

Abschlussbericht

zum AiF-Forschungsvorhaben Nr. 15131 N



In-situ-Verfahren zur Steigerung der mikrobiologischen Grundwasser- und Bodensanierung durch elektrokinetische Dispersionseffekte

Bearbeitungszeitraum: 01.02.2007 - 31.12.2009

Berichtsdatum: April 2010

Forschungsstelle 1:

DVGW e.V. Technologiezentrum Wasser (TZW)
Abteilung Umweltbiotechnologie und Altlasten
Karlsruher Str. 84
76139 Karlsruhe

Projektleitung: Dr. Andreas Tiehm

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. (FH) T. Augenstein, D. Ilieva, M.Appl.Sc. S. Lohner, H. Schell



Forschungsstelle 2:

DECHEMA e.V. Karl-Winnacker-Institut (KWI)
Arbeitsgruppe Elektrochemie und Korrosion
Theodor-Heuss-Allee 25
60486 Frankfurt am Main

Projektleitung: Dr. Klaus-Michael Mangold

Projektbearbeiter: Dipl.-Ing. D. Becker, Dr. C. Weidlich



Diese Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsvorhabens AiF-Nr. 15131 N durchgeführt und aus den Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. (AiF) gefördert.

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung.....	1
2	Einleitung	4
3	Forschungsziel und Aufgabenstellung	6
3.1	Wissenschaftliche Ausgangssituation.....	6
3.1.1	Mikrobiologischer Abbau von PAK und BTEX.....	6
3.1.2	Mikrobiologische Nitratreduktion.....	8
3.1.3	Transportprozesse im Aquifer – Limitation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch beschränkten Massen-Transfer	10
3.1.4	Elektrokinetische Transportprozesse.....	13
3.1.5	Elektrokinetische Verfahren zur Bodensanierung.....	14
3.1.6	Kombination von Elektrokinetik und Mikrobiologie	15
3.2	Stand der Nutzung der Technologien	16
3.3	Eigene Vorarbeiten	17
4	Ergebnisbericht	19
4.1	Material und Methoden	19
4.1.1	Verwendete Chemikalien.....	19
4.1.2	Geräte und Materialien	20
4.1.3	Mikrobiologische Verfahren	22
4.1.3.1	Kulturmedien.....	22
4.1.3.2	Bestimmung von Denitrifikanten und der Gesamtkeimzahl mittels Most- Probable-Number (MPN)	22
4.1.4	Physikalisch-chemische Analyseverfahren.....	23
4.1.4.1	BTEX-Analytik mittels Gaschromatographie.....	23
4.1.4.2	Ionenchromatographie	23
4.1.4.3	Photometrische Bestimmung von Ammonium und Phosphat.....	24
4.1.5	Elektrodenmessungen	24
4.2	Durchführung der Experimente.....	24
4.2.1	Kultivierung und Anreicherung der Mikroorganismen.....	24

4.2.2	Systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen	25
4.2.3	Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System (Batchsystem).....	29
4.2.4	Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im durchströmten System (Modellaquifer).....	30
4.3	Ergebnisse und Diskussion	35
4.3.1	Systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen	35
4.3.1.1	Untersuchungen zum elektromigrativen Transport einzelner Ionen spezies.....	35
4.3.1.2	Untersuchungen zum elektromigrativen Transport verschiedener Ionenspezies im Ionengemisch.....	40
4.3.1.3	Untersuchung des elektromigrativen Ionentransports in Grundwasser	42
4.3.1.4	Zusammenfassung der Untersuchungen zum elektromigrativen Transport von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen.....	46
4.3.2	Abgrenzung des biologischen Abbaus von abiotischen, elektrochemischen Prozessen.....	47
4.3.3	Optimierung der elektrokinetischen Parameter zur Ausbildung des elektrischen Feldes in gut durchlässigen und in bindigen Böden	51
4.3.4	Auswirkung von Heterogenitäten (z.B. Tonlinsen) auf die Ausbildung des elektrischen Feldes.....	62
4.3.5	Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System (Batchsystem).....	67
4.3.5.1	Vorversuche zur pH-Wert-Kontrolle	67
4.3.5.2	Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System	69
4.3.5.3	Bilanzierung und Diskussion der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau	74
4.3.6	Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Durchflusssystem (Modellaquifer).....	77
4.3.6.1	Nitratverteilung ohne elektrisches Feld und bei verschiedenen Spannungen.....	78
4.3.6.2	pH-Wert-Verteilung bei verschiedenen Spannungen.....	80
4.3.6.3	Nitrat- und Toluolverteilung.....	81
4.3.6.4	Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im Durchflusssystem.....	82

4.3.7	Beispielhafte Berechnung der Betriebskosten.....	85
5	Zusammenfassende Diskussion	87
5.1	Gegenüberstellung der Zielsetzung und der Ergebnisse.....	87
5.2	Bewertung und innovativer Beitrag des Verfahrens	91
5.3	Voraussichtliche Nutzung bzw. beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse	92
5.4	Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für kmUs	92
5.5	Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	92
6	Literatur.....	94
7	Veröffentlichungen aus dem Vorhaben.....	102

Abbildungsverzeichnis

Abb. 2-1:	Schematische Darstellung von limitierenden Faktoren beim mikrobiologischen Abbau: Zonierung von Schadstoffen, Nährstoffen und Mikroorganismen (A), Limitierung der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe im Abstrom von Schadstoff-Pools (B).....	5
Abb. 3-1:	Aerober Abbau der Aromaten, schematische Darstellung (nach Schlegel, 1992 und Gottschalk, 1986).....	7
Abb. 3-2:	Beschreibung des Transports durch Stromröhren.....	11
Abb. 3-3:	Ausbildung der Konzentrationsverteilung entlang eines Substrat-Pools von (a) Sauerstoff, (b) Substrat, (c) Biomasse in einem heterogenen Aquifer, basierend auf dem Stromlinien-Modell (aus Cirpka et al., 1999).....	12
Abb. 3-4:	Schematische Darstellung der elektrokinetischen Effekte.....	14
Abb. 3-5:	Steigerung des mikrobiellen Abbaus in kontaminiertem Grundwasser vom Standort „Stürmlinger Sandgrube, KA-Neureut“ durch die Dosierung von Phosphat bzw. Phosphat + Ammonium.....	17
Abb. 3-6:	Gesamtkeimzahlen unter Einfluss des elektrischen Feldes; A: Einkammersystem, B: mit abgetrennten Elektroden (Tiehm et al. 2009).....	18
Abb. 3-7:	Elektrokinetischer Transport von Anodenprodukten im Modellaquifer.....	18
Abb. 4-1:	Most Probable Number-Verfahren. Links: dezimale Verdünnungsreihe, rechts: Auszählung der bewachsenen = getrübten Röhrchen.....	22
Abb. 4-2:	A: Anaerob-Box, B: 2-L Batchflasche, C: Batchflasche im Anaerobtopf.....	25
Abb. 4-3:	Schematische Darstellung der Versuchszelle.....	27
Abb. 4-4:	Foto des betriebsbereiten Modellaquifer (ohne Deckel).....	31
Abb. 4-5:	Schematische Darstellung des Modellaquifers mit der Lage der 48 Probenahmeports.....	32
Abb. 4-6:	Verfahrensschema des Modellaquifers.....	33
Abb. 4-7:	Verlauf der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeit (Versuch mit 0,5 g/L Sulfat bei 2 V/cm).....	35
Abb. 4-8:	Durchbruchskurven von Sulfat, Nitrat, Polyphosphat und Ammonium bei den Transportversuchen mit einzelnen Ionenspezies (1 g/L, 2 V/cm).....	37
Abb. 4-9:	Verteilung von Sulfat und des pH-Werts im Boden nach Versuchsende beim Versuch mit 0,5 g/L bei 2 V/cm.....	38
Abb. 4-10:	Verlauf der Ionengehalte im Anoden- und/oder Kathodensammelbehälter beim Versuch zum elektromigrativen Transport im Ionengemisch bei einer Ausgangskonzentration von 0,5 g/L und einem Spannungsgradienten von 2 V/cm.....	40
Abb. 4-11:	Vergleich der Abstandsgeschwindigkeiten zwischen den Versuchen mit einzelnen Ionenspezies und dem Versuch im Ionengemisch (0,5 g/L, 2 V/cm).....	41

Abb. 4-12: Verteilung der Ionen und des pH-Werts im Boden und Verlauf des Spannungsgradienten nach Versuchsende beim Versuch mit 0,5 g/L bei 2 V/cm im Ionengemisch	42
Abb. 4-13: Verlauf der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten bei den Versuchen zum elektromigrativen Transport mit Grundwasser (nach Zugabe von 0,5 g/L Nitrat, bei 2 V/cm) und mit synthetischer Salzlösung (0,5 g/L Nitrat, bei 2 V/cm).....	44
Abb. 4-14: Verlauf der Sulfat-, Nitrat-, Chlorid- und Ammoniumgehalte im Anodensammelbehälter beim Versuch zum elektromigrativen Ionentransport mit Grundwasser bei 1 V/cm.....	44
Abb. 4-15: Verteilung der Ionen und des pH-Werts im Boden und Verlauf des Spannungsgradienten nach Versuchsende beim Versuch mit Grundwasser bei 1 V/cm.....	45
Abb. 4-16: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an Pt in 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N ₂); v _{rot.} : 250, 500, 1000, 2000 min ⁻¹ ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 100 mV s ⁻¹ , pH=3,5	48
Abb. 4-17: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an Pt in 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N ₂); v _{rot.} : 250, 500, 1000, 2000 min ⁻¹ ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 100 mV s ⁻¹ , pH=7	48
Abb. 4-18: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (2000 ppm Bor) in 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N ₂); v _{rot.} : 250, 500, 1000 min ⁻¹ ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s ⁻¹ ; pH=3,5	49
Abb. 4-19: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (500 ppm Bor) in 0,1 M Na ₂ SO ₄ + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N ₂); v _{rot.} : 250, 500, 1000, 2000 min ⁻¹ ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s ⁻¹ ; pH=7 ...	49
Abb. 4-20: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (2000 ppm Bor) in 0,1M Na ₂ SO ₄ + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N ₂); v _{rot.} : 250, 500, 1000, 2000 min ⁻¹ ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s ⁻¹ ; pH=7 ...	50
Abb. 4-21: UV-Absorptionsspektren einer 0,1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit.....	51
Abb. 4-22: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Migrationsverhaltens in Böden mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten; links: Quarzsand; rechts: Normsand.....	52
Abb. 4-24: Versuchsaufbau (links) und schematische Darstellung des Prozesses (rechts) für die Migrationsversuche in phosphatgepufferter Lösung (pH = 7)	54
Abb. 4-25: Zeitliche Veränderung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit im ungepufferten Anolyten (400 g/L Na ₂ SO ₄).....	54

Abb. 4-26:	Zeitliche Veränderung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit im gepufferten Anolyten (Phosphat-Puffer enthält ca. 6 g/L Natriumdihydrogenphosphat/Natriumhydrogenphosphat)	55
Abb. 4-27:	Zeitliche Veränderung der Hydrogenphosphat-Konzentration in Anolyten und Katholyten während der Elektrolyse	55
Abb. 4-28:	Versuchsanordnung zur Bestimmung des Einflusses von Streuströmen auf die Stabilität der Elektrodenmaterialien	56
Abb. 4-29:	Proben vor dem Einbau in den Aquifer (links) und nach 228 Stunden im elektrischen Feld (rechts).....	56
Abb. 4-31:	Vergleich der Parameter: Leitfähigkeit, Karbonathärte und pH-Wert in Grundwasser Karlsruhe-Killisdorf (vgl. Tab. 4-12 in Kap. 4.3.1.3), Leitungswasser und vollentsalztem (VE-) Wasser.....	58
Abb. 4-32:	Stromstärke, elektrische Leistung und Ladung in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit bei den Untersuchungen zur Stabilität bordotierter Diamantelektroden.....	58
Abb. 4-33:	Massenänderung Δm von Anode, Kathode und bipolarer Platte nach der Elektrolyse	59
Abb. 4-34:	Seite A von Anode, bipolarer Platte und Kathode nach der Elektrolyse	59
Abb. 4-35:	Seite B von Anode, bipolarer Platte und Kathode nach der Elektrolyse	59
Abb. 4-36:	Auslagerungsproben in Grundwasser aus Lahr.....	60
Abb. 4-37:	Auslagerungsproben in Grundwasser aus Frankenthal.....	61
Abb. 4-38:	Masseänderung der Auslagerungsproben in Grundwasser aus Lahr und Frankenthal.....	61
Abb. 4-39:	Sauerstoffentwicklung im Anolyten an DSA Elektroden bei 5 mA und 16,6 mA und Edelstahl (1.4301) bei 5 mA und 15 mA	62
Abb. 4-40:	Versuchsaufbau zur Bestimmung der lokalen Stromdichte, Feldstärke und Feldlinienverteilung.....	63
Abb. 4-41:	Lokale Stromverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse (oben) und ohne Tonlinse (unten); ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_Z = 2,7 \text{ mA}$).....	64
Abb. 4-42:	Lokale Feldstärke in einem Sandbett mit Tonlinse (oben) und ohne Tonlinse (unten); ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_Z = 2,7 \text{ mA}$)	65
Abb. 4-43:	Feldlinienverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_Z = 2,7 \text{ mA}$).....	66
Abb. 4-44:	Feldlinienverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse (Seitenansicht); ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_Z = 2,7 \text{ mA}$)	66
Abb. 4-45:	Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Batchsystem.....	67

