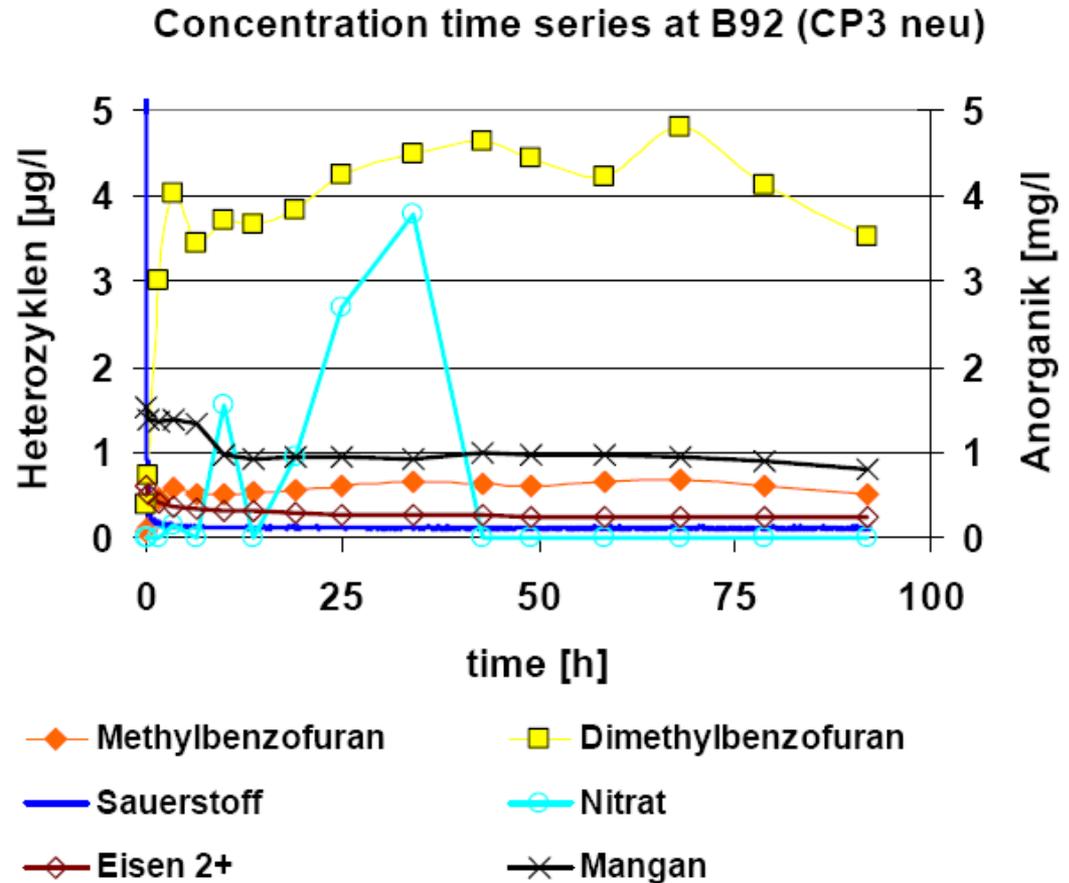
- **Signifikante NSO-HET Frachten an CP 2 und CP3 (MBF, DMBF)**
- **Ausbreitung und Verteilung gemäß GW-Fließrichtung**
- **Nach BBodSchV analog PAK zu behandeln !?**
- **Emax (0.32 g/d) und PW (0.2 µg/L) überschritten**
- **an CP3 stellen NSO-HET 100% der Kontaminanten-Fracht**



# IPVs zur Quantifizierung des in-situ NA-Potentials

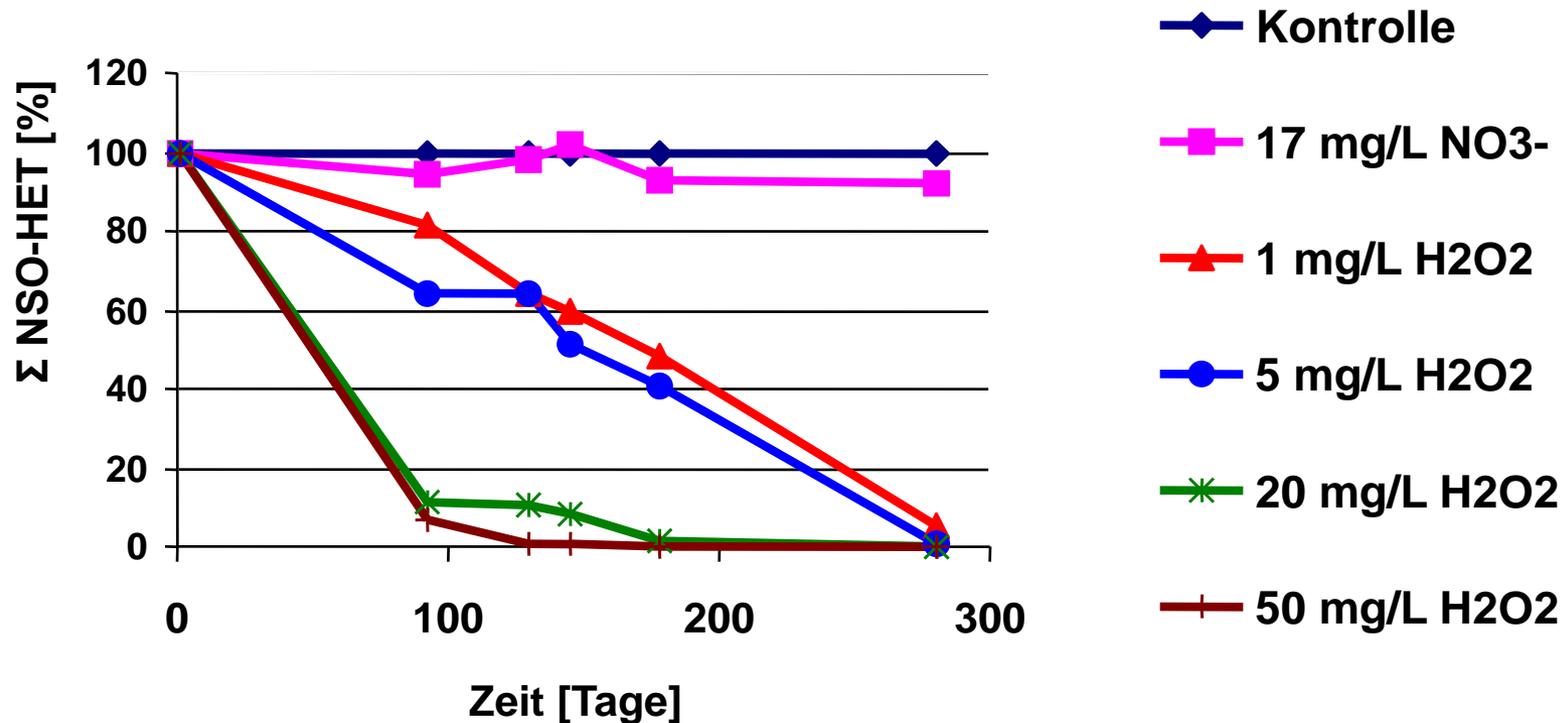


- gegenläufigen Konzentrationsganglinien von Sauerstoff und DMBF geben evtl. einen ersten Hinweis auf Bioabbau unter aeroben Bedingungen
- Nitrat scheint den Bioabbau von NSO-HET nicht zu begünstigen