Abb. 4-46: pH-Werte im Boden nach Versuchsende bei den Vorversuchen zur pH-Kontrolle mit verschiedenen Pufferstärken bei 1 V/cm	68
Abb. 4-47: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm).....	69
Abb. 4-48: Verlauf der Nitratgehalte im Anodensammelbehälter während des Kontrollversuchs ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm, 24 h Elektrolyse)	70
Abb. 4-49: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchsende des Kontrollversuchs ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm)	71
Abb. 4-50: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Kontrollversuch mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld	71
Abb. 4-51: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchsende des Kontrollversuchs mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld.....	72
Abb. 4-52: Vergleich der Zellzahlen der denitrifizierenden Mikroorganismen zwischen Versuchsbeginn und -ende in den Bodensegmenten beim Kontrollversuch ohne elektrisches Feld	72
Abb. 4-53: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)	73
Abb. 4-54: Verlauf der Nitratgehalte im Anodensammelbehälter während des Versuchs zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm, 24 h Elektrolyse).....	73
Abb. 4-55: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchsende beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)	74
Abb. 4-56: Vergleich der Zellzahlen der denitrifizierenden Mikroorganismen zwischen Versuchsbeginn und -ende in den Bodensegmenten beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)	74
Abb. 4-57: Verfahrensschema des Modellaquifer	77
Abb. 4-58: Nitratverteilung im Modellaquifer beim Betrieb ohne elektrisches Feld (A), bei 0,075 V/cm (B), bei 0,125 V/cm (C) und bei 0,25 V/cm (D) (Aufsicht).....	79
Abb. 4-59: Verteilung der pH-Werte im Durchflusssystem beim Betrieb mit elektrischem Feld bei 0,075 V/cm (A), bei 0,125 V/cm (B) und bei 0,25 V/cm (C) (Aufsicht) ..	80
Abb. 4-60: Nitrat- und Toluolverteilung beim Betrieb ohne elektrisches Feld (A) und bei 0,125 V/cm (B) (Aufsicht).....	82

Abb. 4-61: Nitrat- und Toluolverteilung der Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat; A: Kontrollversuch ohne elektrisches Feld; B: mit elektrischem Feld (0,125 V/cm); (Aufsicht)	83
Abb. 4-62: Nitritverteilung der Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat; A: Kontrollversuche mit Denitrifikanten ohne elektrisches Feld; B: Versuch zur Stimulation mit Denitrifikanten und elektrischem Feld (0,125 V/cm); (Aufsicht).....	84
Abb. 4-63: Prinzip der Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte; A: Stimulation durch elektrokinetische Dispersion von Nährstoffen und Elektronenakzeptoren; B: Limitierung des mikrobiologischen Abbaus durch Massentransfer-Limitationen.....	85
Abb. 4-64: Fallbeispiel zur Berechnung der zu erwartenden Betriebskosten des Bio-Elektrokinetik-Verfahrens.....	86

Tabellenverzeichnis

Tab. 3-1:	Nährstofflimitation am Standort „Stürmlinger Sandgrube, KA-Neureut“ unter verschiedenen Bedingungen für den Abbau von BTEX und PAK	17
Tab. 4-1	Verwendete Chemikalien	19
Tab. 4-2	Verwendete Geräte und Materialien	20
Tab. 4-3:	Chemische Zusammensetzung des DORSILIT® 9S Quarzsandes (Herstellerangaben)	21
Tab. 4-4:	Bodenphysikalische Parameter des DOSILIT® 9S Quarzsandes (Herstellerangaben)	21
Tab. 4-5:	Bodenphysikalische Parameter des Normsand (DIN EN 196-1)	21
Tab. 4-6:	Mineralmedium nach Lochhead & Chase (1943) (modifiziert).....	22
Tab. 4-7:	Spurenelementlösung nach Lochhead & Chase (1943)	22
Tab. 4-8:	Gesamtkeimzahlmedium für MPN	23
Tab. 4-9:	Medium für Denitrifikanten	23
Tab. 4-10:	Übersicht der untersuchten Parameter	34
Tab. 4-11:	Tabellarische Übersicht der Transportparameter in Abhängigkeit des Spannungsgradienten (Versuche mit einzelnen Ionenspezies).....	37
Tab. 4-12:	Tabellarische Übersicht der Transportparameter in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration (Versuche mit einzelnen Ionenspezies)	38
Tab. 4-13:	Hydrochemische Analysendaten des Grundwassers vom Standort Karlsruhe Killisfeld.....	43
Tab. 4-14:	Vergleich der Transportparameter für Nitrat aus den Grundwasserversuchen und den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen	45
Tab. 4-15:	Zusammensetzung der Grundwässer aus Frankenthal und Lahr.....	60
Tab. 4-16:	Nitratbilanzen der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System	75
Tab. 4-17:	Toluolbilanz der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System.....	76
Tab. 4-18:	Übersicht der Versuchspakete zur Stimulation des Toluolabbaus durch elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im durchströmten System	78
Tab. 5-1:	Durchgeführte und geplante Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft	93

1 Zusammenfassung

Ziel des Projektes war es, durch Anlegen eines elektrischen Feldes im Untergrund die auftretenden elektrokinetischen Transportphänomene wie Elektromigration, Elektroosmose und Elektrophorese zur Überwindung der vorhandenen Massentransfer-Limitationen zu nutzen und damit den mikrobiologischen Schadstoffabbau gezielt zu stimulieren. Zur Erreichung des Forschungsziels wurden systematische Untersuchungen zum elektrokinetischen Transport von am mikrobiologischen Abbau beteiligten Komponenten durchgeführt. Außerdem wurden die Randbedingungen zur Ausbildung elektrischer Felder im Untergrund untersucht. Des Weiteren wurde das Verfahrensprinzip im Labormaßstab in einem statischen System (Batchsystem) und in einem Durchflusssystem (Modellaquifer) getestet.

Der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat sowie der Nährstoffe Ammonium und Phosphat in sandigem Boden konnte gezeigt werden. Für die untersuchten Ionenspezies wurden die Transportparameter Abstandsgeschwindigkeit und Massentransport in Abhängigkeit der Feldstärke sowie der Ionenkonzentrationen bestimmt. Versuche mit Ionengemischen zeigten, dass durch konkurrierende Transportprozesse im elektrischen Feld die Transportraten der einzelnen Ionenspezies verringert waren. Der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe konnte auch in Grundwasser nachgewiesen werden.

In einer Versuchsreihe zum elektrochemischen Abbau von Schadstoffen wurde gezeigt, dass bei den für das Verfahren notwendigen Strom- bzw. Feldstärken kein elektrochemischer Abbau der Schadstoffe stattfindet.

Des Weiteren wurden Versuche zur Optimierung der elektrokinetischen Parameter zur Ausbildung eines elektrischen Feldes im Boden durchgeführt. Bei Versuchen zur Ionenmigration in verschiedenen Böden mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten zeigte sich eine Abhängigkeit der Ionenmigration von der Kornzusammensetzung, dem freien Wasseranteil im Boden und der angelegten Klemmspannung. In Böden mit höherer hydraulischer Durchlässigkeit traten größere Migrationsgeschwindigkeiten auf.

Eine Zellspannungsanalyse in einer mit gesättigtem Boden gefüllten Laborzelle zeigte, dass die an den Elektroden angelegte Spannung sich in drei wesentliche Bestandteile aufgliedern lässt: Der anodischen und kathodischen Überspannung sowie dem ohmschen Spannungsabfall im Boden.

Darüber hinaus wurde das Verhalten chemisch/physikalischer Parameter bei der Elektrolyse untersucht. Neben dem Sauerstoffgehalt veränderten sich der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit des Anolyten aufgrund der an der Anode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen, während Strom und Temperatur unverändert blieben. Sauerstoff wurde anodisch aufgrund der Wasserzersetzung gebildet, dabei wurden H^+ -Ionen freigesetzt, die zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und einem sinkenden pH-Wert führten.

Der Einfluss des elektrischen Feldes in Form von eventuell auftretenden Streuströmen auf die Stabilität von Elektrodenmaterialien wurde anhand 3 verschiedener Edelmaterialien untersucht. Bei einem der untersuchten Edelmaterialien konnte eine Eisenoxidbildung beobachtet werden. In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Stabilität von bordotierten Diamantelektroden untersucht. Dabei wurde die Anode oxidiert und es kam zur Schichtablösung. An der Kathode zeigte sich eine Verkalkung. In Langzeit-Stabilitätsversuchen wurden DSA-, bordotierte Diamantelektroden sowie Edelmaterialelektroden 11 Monate in Grundwasser ausgelagert. Dabei zeigte sich lediglich bei DSA-Elektroden ein leichter korrosiver Angriff.

Es konnte gezeigt werden, dass Heterogenitäten im Boden (wie z.B. Tonlinsen in sandigen Aquiferen) die lokale elektrische Feldstärke, den Verlauf der Feldlinien und die lokale Stromstärke beeinflussen. Der Strom floss bevorzugt durch die Tonlinse aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit des Tonminerals im Vergleich zur umgebenden sandigen Phase. Das lokale elektrische Feld war in der Tonlinse aufgrund der niedrigeren lokalen Widerstände vergleichsweise schwächer als in dem quarzhaltigen Sand.

Das Prinzip der elektrokinetischen Stimulation des mikrobiologischen Abbaus wurde beispielhaft anhand des Modellschadstoffs Toluol und des elektromigrativen Transports des Elektronenakzeptors Nitrat untersucht. Die Versuche wurden zum einen in einem statischen System (Batchsystem) und zum anderen in einem Durchflusssystem (Modellaquifer) untersucht. Im Batchsystem kam es aufgrund der Akkumulation der elektrolytisch gebildeten H^+ - bzw. OH^- -Ionen zu einer starken Veränderung der pH-Werte im Boden, weshalb die zudosierten denitrifizierenden Mikroorganismen das im Boden vorliegende Toluol nicht abbauten.

Im Durchflusssystem konnte die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat gezeigt werden. Der Elektronenakzeptor Nitrat wurde dabei durch das elektrische Feld in eine Schadstofffahne eingebracht. Während im Batchsystem die Akkumulation der Elektrolyseprodukte zu einer starken Veränderung der pH-Werte führte, wurden im praxisnahen Durchflusssystem lediglich im Nahbereich der Elektroden pH-Wert-Änderungen beobachtet. Im durch elektrokinetischen Transport erzeugten Mischungsbereich von Toluol und Nitrat wurde der

verstärkte mikrobiologische Abbau nachgewiesen. Negative Effekte des elektrischen Feldes auf die abbauaktiven Mikroorganismen traten nicht auf.

Das Verfahrensprinzip der Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus konnte somit erfolgreich gezeigt werden.

Damit wurde das Ziel des Vorhabens erreicht.

2 Einleitung

In Deutschland bestehen derzeit ca. 300.000 kontaminierte Altlastverdachtsflächen (Stand 2008) (Umweltbundesamt, 2010). Besonders Schadstoffe im Grundwasser stellen eine hohe Gefahr dar, da vor allem gut lösliche Verbindungen im Grundwasserleiter lang gestreckte Schadstoffbahnen ausbilden können. Insbesondere unter dem Aspekt einer sicheren Trinkwasserversorgung, die sich in der Bundesrepublik Deutschland zu 70% auf Grundwasservorkommen stützt, besteht in vielen Fällen Sanierungsbedarf bzw. die Notwendigkeit, den natürlichen mikrobiellen Abbau zu stimulieren. Eine ähnliche Situation besteht europaweit mit einem Anteil > 50% des Grundwassers an der Trinkwassergewinnung. Auch für kontaminierte Flächen stellt eine Sanierung die Voraussetzung für ein erfolgreiches Flächenrecycling dar.

Durch geeignete Sanierungsverfahren können schadstoffbelastetes, kontaminiertes Grundwasser und kontaminierte Flächen wieder nutzbar gemacht werden. Aufgrund der hohen Kosten einer *ex-situ*-Behandlung oder konventionellen „pump & treat“-Techniken, gewinnen *in-situ*-Verfahren weltweit an Bedeutung. Als solche wurden elektrokinetische Sanierungstechnologien für Schwermetallkontaminationen und auch mikrobiologische Verfahren z.B. zur Entfernung von Kohlenwasserstoffen bereits erfolgreich eingesetzt und von der United States Environmental Protection Agency (EPA) als besonders erfolgversprechend und innovativ beurteilt (AlfaWeb). Unter *in-situ*-Bedingungen wird jedoch die mikrobiologische Reinigungsleistung oft durch einen beschränkten Massentransfer von z.B. Elektronenakzeptoren oder Nährstoffen limitiert (Thornton et al., 2001; Rahman, 2005; Simoni et al., 2001, Schirmer et al., 2001).

Eine zentrale Rolle beim mikrobiologischen Schadstoffabbau spielt die Bioverfügbarkeit aller an der Reaktion beteiligten Komponenten (Nährstoffe, Schadstoffe, Elektronendonoren und –akzeptoren) (Bosma et al., 1997; Xu & Obbard, 2004). Nur bioverfügbare, d.h. unmittelbar in der Umgebung der Mikroorganismen vorliegende Substanzen können von den Mikroorganismen verwertet werden. Dies stellt oft ein großes Problem unter *in-situ*-Bedingungen dar, da im Untergrund eine extrem ungleichmäßige Verteilung von Mikroorganismen, Schadstoffen und Nährstoffen etc. zu beobachten ist (Harms & Bosma, 1997).