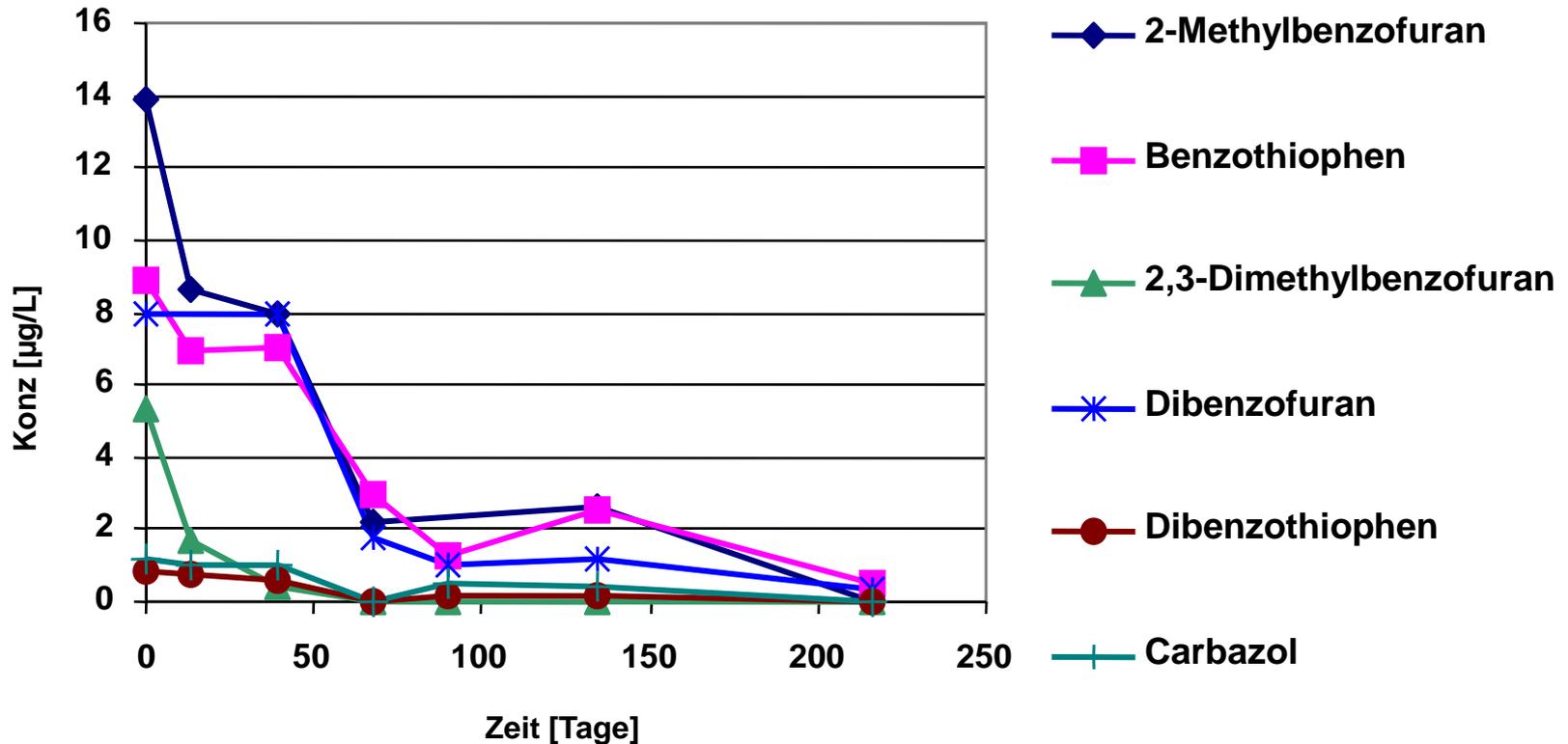
- Bioabbau-Stimulation in ‚synthetischem‘ Grundwasser durch Nitrat und Sauerstoff (via  $H_2O_2$ )



( $\Sigma$  NSO-HET = Benzofuran, Dibenzofuran, Benzothiophen, Dibenzothiophen und Carbazol)



- Bioabbau-Stimulation in natürlichem, kontaminiertem Grundwasser vom ‚Testfeld-Süd‘