Es liegt damit oft eine Mikrozonierung der einzelnen Komponenten vor, so dass z.B. Schadstoffe und Mikroorganismen sowie Nährstoffe zwar vorhanden sind, jedoch räumlich getrennt voneinander vorliegen. Dies konnte von Pallud et al. (2004) gezeigt werden, der die räumliche Verteilung von Mikroorganismen auf der Mikroskala untersuchte. Gleiches beobachtete Gonod et al. (2003), der das Abbaupotential eines Schadstoffes im Boden auf

der Millimeter-Skala untersucht. Er beobachtete starke Unterschiede im Abbaupotential und führte dies auf die ungleiche Verteilung der Mikroorganismen und des organischen Kohlenstoffs zurück. Grundmann et al. (2000, 2001, 2004) und Nunan et al. (2003) konnten ebenfalls unterschiedliche Mikrohabitate von Organismen im Boden auf der Mikroskala nachweisen. Nur im Idealfall treffen alle Komponenten auf kleinstem Raum zusammen, so dass es zum optimalen Abbau kommen kann (Abb. 2-1 A).

Eine verminderte Abbauleistung durch Massentransfer-Limitationen ist z.B. besonders ausgeprägt im Abstrom von Schadstoff-Pools. Diese werden mit nährstoffreichem Grundwasser angeströmt und infolge mikrobieller Aktivität werden die Nährstoffe verbraucht. Dies resultiert in einer Ausbildung von nährstoffreichen und nährstoffarmen Zonen innerhalb der Schadstofffahne. Da die Nachlieferung der Nährstoffe durch transversale Dispersion und Diffusion beschränkt ist, kann nur ein limitierter mikrobiologischer Abbau erfolgen (Thullner et al., 2002) (Abb. 2-1 B).

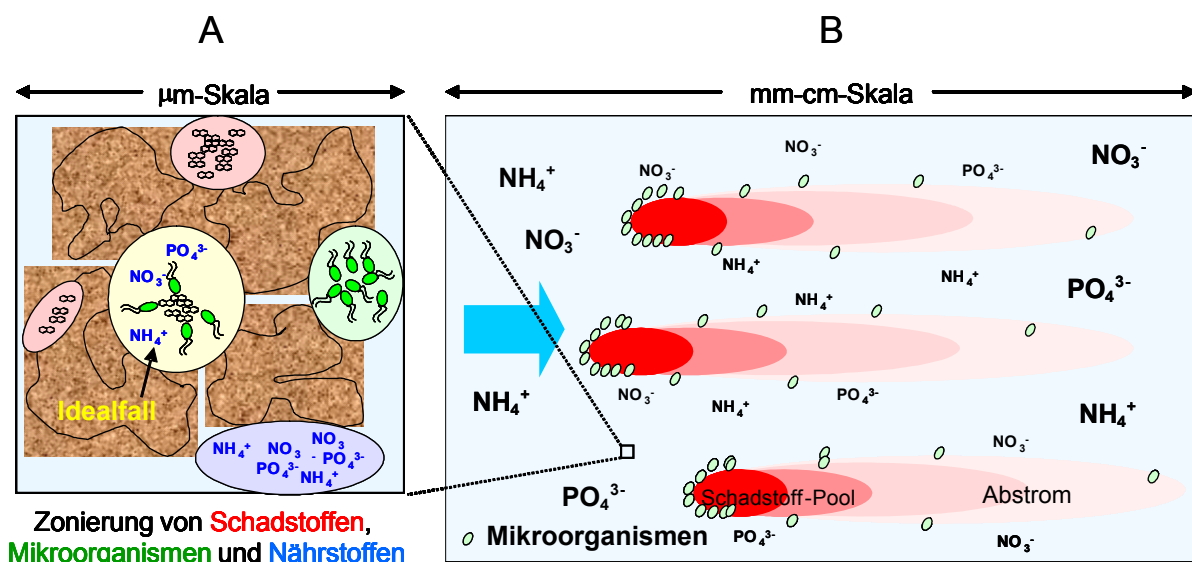


Abb. 2-1: Schematische Darstellung von limitierenden Faktoren beim mikrobiologischen Abbau: Zonierung von Schadstoffen, Nährstoffen und Mikroorganismen (A), Limitierung der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe im Abstrom von Schadstoff-Pools (B)

Eine Schadstoffverteilung bzw. eine Durchmischung der Komponenten erfolgt hauptsächlich durch Konvektion, während transversale Dispersion und Diffusion nur eine sehr untergeordnete Rolle spielen (Rahman et al., 2005; Cirpka, 2005; Klenk & Grathwohl, 2002; Thornton et al., 2001). Infolgedessen ist die Verteilung der Schadstoffe und auch anderer Substanzen nur in eine Richtung orientiert und räumlich sehr stark eingegrenzt.

Auch in bindigen, tonigen Böden reduziert die geringe hydraulische Durchlässigkeit die Bioverfügbarkeit der Schad- und Nährstoffe. In den häufig anzutreffenden heterogenen Grundwasserleitern akkumulieren die Schadstoffe insbesondere in den Ton/Schluff-Linsen. Diese gering durchlässigen Bereiche wirken als Reservoir und dauerhafte Schadstoff-Quelle. Die bindigen Bereiche sind für Mikroorganismen kaum zugänglich, da diese oft eine beschränkte Beweglichkeit im Untergrund besitzen (Goldstein et al., 1985).

Eine deutliche Steigerung der mikrobiologischen Reinigungsleistung erfordert deshalb eine bessere Durchmischung der einzelnen Komponenten im Untergrund.

3 Forschungsziel und Aufgabenstellung

Ziel des Projektes war es, durch Anlegen eines elektrischen Feldes im Untergrund die auftretenden elektrokinetischen Transportphänomene wie Elektromigration, Elektroosmose und Elektrophorese zur Überwindung der vorhandenen Massentransfer-Limitationen zu nutzen und damit den mikrobiologischen Schadstoffabbau gezielt zu stimulieren. Es besteht an dieser Stelle ein erhebliches Potential zur Überwindung der limitierenden Faktoren des mikrobiologischen Abbaus. Gezielte Nutzungen der elektrokinetischen Transportprozesse zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus wurden bisher nicht entwickelt und sollten auf Basis der geplanten Arbeiten ermöglicht werden.

3.1 Wissenschaftliche Ausgangssituation

3.1.1 Mikrobiologischer Abbau von PAK und BTEX

BTEX (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) und PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) sind charakteristische Grundwasserkontaminanten ehemaliger Gaswerkstandorte. Die gut löslichen BTEX und auch die 2- und 3-Ring-PAK werden in hohen Konzentrationen in das Grundwasser freigesetzt. Die Mobilität höhermolekularer PAK ist durch eine hohe Sorptionstendenz, sowie eine geringe Löslichkeit eingeschränkt, so dass diese Schadstoffe in geringen Konzentrationen, jedoch über lange Zeiträume freigesetzt werden.

Die BTEX und PAK sind bedeutende Umweltschadstoffe, da viele Verbindungen genotoxische oder kanzerogene Wirkungen zeigen (WHO, 1998). Die amerikanische Umweltbehörde EPA hat 16 PAK, die sog. EPA-PAK, wie auch Benzol, Ethylbenzol und Toluol in eine Liste prioritärer Schadstoffe aufgenommen (U.S. EPA, 2002).

Zum biologischen Abbau teerstämmiger Schadstoffe wurden in den 1980er- und 1990er-Jahren zahlreiche Untersuchungsergebnisse publiziert, die sich weitestgehend auf die Stoffgruppen BTEX und PAK beziehen, denen nach bisheriger Auffassung das größte Gefährdungspotenzial zugesprochen wird. Der mikrobielle Abbau von BTEX und PAK ist bisher sowohl unter aeroben Bedingungen und eingeschränkt auch unter anaeroben Bedingungen nachgewiesen worden.

Der aerobe Abbau von Aromaten läuft in drei Stufen ab. Das Grundmuster des aeroben Abbaus von monocyclischen Aromaten, von Phenolen und Carbonsäuren und des letzten verbleibenden Ringes beim Abbau von PAK ist gleich. In Anwesenheit von Sauerstoff sind alle BTEX, aber auch PAK mit bis zu 5 Ringen abbaubar. Da aromatische Kohlenwasserstoffe, Phenole und PAK den Benzolring als einen für die Mikrobiologie wesentlichen gemeinsamen Baustein haben, verlaufen die Abbauewege der verschiedenen Verbindungen grundsätzlich immer ähnlich (Abb. 3-1). Die einzelnen Ringe der PAK werden nacheinander abgebaut. Dabei wird jeder Ring als erstes unter Verbrauch von Sauerstoff zu einer Verbindung mit zwei Hydroxylgruppen (Dihydrodiol) oxidiert. Danach kann der Ring nach dem gleichen Grundmuster wie Benzol unter Bildung einer Säure gespalten und in kleinere, verwertbare Stücke zerlegt werden. Wenn er abgebaut ist, wird der nächste Ring angegriffen. Der letzte Ring wird über Salicylsäure und Brenzkatechin als Zwischenstufen metabolisiert. Endprodukte des biologischen Abbaus sind CO_2 und Biomasse, d.h. die Schadstoffe werden mit Hilfe von Sauerstoff als Elektronenakzeptor vollständig mineralisiert.

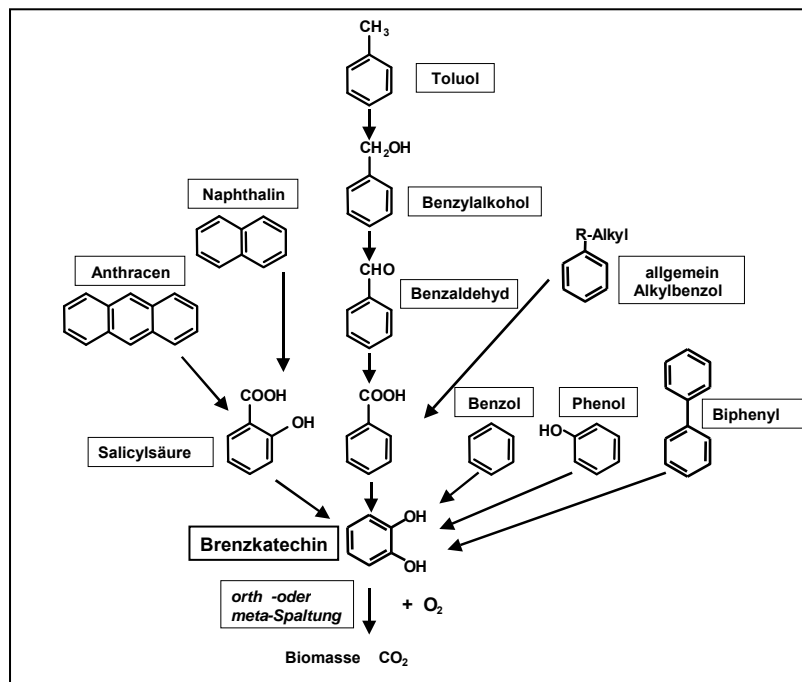


Abb. 3-1: Aerober Abbau der Aromaten, schematische Darstellung (nach Schlegel, 1992 und Gottschalk, 1986)

Unter anaeroben Bedingungen, d.h. in Abwesenheit molekularen Sauerstoffs, werden zur Spaltung der aromatischen Ringstruktur alternative Mechanismen wie Additions-Reaktionen, Carboxylierungen oder reduktive Dehydroxylierungen eingegangen (Heider & Fuchs 1997; Tiehm & Schulze, 2003). Der anaerobe Aromatenabbau verläuft häufig nach folgendem Prinzip: Nach einer Aktivierung unter Energieverbrauch erfolgt die Umwandlung zu zentralen, noch immer aromatischen Zwischenverbindungen, z.B. Benzoyl-CoA. Die eigentliche Ringspaltung erfolgt in diesem Fall durch Reduktion des aromatischen zu einem alicyclischen Ring und anschließender hydrolytischer Spaltung (β -Oxidation) zu Verbindungen, die in die zentralen Stoffwechselwege einfließen (Smith, 1990; Fuchs et al., 1994; Holliger & Zehnder, 1996; Harwood & Gibson, 1997).

Beim anaeroben Aromaten-Abbau werden z.B. Nitrat und Sulfat anstelle von Sauerstoff als Elektronenakzeptor von den Mikroorganismen verwertet. In den letzten Jahren konnten einige Reinkulturen isoliert werden, die sowohl unter aeroben als auch anaeroben Bedingungen PAK und BTEX abbauen können (Tiehm & Schulze, 2003; Tiehm & Schmidt, 2007). Mit Nitrat als Elektronenakzeptor wurde ein Abbau für Ethylbenzol, Toluol, und die Xylole mehrfach nachgewiesen (z. B. Altenschmidt & Fuchs 1992; Beller & Spormann 1997). Ein Benzolabbau wird dagegen kontrovers diskutiert (Burland & Edwards 1999; Lovley 2000; Schink 2000). Auch ein Abbau von PAK unter denitrifizierenden Bedingungen wird mehrfach berichtet, insbesondere für Naphthalin (Mihelcic & Luthy 1988 a und b; Al-Bashir 1990), aber auch für einige andere 2- bis 4-Ring-PAK. Unter Sulfat-reduzierenden Bedingungen wurde bereits ein Abbau für Toluol (z.B. Rabus et al. 1995), o-Xylol und m-Xylol (Harms et al. 1999) mit Reinkulturen gezeigt. Ein Abbau von Benzol und einigen PAK wurde mit Sedimentproben oder Anreicherungskulturen beobachtet. Galushko et al. konnten 1999 ein Naphthalin Sulfat-reduzierend abbauendes Bakterium isolieren, die erste Reinkultur, die PAK auf anaerobem Weg abbauen konnte.