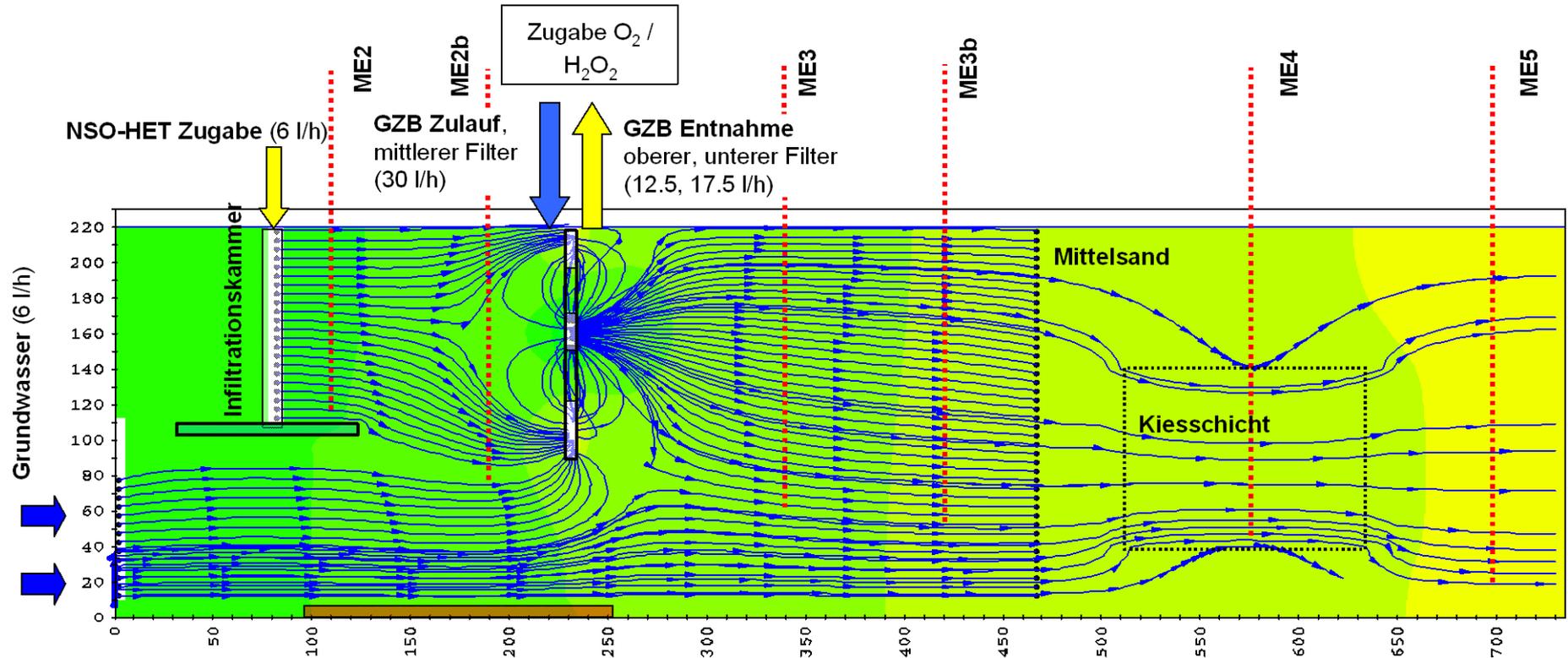


Abbau nach Zugabe von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [20 mg/L]

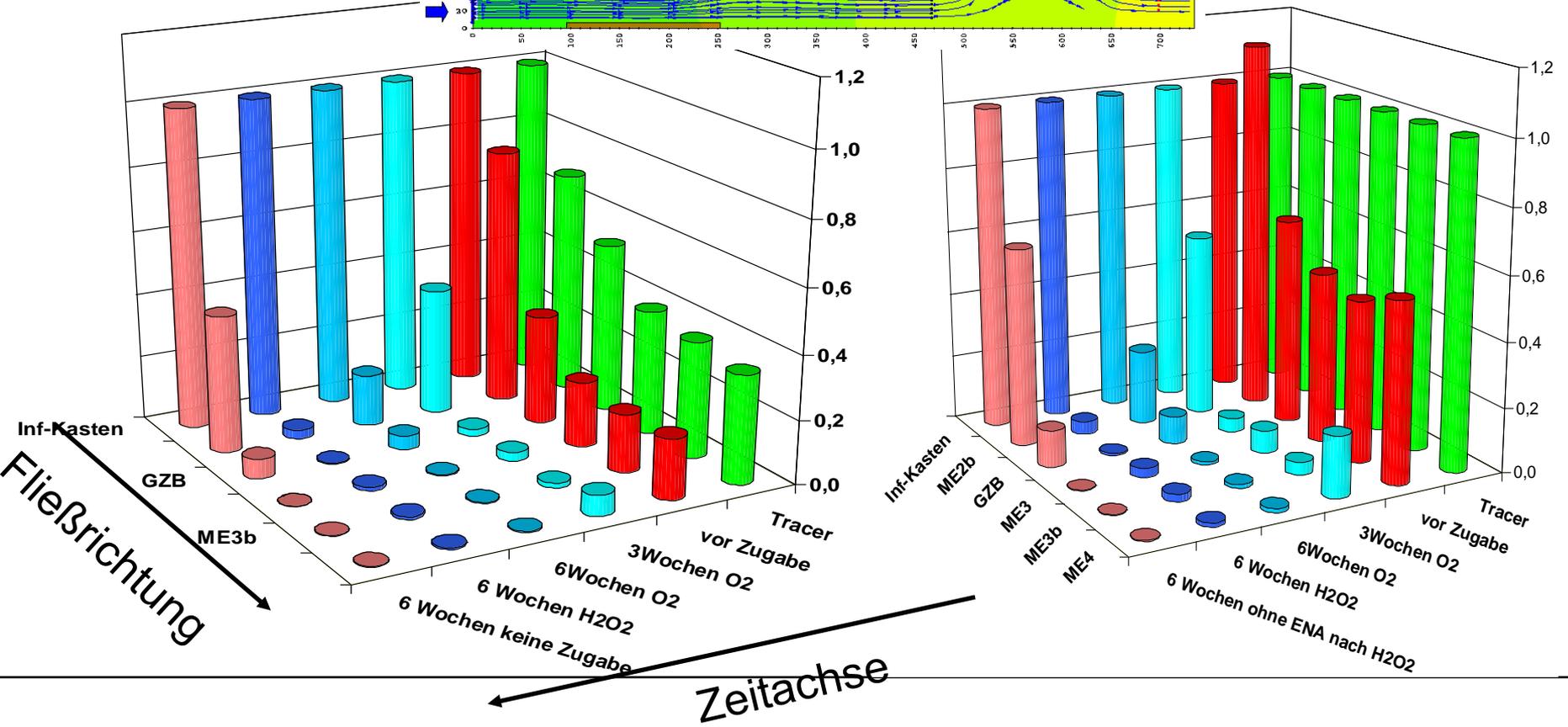
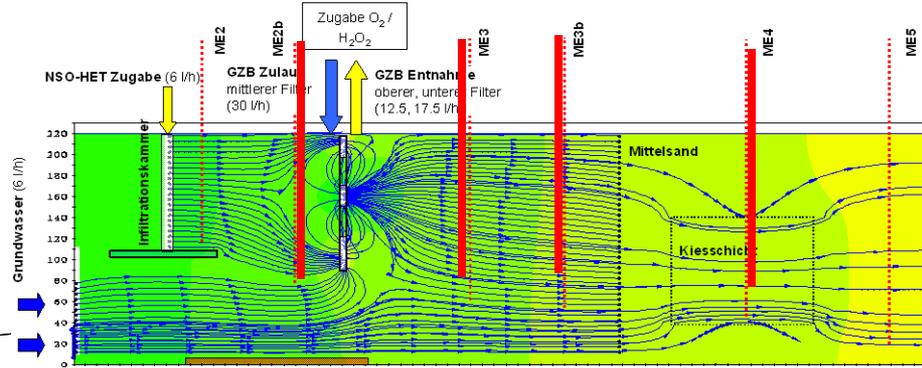
# Großtankversuche (VEGAS-Rinne) I