Weitergehende Untersuchungen zeigen auch einen möglichen anaeroben Abbau mit z.B. Fe(III) sowie Mn(IV). Weitere Arbeiten belegen, dass weitere Teerinhaltstoffe wie z.B. heterozyklische Kohlenwasserstoffe ebenfalls unter anaeroben wie auch aeroben Bedingungen abbaubar sind (Meyer & Steinhart, 2001; Sagner & Tiehm, 2005).

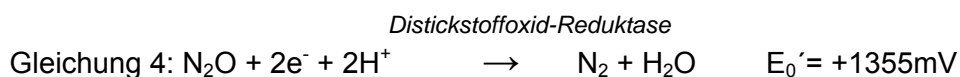
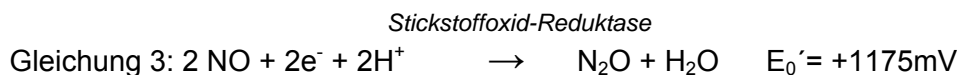
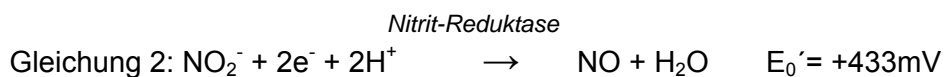
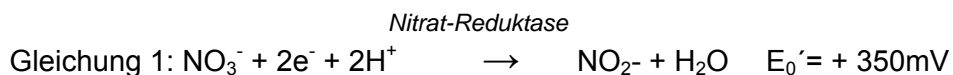
3.1.2 Mikrobiologische Nitratreduktion

Im Rahmen dieses Projektes wurden Laborversuche zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch den elektrokinetischen Transport von Elektronenakzeptoren am Beispiel des Transports des Elektronenakzeptors Nitrat durchgeführt.

Durch dissimilatorische Nitratreduktion (Denitrifikation) sind Mikroorganismen der physiologischen Gruppe der Nitratatmer in der Lage unter anaeroben Bedingungen mit Nitrat als Elektronenakzeptor Energie zu gewinnen.

Die Denitrifikation ist eine Form der Nitratatmung bei der Nitrat zu elementarem Stickstoff reduziert wird. Denitrifikanten nutzen dabei alternativ zu Sauerstoff Nitrat und dessen Reduktionsprodukte als terminale Akzeptoren für die über die Atmungskette angelieferten Reduktionsäquivalente. Aufgrund des relativ hohen Redoxpotenzials (E_0') des Paares NO_3^-/N_2 (0,43 V) stellt die Denitrifikation einen wichtigen Weg der Energiegewinnung dar.

Die einzelnen Schritte der mehrstufigen Reaktion werden durch an der Cytoplasmamembran gebundene oder im Periplasma lokalisierte Enzyme katalysiert. Die Nitrat-Reduktase A ist ein molybdänhaltiges Enzym und membrangebunden. Das Enzym katalysiert die Reduktion von Nitrat (NO_3^-) zu Nitrit (NO_2^-) (Gleichung 1). Das gebildete Nitrit wird durch die ebenfalls membrangebundene Nitrit-Reduktase zu Stickstoffoxid (NO) reduziert (Gleichung 2). Dieses wird durch NO-Reduktase zu Distickstoffoxid (N_2O) (Gleichung 3) und letzteres durch N_2O -Reduktase zu N_2 reduziert (Gleichung 4) (Schlegel, 1992).



Ob es zur Freisetzung von Zwischenprodukten der Denitrifikation (NO_2^- , NO, N_2O) kommt, hängt von den Milieubedingungen ab. Zur Ausscheidung von Nitrit, NO oder N_2O kommt es, wenn Nitrat im Überschuss vorliegt und die Konzentration an H-Donatoren die Umsetzung begrenzt (Schlegel, 1992).

Die Denitrifikanten sind fakultative Anaerobier und verfügen über das komplette Atmungssystem. Das zur Denitrifikation nötige Enzymsystem wird nur bei O_2 -Mangel oder Ausschluss von O_2 induziert. Bei vielen Denitrifikanten erfolgt die Bildung dieses Enzymsystems nur in Gegenwart von Nitrat, bei einigen genügt die Herstellung anaerober Bedingungen. Viele Denitrifikanten wachsen nicht nur mit Nitrat, sondern auch mit Nitrit und N_2O als H-Akzeptoren. Daraus folgt, dass nicht nur Nitrat-Reduktase A, sondern auch die

dissimilatorischen Nitrit-, NO- und N₂O reduzierenden Enzyme mit der Elektronen-Transportkette gekoppelt sind (Schlegel, 1992).

3.1.3 Transportprozesse im Aquifer – Limitation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch beschränkten Massen-Transfer

Eine homogene Schadstoffverteilung, sowie die Bioverfügbarkeit aller abbau-relevanten Komponenten (Mikroorganismen, Elektronenakzeptor, Schadstoffe, Nährstoffe) sind Voraussetzung für einen optimalen mikrobiologischen Schadstoffabbau. Die Schadstoffverteilung sowie die Durchmischung von abbau-relevanten Substanzen werden im Wesentlichen von den vorherrschenden Transportprozessen im Aquifer bestimmt. Diese beinhalten die Advektion oder Konvektion, molekulare Diffusion sowie Dispersion (Kinzelbach & Rausch, 1995).

Durch Advektion werden Schadstoffe und andere gelöste Substanzen mit der Grundwasserströmung bewegt, was zur Ausbildung einer charakteristischen Schadstofffahne in Grundwasserfließrichtung führt. Verunreinigungen können somit eine beträchtliche flächenhafte Ausdehnung erfahren. Der Transport durch Advektion erfolgt ausschließlich in Strömungsrichtung und ist damit stark richtungsabhängig.

Eine Vermischung der Substanzen kann nur durch Diffusion oder Dispersion erfolgen. Durch die richtungsunabhängige molekulare Diffusion gelangen gelöste Moleküle infolge Brown'scher Molekularbewegung von Orten höherer Konzentration zu Orten niedrigerer Konzentration. Die in alle Richtungen wirkende Ausbreitung kann zu einer Vermischung führen. Allerdings steht im Aquifer nur das Porenvolumen des Bodenmaterials für Diffusion zur Verfügung. In der Praxis ist der Anteil an gelösten Stoffen, die durch molekulare Diffusion im Grundwasser transportiert werden, bei Grundwasserströmungen > 0,1 m/d sehr klein. Da an den meisten kontaminierten Standorten die Grundwasserströmung deutlich höher ist (im Rheingraben z.B. ca. 1 m/d), limitiert die Querdispersivität in der Regel die Bioverfügbarkeit mikrobiologisch umsetzbarer Substanzen.

Der Diffusionseffekt wird im Allgemeinen übertroffen durch den Beitrag der korngerüstbedingten Dispersion, die z.B. durch Unterschiede in der Porengröße verursacht wird. Über größere Entfernungen wird die Makrodispersion dominant, die durch makroskopische Inhomogenitäten in der Durchlässigkeit des Aquifers z.B. durch Tonlinsen hervorgerufen wird. Im Gegensatz zur Diffusion ist die Dispersion richtungsabhängig. Sie ist deutlich stärker in Grundwasserfließrichtung (longitudinale Dispersion) als senkrecht dazu (transversale Dispersion). Über die Größe der transversalen Dispersivität ist viel weniger bekannt als über die Längsdispersivitäten. In der Regel ist die transversale Dispersion um einen Faktor 10 bis

20 kleiner als die longitudinale Dispersion. In vertikaler Richtung ist die transversale Dispersion noch geringer.

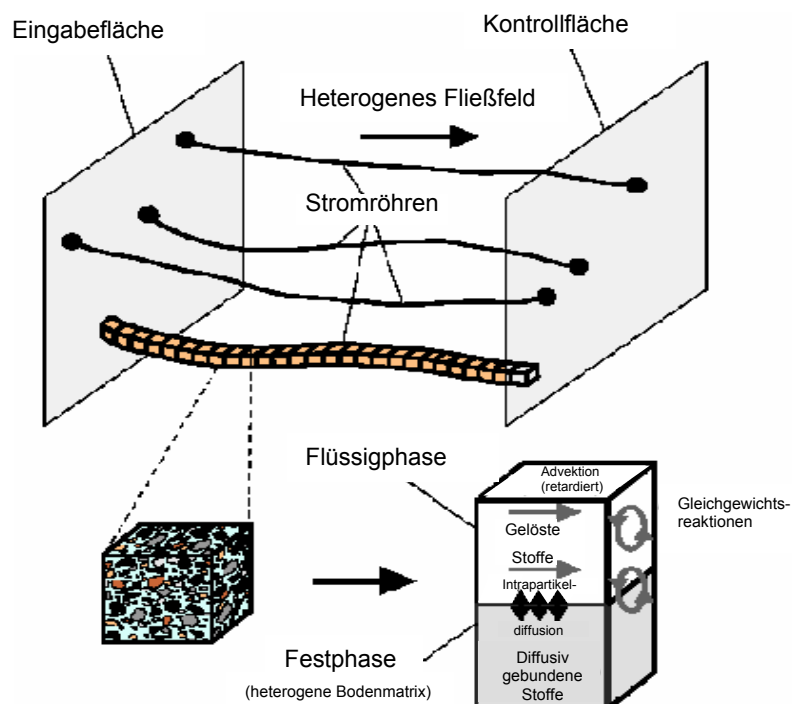


Abb. 3-2: Beschreibung des Transports durch Stromröhren

Verschiedene Modelle wurden entwickelt, um die Ausbreitung von Schadstoffen und anderer Substanzen im Untergrund zu beschreiben (Finkel, 1999). Ein Ansatz, der häufig verwendet wird, ist der Lagrange'sche Ansatz zur Beschreibung des Transports reaktiver Grundwasserinhaltsstoffe in heterogenen porösen Aquiferen. Der Ansatz beruht auf der Lagrange'schen Betrachtungsweise von Transportvorgängen in heterogenen Medien bei zeitunabhängiger Strömung. Dabei wird die Bewegung eines Partikels im Eulerschen Fließfeld betrachtet (Abb. 3-2).

Jeder Teilchenpfad im Aquifer kann als „Stromröhre“ (stream tube) aufgefasst werden. Der Verlauf der Fließwege oder Teilchenpfade hängt z.B. von der Heterogenität des Aquifers in Bezug auf seine hydraulische Durchlässigkeit ab. Eine Interaktion zwischen benachbarten Strömungsröhren ist nur durch transversale Dispersion möglich.

Cirpka et al. (1999) simulierten mit Hilfe eines solchen Stromlinienmodellansatzes den biologischen Abbau in Abhängigkeit der Quervermischung in einem Modellaquifer. Diese Arbeitsgruppe konnte zeigen, dass eine transversale Ausdehnung eines konservativen Tracers kaum erfolgt, da in der Regel sehr geringe transversale Dispersivitäten vorliegen. Nur ein geringfügiger Massentransfer zwischen den einzelnen Stromlinien konnte nachgewiesen werden.

Bei der Modellierung eines reaktiven Transports wurde einem mit Biomasse und Sauerstoff angereicherten Wasser über einen Injektionsbrunnen Substrat zudosiert. Nach 180 Tagen bildete sich eine stark abgegrenzte Substratfahne aus, wobei der Sauerstoff deutlich aus der Fahne ausgeschlossen wurde. Die Biomasse konzentrierte sich auf einen schmalen Streifen entlang der abgrenzenden Strömungslinien (Abb. 3-3). Das Beispiel zeigt deutlich, dass der Austausch von Substrat und Sauerstoff durch transversale Dispersion für einen vollständigen Abbau des Substrats nicht ausreicht - der biologische Abbau wird durch den eingeschränkten Massentransfer stark limitiert. Dieses Phänomen lässt sich auch mit anderen Elektronenakzeptoren wie Nitrat oder Sulfat beobachten.

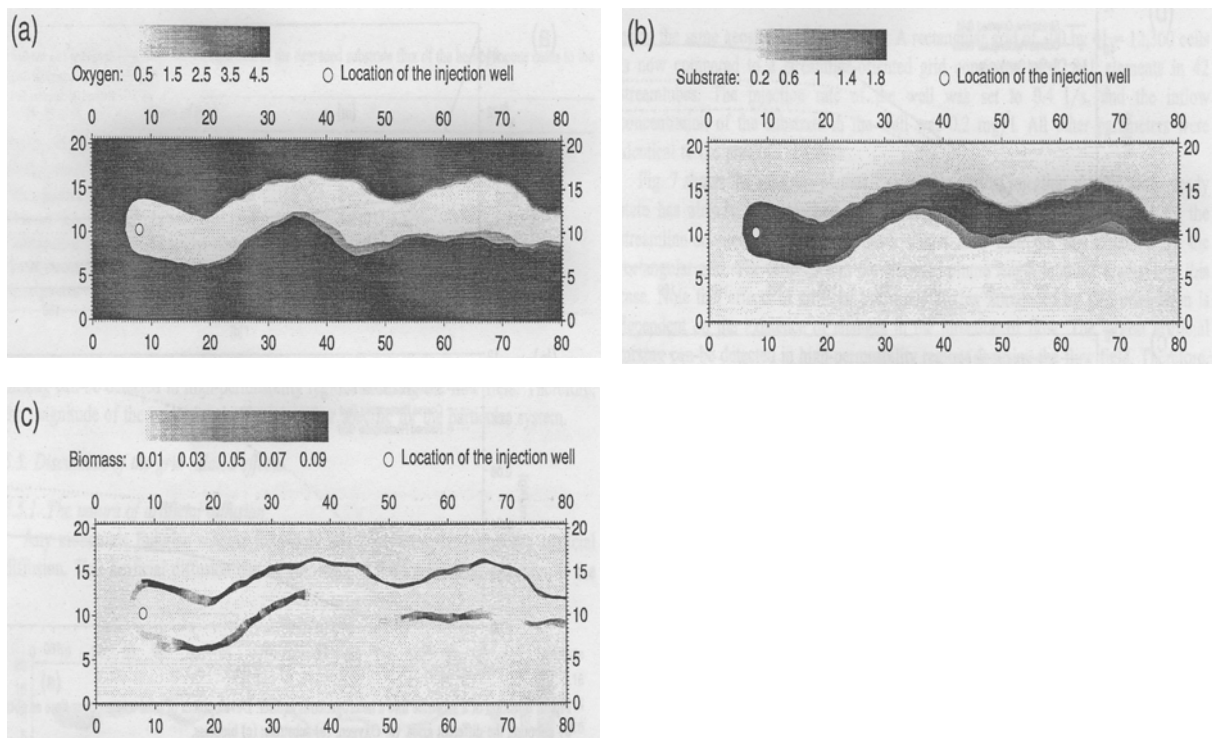


Abb. 3-3: Ausbildung der Konzentrationsverteilung entlang eines Substrat-Pools von (a) Sauerstoff, (b) Substrat, (c) Biomasse in einem heterogenen Aquifer, basierend auf dem Stromlinien-Modell (aus Cirpka et al., 1999)

Modellierungen an einem realen Chlorethen-kontaminierten Standort bezüglich der Konzentrationsverteilungen einzelner Komponenten, wie Mikroorganismen, Sauerstoff und Schadstoffe bestätigen, dass die biologische Reinigungsleistung durch die ungünstige Verteilung der abbau-relevanten Substanzen reduziert wird. Auch hier kann der benötigte Elektronenakzeptor (Sauerstoff) nur außerhalb der Schadstofffahne nachgewiesen werden. Entsprechend reichern sich die aeroben Mikroorganismen nur an den Grenzflächen zwischen Substrat und Elektronenakzeptor an (Schäfer et al., 2007).

Nur an Grenzflächen, wo eine Durchmischung von Nährstoffen und Schadstoffen stattfindet, kann demzufolge ein mikrobiologischer Abbau erfolgen. Dies konnte auch von Nambi et al.

(2003) nachgewiesen werden. Ein Wachstum von abbauaktiven Mikroorganismen erfolgt nur entlang Zonen, in denen Elektronendonator und Schadstoff durchmischt werden.

Auch eine unzureichende Versorgung mit Nährstoffen wie Phosphor und Ammonium führt zu einer verringerten Abbauleistung, da Mikroorganismen diese Substanzen zum Wachstum benötigen. Für ein ideales Wachstum der Mikroorganismen hat sich ein C:N:P -Verhältnis von 250:10:3 für die Sanierungspraxis herausgestellt (Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung, 1991). An vielen Standorten ist dieses Verhältnis nicht gegeben. Es wurde mehrfach gezeigt, dass der mikrobiologische Abbau durch externe Nährstoffzugaben beschleunigt werden konnte (Allen-King et al., 1994, Lewis et al., 1986). Die Limitationen konnten auch in eigenen Vorarbeiten deutlich gezeigt werden (siehe Kap. 3.3).

Bei *on-site*-Verfahren (Mieten-Technik) werden die Nährstoffe durch mechanische Durchmischung gleichmäßig verteilt. Diese Verfahren sind (1.) mit einem hohen Energieeintrag verbunden und stehen (2.) in dieser Form für *in-situ*-Verfahren nicht zur Verfügung. Daher ist die gleichmäßige Verteilung zugesetzter Nährstoffe im Untergrund gerade unter *in-situ*-Bedingungen nach wie vor ein praxisrelevantes Problem.

3.1.4 Elektrokinetische Transportprozesse

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes im Untergrund treten elektrokinetische Effekte auf. Diese Effekte beinhalten die physikalisch-chemischen Phänomene Elektromigration, Elektrophorese und Elektroosmose (Abb. 3-4)

Bei der Elektromigration wandern die im Bodenwasser enthaltenen gelösten Ionen aufgrund des elektrischen Feldes entsprechend ihrer Ladung in Richtung Anode oder Kathode. Die Wanderungsgeschwindigkeit hängt von ihrer Ladung, der elektrischen Feldstärke und der Größe der hydratisierten Ionen ab. Kolloide Teilchen wie Tonpartikel oder Huminstoffmoleküle können im Porenwasser durch Elektrophorese transportiert werden.

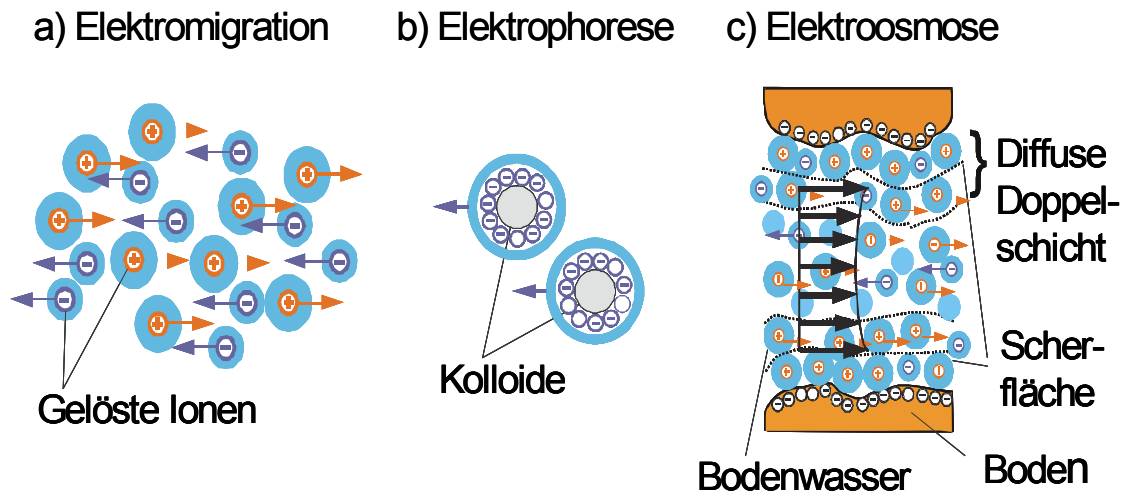


Abb. 3-4: Schematische Darstellung der elektrokinetischen Effekte

Die Elektroosmose beschreibt die Wanderung des Bodenporenwassers. Die Ursache des elektroosmotischen Flusses liegt in den elektrostatischen Eigenschaften der Grenzfläche zwischen Feststoff und Flüssigkeit. An der Grenzfläche bildet sich eine elektrochemische Doppelschicht aus. Eine Flüssigkeit, die an sich elektrisch neutral ist, verliert ihre elektrische Neutralität an einer solchen Oberfläche. Bei Anlegen eines elektrischen Feldes parallel zur Oberfläche wirkt daher eine Kraft auf die Flüssigkeit und es kommt zur Strömung. Mit ihr können auch ungeladene Teilchen wie Schadstoffe oder Mikroorganismen im Untergrund transportiert werden.

3.1.5 Elektrokinetische Verfahren zur Bodensanierung

Schon seit mehr als 70 Jahren werden elektrokinetische Techniken z.B. zur Bodenentwässerung angewendet (Lageman, 2000). Aber erst seit den 1980er Jahren begann man mit elektrokinetischen Untersuchungen zur Abreinigung von toxischen Ionen aus dem Boden. Lagemann, Pool und Seffinga erbrachten 1987 den praktischen Nachweis, dass Schwermetalle durch Elektromigration aus dem Boden entfernt werden können. Entsprechend konzentrierten sich darauf folgende Untersuchungen vorwiegend auf die Entfernung von kationischen (Pb, Cu, Zn, u.a.) und anionischen (Chromate, Arsenate) Schwermetallen. In vielen Untersuchungen wurden dabei Mobilisierungserfolge der Schwermetalle über 90% erzielt (Ottosen et al., 1997; Ottosen et al., 2001; Shapiro & Probst, 1993).

In den Niederlanden wurde als erstes bereits 1989 eine erfolgreiche kommerzielle Elektrosanierung an einem mit Arsen kontaminierten Standort durchgeführt. Das von diesem Zeitpunkt an stark gestiegene Interesse an dieser Technologie beschränkte sich allerdings hauptsächlich auf Schwermetalle. Inzwischen wurden elektrokinetische Verfahren mehrfach im Feldmaßstab eingesetzt (Czurda et al., 2001; Shapiro & Probst, 1993; Ho et al., 1997).

Erst seit den 1990er Jahren richtet sich das Interesse auch auf die Anwendungsmöglichkeiten zur Sanierung von organischen Verunreinigungen. Ziel bei solchen Anwendungen ist meist eine Erwärmung des Bodens durch den so genannten Joule-Effekt. Aufgrund der erhöhten Temperatur werden die organischen Schadstoffe mobil oder flüchtig und können in Kombination mit anderen *in-situ*-Techniken wie z.B. Boden-Luft-Absaugung aus dem Boden entfernt werden. Auch bei Grundwassertemperatur wurde ein Transport organischer Schadstoffe wie z.B. Phenol, Mineralölen oder TCE bereits nachgewiesen (Steger et al., 2001; Carter, 2005) und wird z.B. im Lasagna-Verfahren angewandt, bei dem TCE durch Elektroosmose in Aktivkohlezonen transportiert wird (Ho et al., 1999).

3.1.6 Kombination von Elektrokinetik und Mikrobiologie

Im Bereich der Bodensanierung wurde vereinzelt über eine Stimulation des mikrobiellen Schadstoff-Abbaus durch elektrische Felder berichtet, ohne dass die beobachteten Effekte ursächlich erklärt werden konnten (Lageman & Pool, 2001). In diesem Zusammenhang wurde bereits ein positiver Effekt der elektrokinetischen Effekte postuliert, die zur besseren Verteilung von Nährstoffen im Boden führen (Acar et al., 1996; Elektorowicz & Boeva, 1996).

Bei Anwendung elektrokinetischer Verfahren zur Schwermetallabreinigung wurde festgestellt, dass eine Bodenerwärmung günstige Auswirkungen auf die mikrobiologische Aktivität im Boden hat. Aufgrund dessen wurde ein Verfahren propagiert, bei dem der mikrobiologische Abbau durch Aufheizen des Bodens, d.h. durch Bodenerwärmung und zusätzliche Zugabe von externen Nährstoffen oder Elektronenakzeptoren und –donoren stimuliert wird (Godschalk & Lageman, 2005; Godschalk, 2005).

Die mögliche Kombination der Elektrokinetik mit mikrobiologischen Verfahren wurde von verschiedenen Experten als viel versprechend angesehen. Auch erste orientierende Ergebnisse von Untersuchungen über die elektrokinetische Zufuhr von Nährstoffen und den Einfluss elektrischer Felder auf unterschiedliche Bakterien und deren Transportverhalten liegen vor. Der Transport von Mikroorganismen im elektrischen Feld wurde für Reinkulturen und Mischkulturen (DeFlaun & Condee, 1997; Wick et al., 2004, Wick, 2005) gezeigt. Im neutralen pH-Bereich überwiegen negative Ladungen auf der Oberfläche der Organismen, so dass der Transport in Richtung der Anode erfolgt. Es existieren erste Untersuchungen, die eine hohe Stoffwechselaktivität auch unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes belegen (Jackman et al., 1999; Maini et al., 2000). Der Transport von Nährstoffen wie z.B. Ammonium durch Elektromigration wurde bereits in gut durchlässigen wie auch in bindigen bzw. schlecht durchlässigen Böden nachgewiesen. Die Leitfähigkeit der Böden und die Konzentration der zugesetzten Nährstoffe erwiesen sich dabei als wichtige Einflussgrößen (Acar et al., 1996; Elektorowicz & Boeva, 1996; Thevanayagam & Rishindran, 1998).

Auf die viel versprechenden Möglichkeiten, die sich bei einer Kombination der elektrokinetischen und mikrobiologischen Verfahren ergeben, wurde wiederholt hingewiesen (Rahner et al., 2001). Systematische, interdisziplinäre Untersuchungen unter praxisnahen Bedingungen waren bisher jedoch nicht verfügbar.

3.2 Stand der Nutzung der Technologien

Die Fähigkeit der Mikroorganismen zum Schadstoffabbau an kontaminierten Standorten ist allgemein anerkannt und wird auch bei Grundwasserkontaminationen als Sanierungsstrategie eingesetzt. Natural Attenuation (NA), der natürliche Rückhalt und Abbau von Schadstoffen in Boden und Grundwasser, gilt zunehmend als eine mögliche Handlungsstrategie für kontaminierte Standorte. In der Abwasserreinigung ist der Schadstoffabbau durch Mikroorganismen bereits Stand der Technik.