- Modellaquifer: Länge 7.5 m, Breite 1 m, Höhe 2.5 m
- Infiltration eines dem Standort „Testfeld Süd“ entsprechenden NSO-HET-Kontaminaten-Mix
- Mittlere Abstandsgeschwindigkeit 0.41 m/d



# Großtankversuche (VEGAS-Rinne) II



# Resultate Batch- und Großtankversuche

---

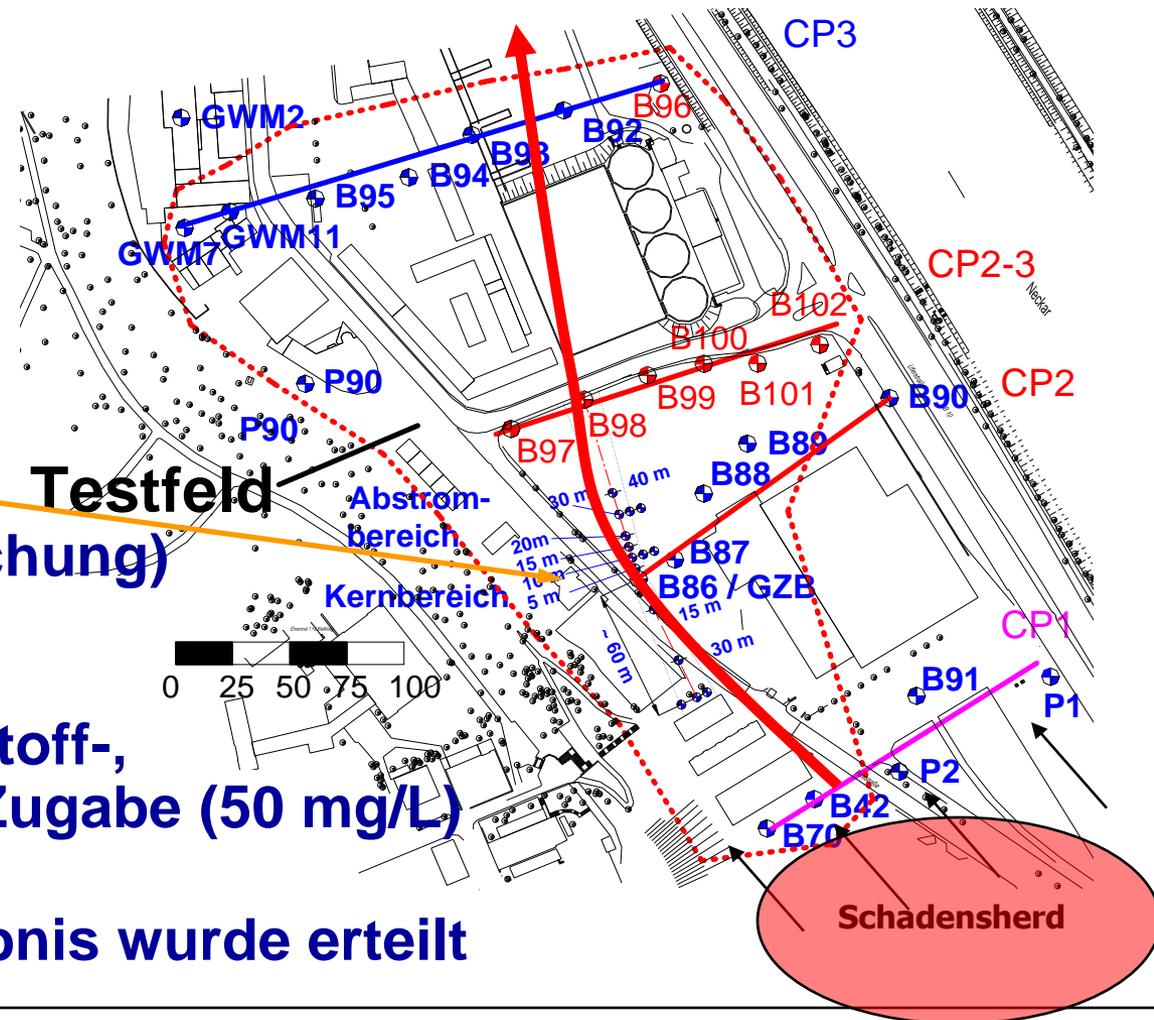


- **Anaerober Abbau der NSO-HET ist kaum nachweisbar bzw. extrem langsam und trägt daher nicht wesentlich zur Elimination bei**
- **Aerober Abbau der NSO-HET ist eindeutig nachweisbar und erheblich schneller**
- **Vor der eigentlichen  $H_2O_2$ -Dosierung ist eine Belüftung mit  $O_2$  sinnvoll (Adaption der Mikro-Organismen)**
- **Die  $H_2O_2$ -Dosierung reduziert die Kontamination sogar im oberstromigen Wirkungsbereich des GZB auf Werte nahe Null**
- **ENA-Verfahren konnte in der „Großen Rinne“ erfolgreich getestet werden**

# ENA-Implementierung – Pilotversuch im TFS (I)



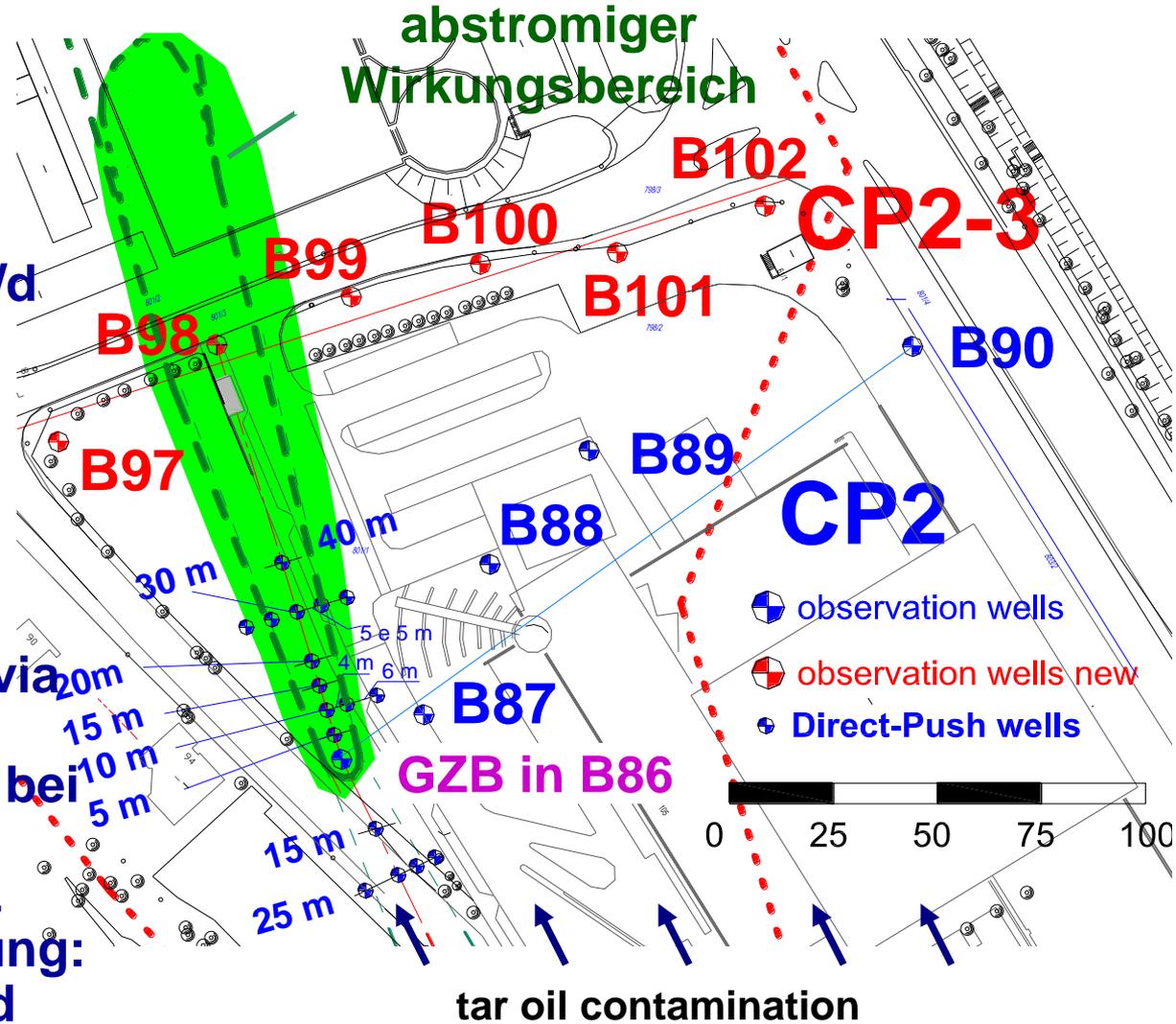
- Pilotanwendung in Teilbereich des Abstroms des ehem. Gaswerks
- sechs zusätzliche Überwachungsbrunnen (Kontrollebene CP2-3)
- ein GZB in vorh. 6"-Pegel
- 30 Direct-Push Pegel (zur Kernzonenüberwachung)
- 1 Jahr intermittierend:  
3- 6 Monate Luftsauerstoff-,  
bzw. 6- 9 Monate H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Zugabe (50 mg/L)
- wasserrechtliche Erlaubnis wurde erteilt



# Pilotversuch im TFS – Rahmenbedingungen (I)



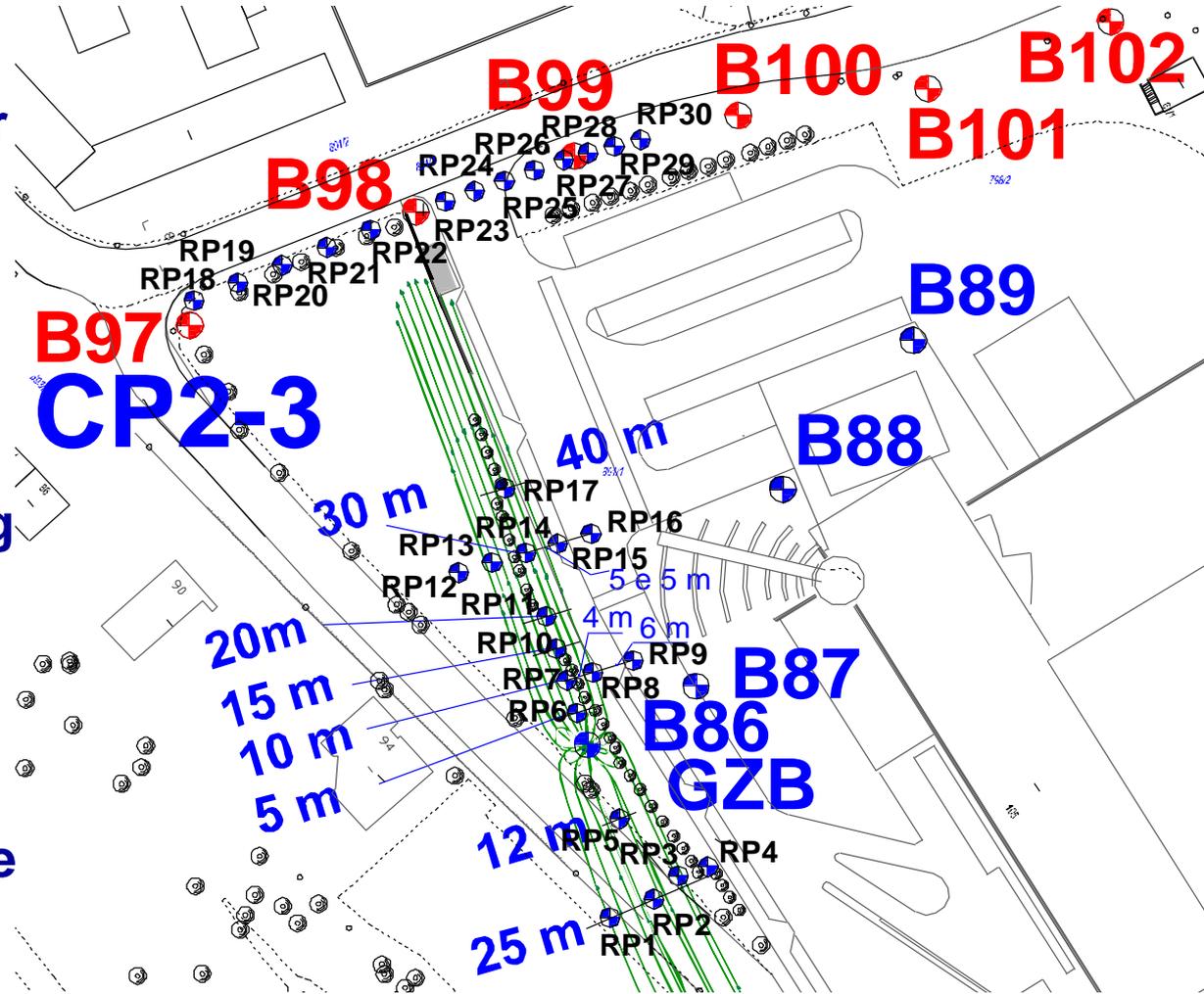
- Quartärer Aquifer, 3 – 5 m Mächtigkeit,  $K_f \sim 4 \times 10^{-3} \text{ m/s}$ , Abstandsgeschw.  $\sim 2 \text{ m/d}$
- Kontaminanten in B86:  
Benzol:  $\sim 30 \mu\text{g/L}$   
PAK & NSO-HET:  $\sim 200 \mu\text{g/L}$
- numerische Simulation via MODFLOW
  - a) Wirkungsbreite: 12 m bei  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  Durchfluß
  - b) bei geplanten  $50 \text{ mg/L H}_2\text{O}_2$  per 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung:  $\rightarrow 2.5 \text{ kg/d}$ , max.  $7.5 \text{ kg/d}$