Der mikrobiologische Abbau aromatischer Kohlenwasserstoffe ist in den letzten zwei Jahrzehnten intensiv untersucht worden. Unter aeroben Bedingungen wurde der Abbau aller BTEX sowie der PAK mit bis zu 5 kondensierten Ringen wiederholt nachgewiesen (z.B. Kästner, 2000; Tiehm et al, 1997). Auch unter anaeroben Bedingungen wurde der Abbau einer Vielzahl aromatischer Kohlenwasserstoffe beobachtet (zusammengefasst in: Tiehm & Schulze, 2003). Der Abbau unter *in-situ*-Bedingungen im Feld wird allerdings in der Regel durch einen Mangel an Nährstoffen und Elektronenakzeptoren (Koenigsberg & Sandefur, 2001) sowie einer geringen Bioverfügbarkeit adsorbierter Schadstoffe (Tiehm & Stieber, 2001) und einen beschränkten Massentransfer limitiert.

In *off-site*-Verfahren und biologischen Kläranlagen stellt die mechanische Durchmischung zur gleichmäßigen Verteilung von Nährstoffen, Schadstoffen und aktiver Biomasse den Stand der Technik dar. Bei diesen Verfahren werden sehr gute Abreinigungsgrade für aliphatische sowie aromatische Kohlenwasserstoffe erreicht. Gelingt es, den Abbau auch unter Feldbedingungen zu verbessern und gezielt zu steuern, so erweitert sich der Anwendungsbereich der kostengünstigeren *in-situ*-Verfahren erheblich.

Elektrische Felder werden bislang zur Sanierung von Schwermetall-kontaminierten Böden und zur thermischen Sanierung flüchtiger organischer Schadstoffe eingesetzt. In diesem Zusammenhang hat sich die Technologie bereits im *on-site*-Feldmaßstab bewährt und wird teilweise, z.B. in den Niederlanden, auch kommerziell angeboten. Die Elektroden können in allen relevanten Tiefen sowohl vertikal als auch horizontal in schwer zugänglichen Arealen (z.B. unter Gebäuden) installiert werden (Haus et al., 2002; Thermal Remediation Services, 2003). Die angewandten Spannungen bzw. Ströme zur Aufrechterhaltung der elektrokinetischen Transportprozesse sind sehr gering, so dass das Verfahren insgesamt kostengünstig ist.

Gezielte Nutzungen der elektrokinetischen Prozesse zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus wurden bisher nicht entwickelt. Es besteht an dieser Stelle ein erhebliches Potential zur Überwindung der limitierenden Faktoren des mikrobiologischen Abbaus. Die gezielte Verteilung abbaurelevanter Substanzen unter *in-situ*-Bedingungen stellt derzeit jedoch immer noch ein ungelöstes verfahrenstechnisches Problem dar.

3.3 Eigene Vorarbeiten

Der mikrobiologische Schadstoffabbau an kontaminierten Standorten, sowie dessen Stimulation ist schon seit vielen Jahren Bestandteil der Forschung am Technologiezentrum Wasser. In diesem Zusammenhang konnte in einem mehrjährigen Forschungsvorhaben zum natürlichen Abbau von BTEX und PAK unter Feldbedingungen eine Limitation des anaeroben mikrobiellen Abbaus durch einen Mangel an Phosphat und insbesondere Stickstoff gezeigt werden (Tab. 3-1). In Grundwasser-Mikrokosmen aus der Abstromfahne konnte z.B. bei Benzol und Naphthalin kein Abbau beobachtet werden, während nach Zugabe von Nährstoffen ein mikrobiologischer Abbau erfolgte.

Tab. 3-1: Nährstofflimitation am Standort „Stürmlinger Sandgrube, KA-Neureut“ unter verschiedenen Bedingungen für den Abbau von BTEX und PAK

+ Abbau erfolgt - kein Abbau	SO ₄ ²⁻ - und Fe(III)-reduzierend		NO ₃ ⁻ -reduzierend	
	Grundwasser	Grundwasser + Nährstoffe	Grundwasser	Grundwasser + Nährstoffe
Benzol	-	+	-	-
Toluol	+	+	+	+
Ethylbenzol	+	+	+	+
Naphthalin	-	+	-	+
Acenaphthen	-	-	-	+

Auch in gezielten Versuchen zur Nährstofflimitation unter aeroben Bedingungen wurde eine Stimulation des Abbaus nach Dosierung der limitierenden Nährstoffe nachgewiesen (Abb. 3-5).

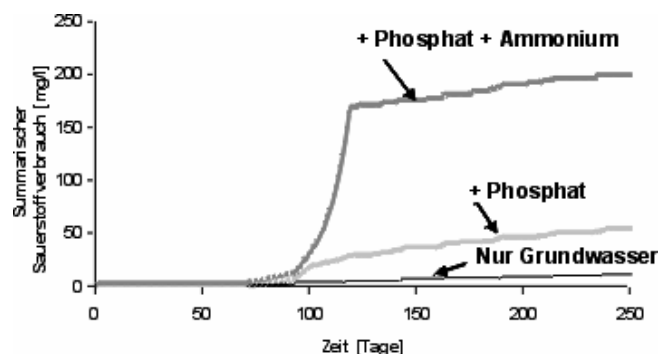
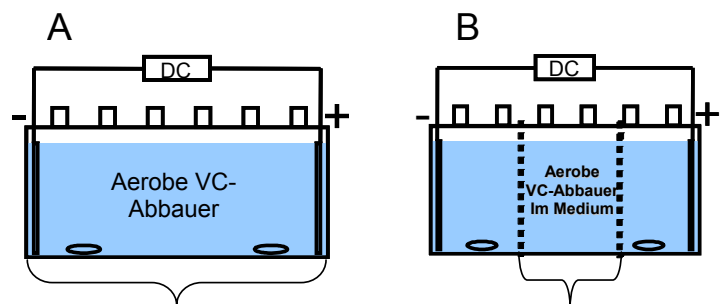


Abb. 3-5: Steigerung des mikrobiellen Abbaus in kontaminiertem Grundwasser vom Standort „Stürmlinger Sandgrube, KA-Neureut“ durch die Dosierung von Phosphat bzw. Phosphat + Ammonium

In einem von der AiF geförderten Projekt zur Entwicklung eines Bio-Elektro-Verfahrens zur *in-situ*-Sanierung von LCKW-Schäden (z.B. Tiehm & Lohner 2009; Tiehm et al. 2009) wurde der stimulierende Einfluss elektrochemischer Prozesse (elektrolytische Bildung von H₂ und O₂) untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass bei Einsatz geringer Stromdichten keine Beeinträchtigung der Gesamtkeimzahl und der Abbau-Aktivität von dechlorierenden Mikroorganismen stattfindet. Eine Reduktion der Keimzahlen konnte erst bei hohen Stromdichten, wie sie in der Praxis nicht notwendig sind, beobachtet werden (Abb. 3-6). Diese Beeinträchtigung erfolgte durch elektrolytisch erzeugte Reaktionsprodukte an den Elektroden. Nach Abtrennen der Elektroden und damit auch der Reaktionsprodukte durch bipolare Membranen konnte gezeigt werden, dass die Mikroorganismen im elektrischen Feld selbst bei hohen Stromdichten uneingeschränkt aktiv waren.



Expositionszeit [h]	Log(GKZ) [%] bei 100 mA	Log(GKZ) [%] bei 350 mA	Log(GKZ) [%] bei 300 mA
0	100	100	100
2	97	62	100
4	90	0	104

Abb. 3-6: Gesamtkeimzahlen unter Einfluss des elektrischen Feldes; A: Einkammersystem, B: mit abgetrennten Elektroden (Tiehm et al. 2009)

Am Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V., das über langjährige Erfahrungen auf dem Gebiet der Elektrochemie verfügt, fanden innerhalb dieses Projektes erste Untersuchungen zur Ausbildung homogener elektrischer Felder in einem Modellaquifer statt. Bei einem mehrere Wochen andauernden Elektrolyse-Versuch mit Grundwasser eines kontaminierten Standortes traten auch elektrokinetische Transportphänomene von Anodenprodukten im Quarzsand Richtung Kathode auf (Abb. 3-7).

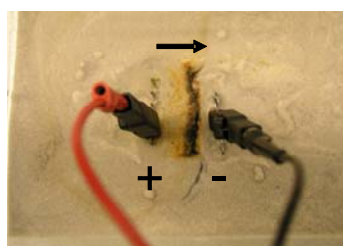


Abb. 3-7: Elektrokinetischer Transport von Anodenprodukten im Modellaquifer

Diese Ergebnisse zeigen, dass der biologische Abbau durch Nährstoffe stimuliert werden kann und bei Einsatz eines elektrischen Feldes elektrokinetische Phänomene genutzt werden können, um einen gezielten Transport von Substanzen zu bewirken. Beeinträchtigungen der Mikroorganismen im elektrischen Feld wurden bei diesen niedrigen Feldstärken bisher nicht beobachtet. Gleichzeitig belegen die Beobachtungen, dass der elektrokinetische Transport bereits bei niedrigen Stromstärken auftritt.

4 Ergebnisbericht

4.1 Material und Methoden

4.1.1 Verwendete Chemikalien

Tab. 4-1 Verwendete Chemikalien

Gruppe	Name	Firma
BTEX	Ethylbenzol, p.a.	Fluka
	Toluol, p.a.	Fluka
Säuren / Laugen	Phosphorsäure, 85%, p.a.	Merck
	Natriumhydroxid, Plätzchen, p.a.	Roth
Salze	Ammoniumchlorid, p.a.	Merck
	Borsäure, p.a.	Merck
	Calciumchlorid Dihydrat, p.a.	Merck
	Cobaltchlorid Hexahydrat, p.a.	Merck
	Dikaliumhydrogenphosphat Trihydrat, p.a.	Merck
	Eisensulfat Heptahydrat, p.a.	Riedel-de-Haen
	Kaliumdihydrogenphosphat, p.a.	Merck
	Kaliumnitrat, p.a.	Merck
	Kupfersulfat Dihydrat, p.a.	Merck
	Magnesiumsulfat Heptahydrat, p.a.	Merck
	Manganchlorid Tetrahydrat, p.a.	Merck
	Natriumchlorid, p.a.	Merck
	Natrium-EDTA, p.a.	Roth
	Natriummolybdat Dihydrat, p.a.	Merck
	Natriumnitrat, p.a.	Merck
Natriumsulfat, p.a.	Merck	
Natriumsulfit, p.a.	Merck	
Nickelchlorid Hexahydrat, p.a.	Fluka	
Penta-Natriumtriphosphat, p.a.	Merck	
Zinksulfat Heptahydrat, p.a.	Merck	

4.1.2 Geräte und Materialien

Tab. 4-2 **Verwendete Geräte und Materialien**

	Firma	Modell	Einsatz
1-L-Flaschen mit zusätzlicher seitlicher GL-18-Öffnung	Schott		Sammelbehälter für Kinetikversuche
2-L-Flaschen mit zusätzlicher seitlicher GL-18-Öffnung	Schott		Kultivierung der Mikroorganismen
Anaerob-Box	Coy	Custom Chamber	Beprobung der Batchansätze mit Denitrifikanten
Anaerob-Indikator	Oxoid		Indikator für Sauerstoff in Anaerobbehältern für Batchansätze mit Denitrifikanten
Anaerogen-Beutel	Oxoid		Sauerstoffzehrung in Anaerobbehältern für Batchansätze mit Denitrifikanten
Anaerob-Topf			Lagerung der Ansätze mit Denitrifikanten
Autoklav (Technoklav)	Fa. Integra Bioscience		Autoklavieren der Mineralmedien
Brutschrank	Fa. Memmert		Inkubation der Mikrotiterplatten (MPN)
Dosierpipette	Eppendorf	Multipette 4280	Anionen-Analytik
Filtrationsapparatur	Sartorius, Göttingen	SM 16249	Druckfiltration
Gaschromatograph	Hewlett Packard	5890 Series II Headspace-sampler 19395A	Toluol-Bestimmung
Gasdichte Glasspritzen (50 mL und 25 mL)	Hamilton		Beprobung des Modellaquifers
Geovlies	Naue GmbH	Secutex® 201 GRK 3 C	Kinetikversuche, Modellaquifer
Glasspritzen (verschiedene Volumina)	Poulsen & Graf GmbH	Fortuna Optima	Probenahme aus Flüssigphase
Gleichstromgeneratoren	Ingenieurbüro Peter Schrems	PGU 100 V	Kinetikversuche
	Heiden	Typ 1134-150	Kinetikversuche
	Heiden	Typ 1145	Kinetikversuche
	Hewlett Packard	6645A	Kinetikversuche
Ionenchromatograph	Metrohm	761 Compact IC 813 Compact Auto-Sampler	Anionen-Analytik
Magnetrührer	IKA	Ikamag Reo	Herstellung von Lösungen
Mikrotiterplatten, 96 wells	Intermed Nunc		MPN
Muffelöfen	Heraeus		Trocknung von Bodenproben
Multi-8-Kanal Pipette	Fa. Matrix	Impact 2 (1250)	MPN
Nitrat-Teststäbchen	Merck	10-500 mg/L Nitrat	Nitratbestimmung
Photometer	Nanocolor		Ammonium- und Phosphatbestimmung
Pipetten	Eppendorf	200 – 1000 µL	Anionen-Analytik
Pumpenschläuche	Abimed	Viton, 3 mm ID	Kinetikversuche, Modellaquifer
Schläuche	Abimed, VWR, Roth	Viton, 3 und 4mm ID	Kinetikversuche
Schlauchpumpe	Gilson	Minipuls 3	Kinetikversuche

Spannungsmessgerät	Fluke	True-RMS	Spannungskontrolle
Spritzenvorsatzfilter	Schleicher & Schuell	FP 30, 0,2 µm	Anionen-Analytik
Titan-Draht gegläht (0,5 mm)	Goodfellow		Anschluss der Elektroden
Universal-Meter	WTW	MultiLine P4	pH-Messung, Sauerstoffmessung, Leitfähigkeitsmessung
Vortex	Janke & Kunkel	Modell VF2	Anionen-Analytik

Tab. 4-3: Chemische Zusammensetzung des DORSILIT® 9S Quarzsandes (Herstellerangaben)

Oxide	Prozent
SiO ₂	89,4
Al ₂ O ₃	4,68
Fe ₂ O ₃	0,05
TiO ₂	0,2
K ₂ O	4,97
Na ₂ O	0,29
CaO	0,03
MgO	0,02

Tab. 4-4: Bodenphysikalische Parameter des DOSILIT® 9S Quarzsandes (Herstellerangaben)

Parameter	Einheit	Wert
Korngrößenverteilung		
> 1 mm	%	1
0,63 - 1,0 mm	%	2
0,5 - 0,63 mm	%	6
0,4 - 0,5 mm	%	16
0,315 - 0,4 mm	%	23
0,2 - 0,315 mm	%	29
0,1 - 0,2 mm	%	19
< 0,1 mm	%	4
Glühverlust bei 550°C	%	0,28
Porosität	%	38
Anfangs-pH	-	5,5
Dichte	g/cm ³	2,65
Hydraulische Leitfähigkeit (nach BEYER/HAZEN)	m/s	7,7 / 8,4 x 10 ⁻⁴

Tab. 4-5: Bodenphysikalische Parameter des Normsandes (DIN EN 196-1)

Parameter	Einheit	Wert
Korngrößenverteilung		
> 1,6 mm	%	7
1,0 - 1,6 mm	%	26
0,5 - 1,0 mm	%	34
0,16 - 0,5 mm	%	20
0,08 - 0,16 mm	%	12
< 0,08 mm	%	1
Dichte	g/cm ³	2,65

4.1.3 Mikrobiologische Verfahren

4.1.3.1 Kulturmedien

Tab. 4-6: Mineralmedium nach Lochhead & Chase (1943) (modifiziert)

Substanz	Menge [g/L]
$K_2HPO_4 \times 3 H_2O$	1,05
KH_2PO_4	0,2
$MgSO_4 \times 7 H_2O$	0,04
$CaCl_2 \times 2 H_2O$	0,02
Spurenelementlösung (Tab. 4-7)	1 mL/L

Tab. 4-7: Spurenelementlösung nach Lochhead & Chase (1943)

Substanz	Menge [g/L]
Na-EDTA	0,5
$ZnSO_4 \times 7 H_2O$	0,01
$FeSO_4 \times 7 H_2O$	0,2
$MnCl_2 \times 4 H_2O$	0,003
H_3BO_3	0,03
$CoCl_2 \times 6 H_2O$	0,02
$CuSO_4 \times 2 H_2O$	0,01
$NiCl_2 \times 6 H_2O$	0,006
$Na_2MoO_4 \times 2 H_2O$	0,003

4.1.3.2 Bestimmung von Denitrifikanten und der Gesamtkeimzahl mittels Most-Probable-Number (MPN)

Der Nachweis von Denitrifikanten sowie die Bestimmung der Gesamtkeimzahlen wurden auf Grundlage eines MPN-Tests durchgeführt. Mit dem MPN-Test (Most Probable Number) lassen sich stoffwechselaktive Mikroorganismen in Grundwasserproben oder Bodeneluat quantifizieren. Von den Proben wird eine dezimale Verdünnungsreihe in Mikrotiterplatten erstellt (Abb. 4-1, links). Nach Inkubation der Ansätze wird die Anzahl der getrübbten, d.h. bewachsenen, Röhrcchen pro Verdünnungsstufe ausgezählt (Abb. 4-1, rechts). Auf Grundlage einer Poisson-Verteilung lässt sich mit Hilfe eines EDV-Programms oder Tabellen die wahrscheinlichste Keimzahl einer Probe ermitteln.

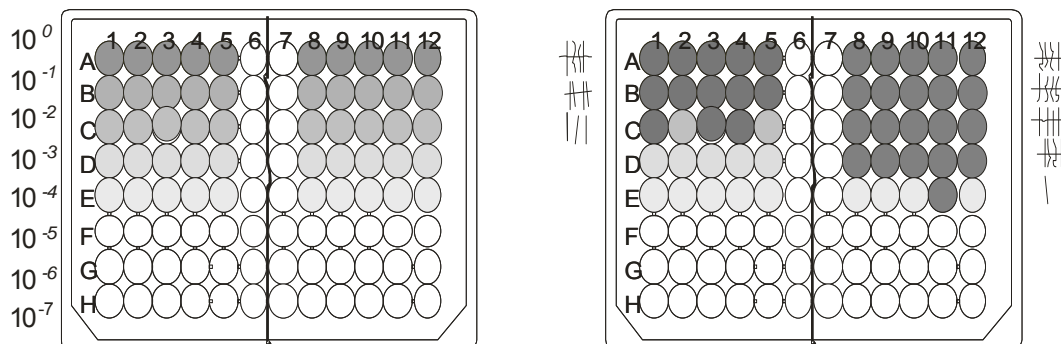


Abb. 4-1: Most Probable Number-Verfahren. Links: dezimale Verdünnungsreihe, rechts: Auszählung der bewachsenen = getrübbten Röhrcchen

Für die Gesamtkeimzahlbestimmung wurde das Gesamtkeimzahlmedium (Tab. 4-8) eingesetzt. Aus der Probe wurde eine dezimale Verdünnungsreihe angesetzt und 7 Tage im Brutschrank bei 20°C inkubiert. Nach Inkubation der Probenansätze wurde anhand der Trübung die Anzahl der positiven Wells pro Verdünnungsstufe festgestellt.

Tab. 4-8: Gesamtkeimzahlmedium für MPN

Substanz	Menge [g/L]
NaCl p.a.	5
Pepton aus Fleisch (trypt. verdaut)	10
Fleischextrakt trocken	10

Für die Bestimmung der Denitrifikanten wurde das in Tab. 4-9 dargestellte Medium verwendet.

Tab. 4-9: Medium für Denitrifikanten

Substanz	Menge [g/L]
Nitratboullion (enthält 1,5 g KNO ₃ /L)	16,5

4.1.4 Physikalisch-chemische Analyseverfahren

4.1.4.1 BTEX-Analytik mittels Gaschromatographie

Die Analytik der BTEX wurde mittels Gaschromatographen (GC) und einem Flammenionisationsdetektor (FID) durchgeführt. Der GC war mit einem Headspace-Probengeber ausgestattet. Die Auftrennung erfolgte über eine Säule von HP („Pona“, Länge: 50 m; Innendurchmesser: 0,2 mm; Filmdicke: 0,5 µm). Es wurden mindestens Doppel- zum Teil auch Dreifachbestimmungen durchgeführt. Dazu wurden je 5 mL unfiltrierter Probe mit einer Glasspritze in ein Headspace-Gläschen überführt und die Gläschen sofort mit einem Aluminiumdeckel mit Teflon-Septum verschlossen. In den Gläschen war ein Tropfen konzentrierter Phosphorsäure zur Konservierung vorgelegt. Die Proben wurden bis zur Messung, die spätestens einen Tag nach der Probennahme erfolgte, im Kühlschrank aufbewahrt. Vor der Bestimmung erfolgte eine Zudosierung von 2 µL einer 1-Chlorhexanlösung mit einer Konzentration von 5,26 µg/µL als interner Standard.

Bei der Bestimmung des Toluolgehalts aus Bodenproben wurden ca. 2 g Boden in ein Headspace-Gläschen überführt, wobei die genaue Einwaage der Bodenprobe dokumentiert wurde. Vor dem Verschließen wurde das Gläschen mit demineralisiertem Wasser auf 5 mL aufgefüllt. Anschließend erfolgte die Bestimmung des Toluols wie oben beschrieben.

4.1.4.2 Ionenchromatographie

Die Bestimmung der Anionen Chlorid, Nitrat und Sulfat wurde mit einem Ionenchromatographen der Firma Metrohm mit chemischer Suppression durchgeführt. Das Gerät

war mit einer Trennsäule (MetrohmA-Supp-5) mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 4 mm ausgestattet. Als Eluent diente eine Pufferlösung aus 3,2 mmol Natriumcarbonat und 1 mmol Natriumhydrogencarbonat mit einem Zusatz von 2% Aceton. Der Regenerent war 0,1 %-ige Schwefelsäure. Die Bestimmungsgrenzen betragen für Nitrit 0,5 mg/L, für Chlorid, Nitrat und Sulfat 1 mg/L.

Zur Probenahme wurde über einen Rotrand-Filter mit einer Porenweite von 0,2 µm etwa 6 mL filtriert und in ein Gläschen gefüllt. Die Proben wurden noch am Tag der Probenahme gemessen oder bis zur Analyse eingefroren.

4.1.4.3 Photometrische Bestimmung von Ammonium und Phosphat

Die Bestimmung von Phosphat und Ammonium erfolgte photometrisch mit einem Photometer der Firma Nanocolor.

4.1.5 Elektrodenmessungen

Für die Messung des pH-Wertes, des Sauerstoffgehaltes und der elektrischen Leitfähigkeit wurde ein Universal-Meter eingesetzt.

4.2 Durchführung der Experimente

4.2.1 Kultivierung und Anreicherung der Mikroorganismen

Die Kultur der denitrifizierenden Mikroorganismen stammt ursprünglich von dem nördlich von Karlsruhe gelegenen Standort „Stürmlinger Sandgrube“. Zunächst wurden die Mikroorganismen aus dem Grundwasser filtriert und in sauerstofffreies autoklaviertes Mineralmedium überführt. Die Kultivierung bzw. das Anreichern der denitrifizierenden Mikroorganismen erfolgte in 2-L-Batchflaschen mit zusätzlicher seitlicher GL-18-Öffnung für die Probenahme (Abb. 4-2 B). Die Schadstoffe (Toluol, Ethylbenzol) sowie der Elektronenakzeptor Nitrat wurden über die seitliche Öffnung zudosiert. Die Ansätze wurden im Dunkeln bei Raumtemperatur in Anaerobtöpfen (Abb. 4-2 C) gelagert. Die Probenahmen und Dosierungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in einer Anaerob-Box (Abb. 4-2 A). Bei jeder Probenahme wurde der mikrobiologische Schadstoffabbau anhand des Nitrat-Verbrauchs sowie der Abnahme der dosierten Schadstoffe überprüft. Des Weiteren wurden der Sauerstoffgehalt und der pH-Wert in den Ansätzen gemessen.

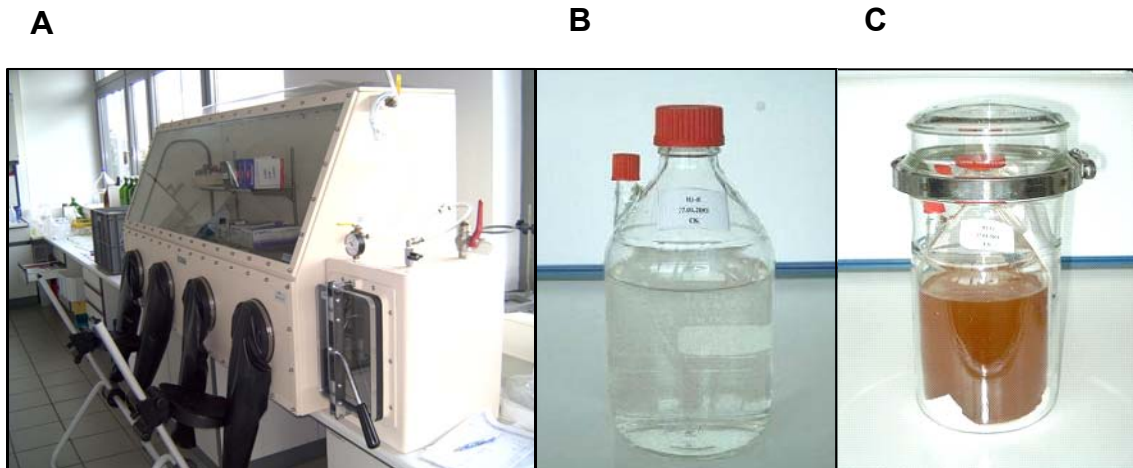


Abb. 4-2: A: Anaerob-Box, B: 2-L Batchflasche, C: Batchflasche im Anaerobtopf

4.2.2 Systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen

Bei diesen Untersuchungen wurden unter definierten Bedingungen die Zusammenhänge zwischen der elektrischen Feldstärke und dem elektromigrativen Transport von Elektronenakzeptoren (Nitrat, Sulfat) und Nährstoffen (Ammonium, Phosphat) untersucht.

Versuchskonzept

Ziel dieser Versuche war die systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat sowie der Nährstoffe Ammonium und Sulfat in Abhängigkeit der elektrischen Feldstärke sowie der Ausgangskonzentration der Ionen. Die Transportversuche wurden in gesättigtem mittelsandigen Boden (Tab. 4-3 und Tab. 4-4) durchgeführt. Der Sand wurde mit demineralisiertem Wasser gesättigt, so dass lediglich die zudosierten Ionen sowie H^+ - und OH^- -Ionen als geladene Spezies im System vorlagen.