# Pilotversuch im TFS – Vorversuche / Probebetrieb



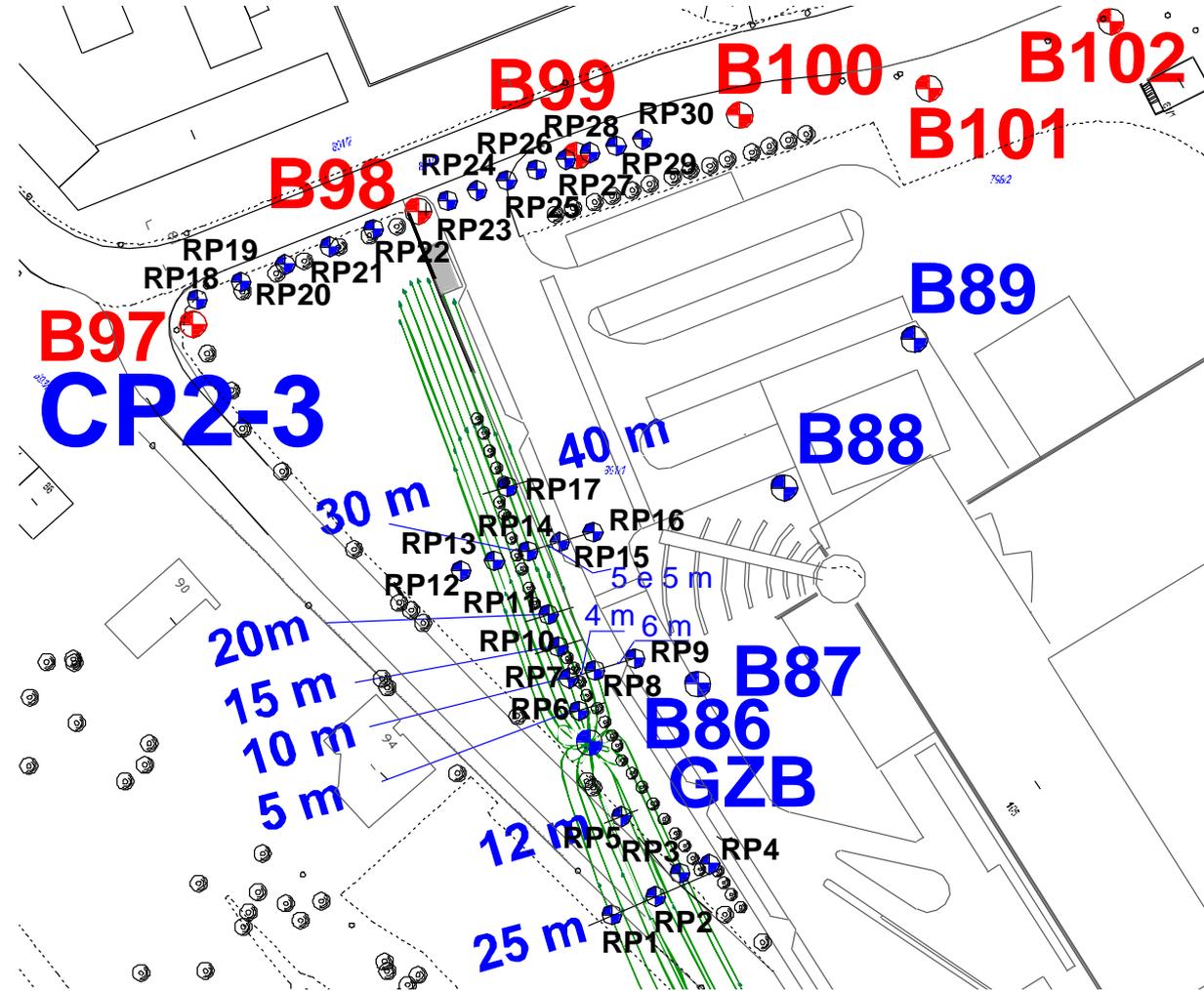
- IPVs an B86 und CP2-3
- Stichtagsmessung an der RP- Plume center-line und den RP-fences
- Hydraulischer Betrieb des GZB ohne  $O_2$  Zugabe
- Tracertests zur Erfassung der Einzugsbreite des GZB: Zugabe von Uranin in RP1, RP2, RP3, RP4
- 2-wöchiger GZB-Betrieb mit Luftsauerstoff Zugabe



# Pilotversuch im TFS – Ergebnisse IPV



- IPVs an B86 und CP2-3:



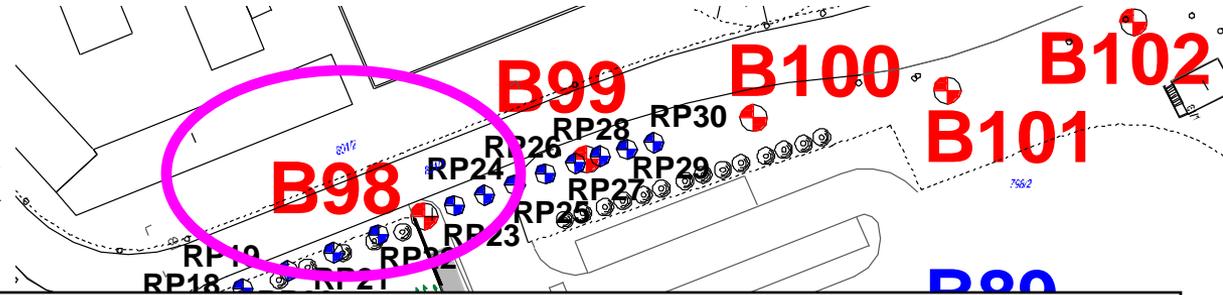
# Pilotversuch im TFS – Ergebnisse IPV



## • IPV an B86 und CP2-3:

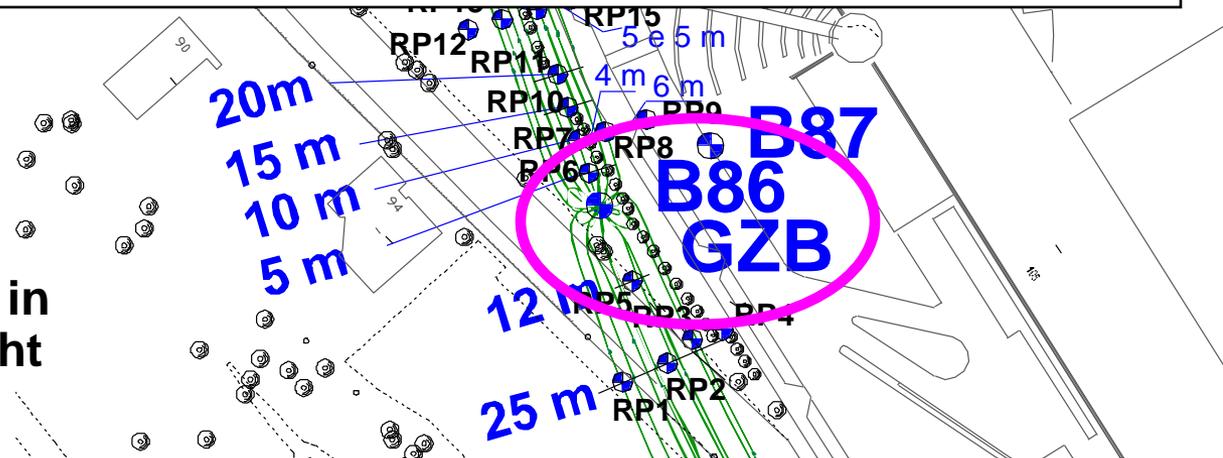
Stromröhre-Fahnenmitte:

- B86: PAK>NSO-HET>BTEX
- B98: PAK>NSO-HET>>BTEX



GWM	ACE	PAK	MBF	DMBF	Benzol	BTEX
B86	8.999	9.182	1.092	3.820	0.066	0.086
B98	6.875	7.036	1.116	3.946	n.d.	n.d.

- Abbau von MBF oder DMBF in der Stromröhre B86-B98 nicht nachweisbar



# Pilotversuch im TFS – Ergebnisse IPV



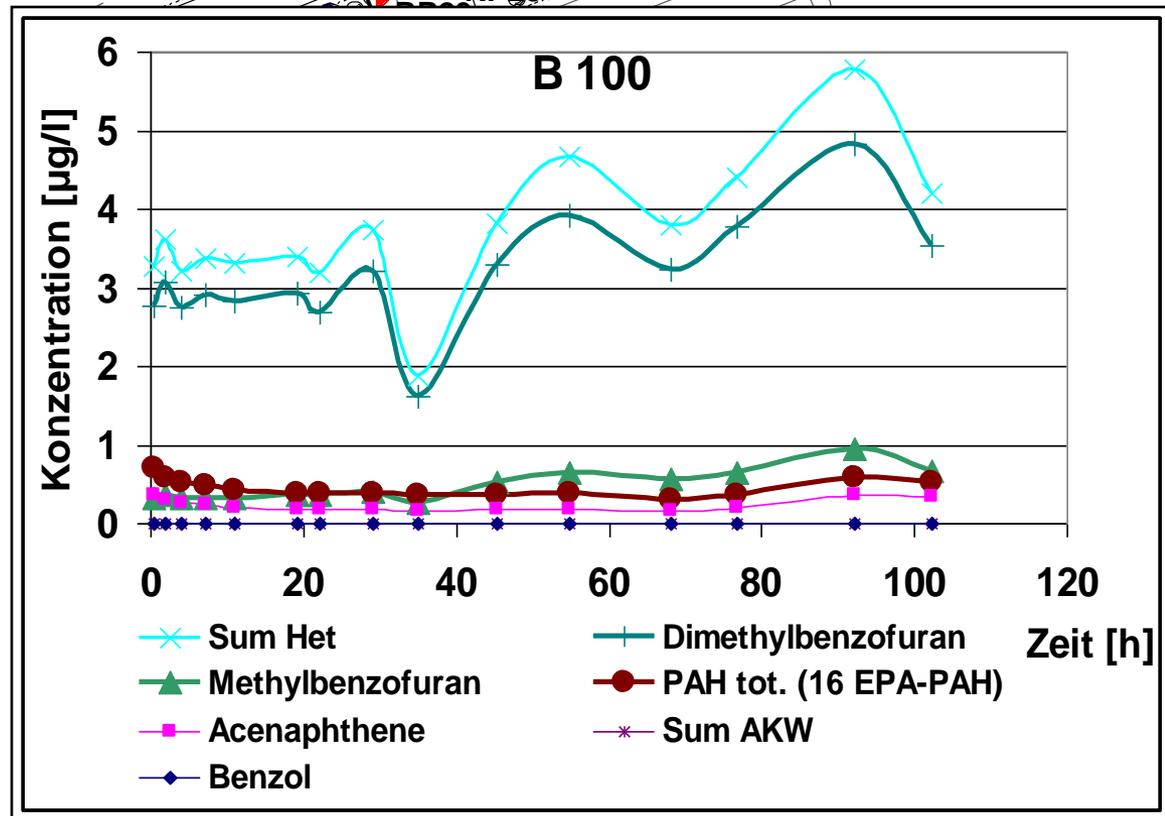
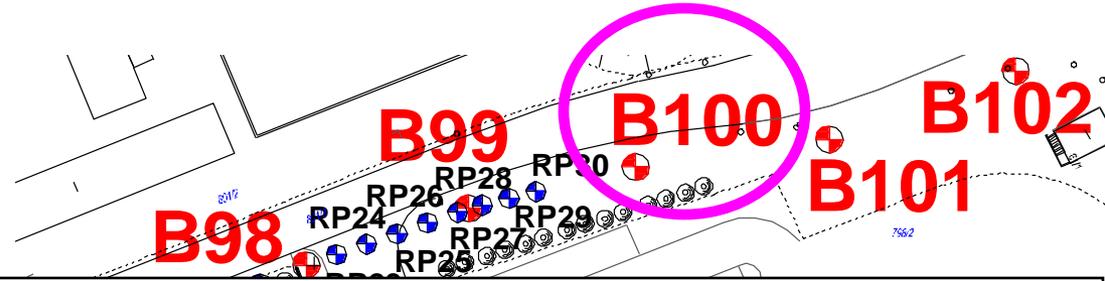
## • IPV an B86 und CP2-3:

Stromröhre-Fahnenmitte:

- B86: PAK>NSO-HET>BTEX
- B98: PAK>NSO-HET>>BTEX

Lateraler Fahnenrand:

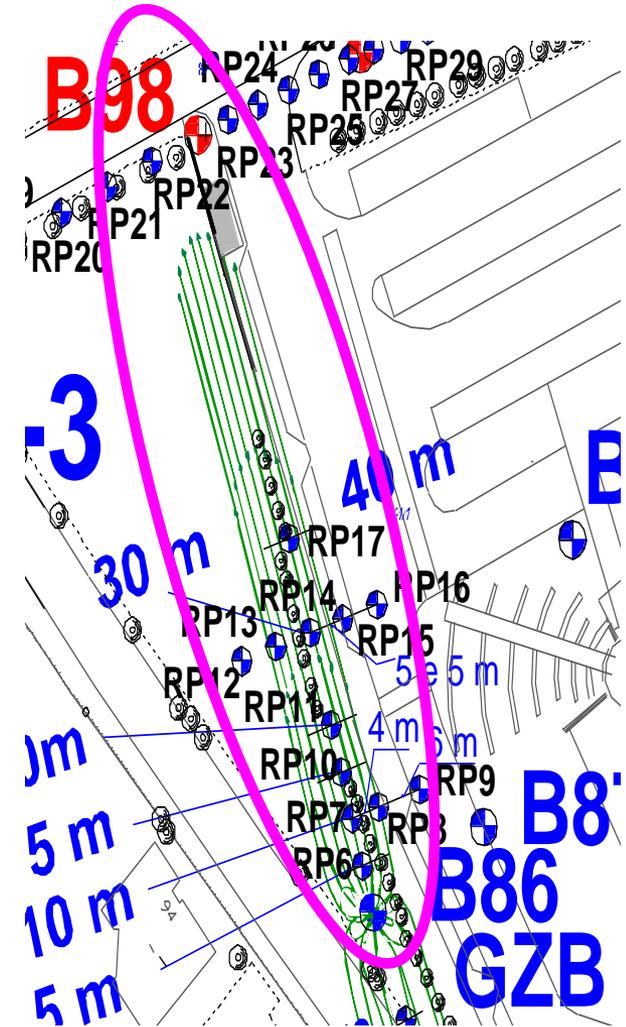
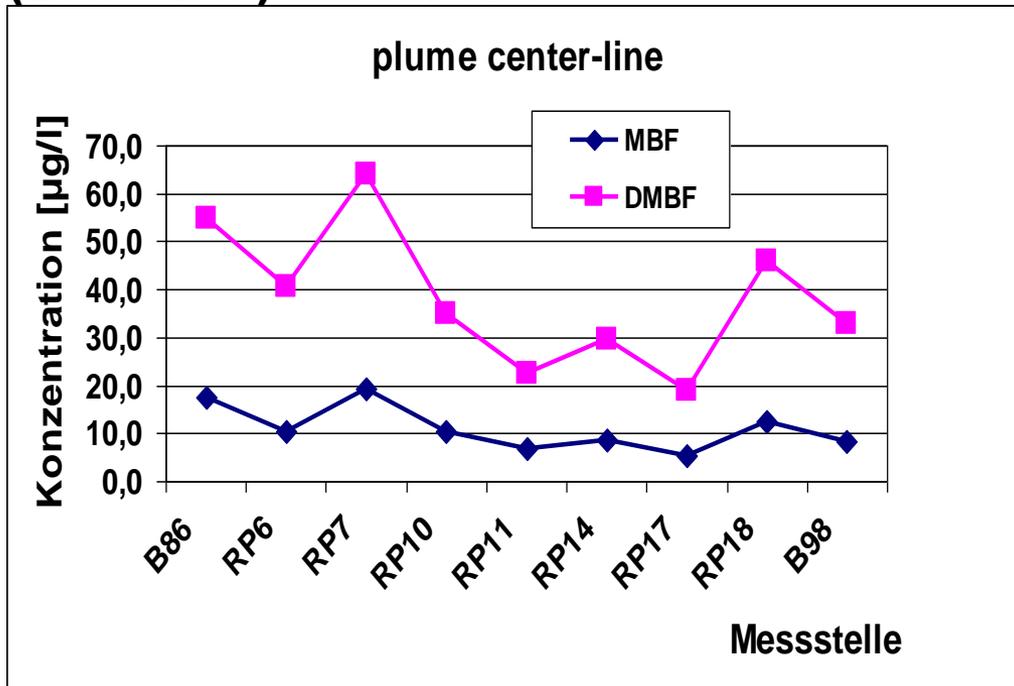
- B100: NSO-HET >PAK>>BETX



# Pilotversuch im TFS – Ergebnisse Stichtag RPs



- Stichtagsmessung an der RP- Plume center-line :
- Inhomogenes Fahnenbild aufgrund Aquiferheterogenität
- (scheinbare) Reduktion der DMBF Konzentration / Abbau (B86 – B98) um ca. 50%



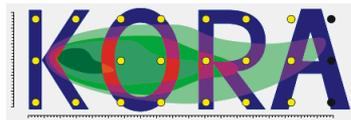


- **Der MNA-Abbau der NSO-HET in der Stromröhre B86-B98 ist per IPV kaum nachweisbar bzw. liegt innerhalb des Messfehlers**
- **Der MNA-Abbau der NSO-HET von ca. 50% gemessen auf der ‚plume-centerline‘ in der Stromröhre B86-B98 muss daher als stark durch die Heterogenität des Aquifers beeinflusst gelten, was sich auch im zeitweiligen Anstieg der Konzentrationen im Abstromverlauf widerspiegelt und zeigt die Unsicherheit dieser Methode**
- **Generell zeigen IPVs gegenüber den klassischen Verfahren an heterogenen und insbesondere aufgrund von aktiven Industrieanlagen nur schwer erkundbaren Standorten einen deutlichen Vorteil und können so den relativ hohen Arbeitsaufwand und höhere Kosten schnell wieder wettmachen**

# Danksagung



- Die Autoren danken dem BMBF für die finanzielle Förderung im KORA-Förderschwerpunkt (Förder-Kennzeichen 02WN0361).



GEFÖRDERT VOM



- Und den u.g. Projektpartnern (Förder-Kennzeichen 02WN0362 und 02WN0362) für die fruchtbare Zusammenarbeit.



TZW