Zunächst wurde der Transport der einzelnen Ionenspezies untersucht. Dabei wurden die Ausgangskonzentrationen zwischen 0,1 g/L, 0,5 g/L und 1 g/L variiert, um den Einfluss der Konzentration auf das Transportverhalten zu ermitteln. Zur Untersuchung der Abhängigkeit des elektromigrativen Transports von der angelegten Feldstärke wurden die Versuche bei den Spannungsgradienten von 1 V/cm und 2 V/cm durchgeführt.

Nach den Versuchen mit einzelnen Ionenspezies folgten Transportversuche mit einem Ionengemisch, um mögliche konkurrierende Effekte zwischen den Ionenspezies beim elektromigrativen Transport zu untersuchen.

Im Anschluss an die Versuche zum elektromigrativen Transport in synthetischen Salzlösungen wurden außerdem beispielhaft für Nitrat Transportversuche mit Grundwasser durchgeführt.

Versuchsaufbau

Die Versuche wurden in der in Abb. 4-3 dargestellten Versuchszelle durchgeführt. Die Zelle bestand aus einem Glaszylinder mit einem Durchmesser von 10 cm und einer Länge von 11,5 cm, der waagrecht zwischen zwei Teflonblöcke eingespannt wurde. In den Glaszylinder, dessen Stirnseiten offen waren, wurde Boden (wassergesättigter Sand) eingebaut. In den Teflonblöcken befanden sich die Elektrodenkammern, in die jeweils eine aktive Elektrode (Durchmesser: 10 cm) eingebracht war. Die aktiven Elektroden wurden an einen Gleichstromgenerator angeschlossen. Außerdem wurden zwei passive Elektroden im Abstand von 1,25 cm zu den aktiven Elektroden in den Sand eingebracht. Über die passiven Elektroden wurde die im Sand anliegende Spannung gemessen. Um konstante Spannungen im Sand zu gewährleisten, wurde bei einer Veränderung der Leitfähigkeit des Elektrolyten die Spannung an den aktiven Elektroden entsprechend nachgeregelt. Sowohl die aktiven als auch die passiven Elektroden bestanden aus einem mit Iridium-Mischoxid beschichteten Titannetz.

Die beiden Elektrodenkammern wurden jeweils in einem separaten Kreislauf mit dem Elektrolyten durchströmt. Hierzu wurde jeweils aus dem Kathoden- bzw. Anodensammelbehälter mittels Peristaltikpumpe Elektrolyt in die Kammern gepumpt und im Überlaufsystem zurück in die Sammelbehälter geführt. Durch diese Anordnung entstand kein hydraulischer Druckgradient zwischen den beiden Elektrodenkammern und darüber hinaus wurden die infolge der Elektrodenreaktionen gebildeten Gase (Sauerstoff an der Anode, Wasserstoff an der Kathode) durch die nach oben gerichtete Wasserbewegung entlang der aktiven Elektroden abtransportiert. Über einen seitlichen Anschluss konnte aus den Sammelbehältern während der Experimente Probe genommen werden.

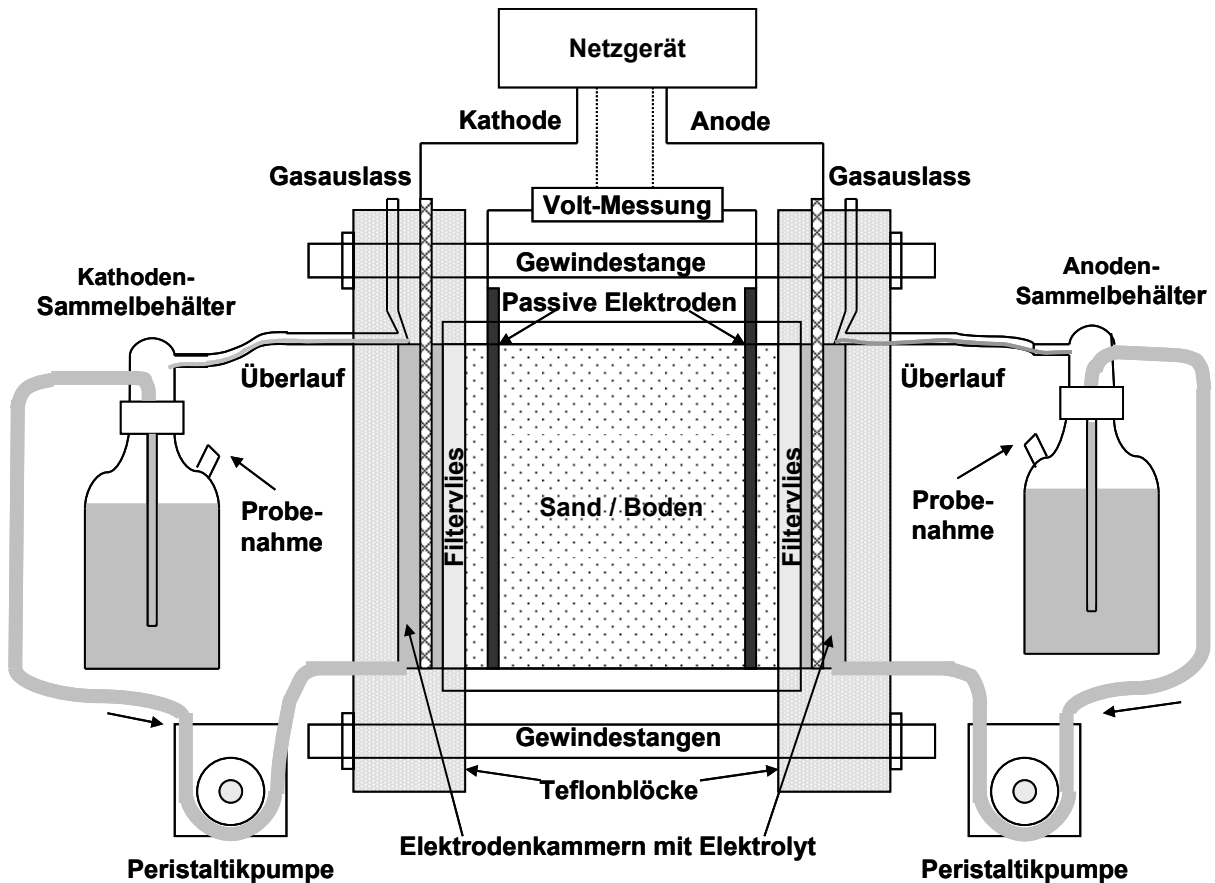


Abb. 4-3: Schematische Darstellung der Versuchszelle

Versuchsdurchführung

Um sicherzustellen, dass kein advektiver Stofftransport infolge eines hydraulischen Gradienten die Transportversuche beeinflusste, wurde die Versuchszelle auf eine verstellbare Platte gestellt, wodurch die Versuchszelle waagrecht austariert werden konnte.

Der Sand wurde vor dem Einbau in die Zelle 5-mal mit demineralisiertem Wasser gewaschen. Anschließend wurde der Sand mit demineralisiertem Wasser gesättigt und in die Zelle eingebaut. Um bei den verschiedenen Versuchen gleiche Durchlässigkeiten zu erhalten, wurde der Sand beim Einbau möglichst gleichmäßig verdichtet. Nach dem Einbauen des Sandes wurden im nächsten Schritt die beiden Sammelbehälter jeweils mit 1 L demineralisiertem Wasser befüllt. Entsprechend ihrer Migrationsrichtung (Ladung der Ionen) wurden die untersuchten Ionenspezies in den Kathodensammelbehälter (Sulfat, Nitrat, Phosphat) bzw. Anodensammelbehälter (Ammonium) als Salze zugegeben und gelöst. Vor Anlegen der Spannung wurden die beiden Elektrodenkammern jeweils für etwa eine Stunde mit dem Elektrolyten durchströmt. Somit war gewährleistet, dass zu Beginn des Versuchs eine gleichmäßige Verteilung in den Sammelbehältern und den Elektrodenkammern vorlag.

Bevor die elektrische Spannung angelegt wurde, wurden die Ausgangskonzentrationen der einzelnen Ionenspezies in den Sammelbehältern bestimmt. Daraufhin wurde die elektrische Spannung angelegt. Dabei wurde die Spannung zwischen den aktiven Elektroden so geregelt, dass sich zwischen den passiven Elektroden die gewünschte Spannung einstellte.

Während der Versuche wurden regelmäßig die Ionenkonzentrationen, die pH-Werte sowie die elektrische Leitfähigkeit in den Sammelbehältern gemessen. Außerdem wurde bei einigen Versuchen der Spannungsgradient innerhalb des Bodenkörpers bestimmt. Hierzu wurde ausgehend von einer Passivelektrode im Abstand von 2,9 cm, 5,8 cm und 8,6 cm über Titandrähte, die von oben in die Sandschüttung eingebracht waren, der Spannungsabfall gemessen.

Nach Abschalten des elektrischen Feldes wurde die Verteilung der Ionen im Sand bestimmt. Hierzu wurde der Sandkörper in 4 gleichgroße Segmente unterteilt und aus jedem Segment eine repräsentative Probe genommen. Die Proben wurden mit vollentsalztem Wasser gewaschen und unter Berücksichtigung der Waschwassermenge die Ionenkonzentration ermittelt. Außerdem wurde der pH-Wert in den einzelnen Bodensegmenten bestimmt.

Versuchsauswertung

Für jeden Versuch wurden die Verläufe der Ionenkonzentrationen, der pH-Werte sowie der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit in den Sammelbehältern beobachtet. Außerdem wurden die Verteilung der Ionen sowie die pH-Werte im Sand nach Versuchsende untersucht.

Zur Quantifizierung des elektromigrativen Transports wurden aus den Konzentrationsverläufen in den Sammelbehältern die (Transport)-Parameter Erstankunft [h], Massentransport [mg/h] und Abstandsgeschwindigkeit [cm/h] ermittelt. Der Massentransport wurde dabei durch die Steigung des linearen Teils des Konzentrationsverlaufs in dem Sammelbehälter, in dessen Richtung die jeweilige Ionenspezies transportiert wurde, beschrieben. Die Erstankunft wurde durch den Schnittpunkt der linearen Regressionsgeraden des linearen Teils des Konzentrationsverlaufs mit der Hintergrundkonzentration in dem Sammelbehälter zu Versuchsbeginn ausgedrückt. Aus der Erstankunft wurde unter Einbeziehung der Länge der Versuchszelle (11,5 cm) die Abstandsgeschwindigkeit berechnet.

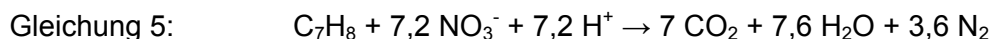
4.2.3 Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System (Batchsystem)

Ziel dieser Versuche war die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus des Modellschadstoffs Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat.

Versuchskonzept

Die Versuche wurden in der in Abb. 4-3 dargestellten Versuchszelle durchgeführt. Die Versuchsdurchführung entsprach im Wesentlichen den Versuchen zur systematischen Untersuchung des elektromigrativen Transports der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe (vgl. Kap. 4.2.2). Es wurde mittelsandiger Boden (Tab. 4-3 und Tab. 4-4) verwendet, der mit Mineralmedium (Tab. 4-6) gesättigt war. Vor der Sättigung des Sandes mit Mineralmedium wurde das Medium mit denitrifizierenden Mikroorganismen inokuliert und eine Toluollösung zugegeben. Durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat zu den im Sand vorliegenden denitrifizierenden Mikroorganismen und dem Schadstoff (Kohlenstoffquelle) Toluol sollte der mikrobiologische Toluolabbau stimuliert werden. Das Versuchsprinzip ist im Ergebnisteil dieses Berichts in Abb. 4-45 in Kap. 4.3.5 schematisch dargestellt.

Nitrat wurde gemäß seiner negativen Ladung in den Kathodensammelbehälter zugegeben. Nach Anlegen des elektrischen Feldes wurde Nitrat elektromigrativ in den Sand zu den Mikroorganismen und dem Toluol transportiert. Nitrat war somit als Elektronenakzeptor für den denitrifizierenden Abbau von Toluol verfügbar. In Gleichung 5 ist der denitrifizierende Abbau von Toluol dargestellt:



Neben dem Versuch mit Mikroorganismen und elektrischem Feld wurden zwei Kontrollversuche durchgeführt. Der erste Kontrollversuch wurde ohne Zugabe von Mikroorganismen mit elektrischem Feld betrieben. Dabei wurde untersucht, ob ausreichend Nitrat elektromigrativ in den Sand transportiert werden konnte. Der zweite Kontrollversuch wurde mit Mikroorganismen jedoch ohne Anlegen eines elektrischen Feldes betrieben. Damit sollte untersucht werden, ob zum einen ein diffusiver Transport von Nitrat in den Sand erfolgt und zum anderen, ob Toluol mit dem Restsauerstoff im Bodenwasser als Elektronenakzeptor mikrobiologisch abgebaut wurde.

Versuchsdurchführung

Beim Einbauen des mit Mikroorganismen und Toluol vermischten Sandes wurde der Sand mit Geovlies in 4 gleich große Segmente unterteilt. Aus jedem Segment wurde beim Einbauen eine repräsentative Probe genommen, aus welcher die Toluol- und Nitratkonzentration sowie die Anzahl der denitrifizierenden Mikroorganismen bestimmt wurden.

Nach dem Aufbau der Versuchszelle wurde das elektrische Feld angelegt. Die Spannung zwischen den passiven Elektroden betrug 10 V bzw. 1 V/cm. Die Spannung an den aktiven Elektroden wurde bei Veränderung der Leitfähigkeit nachgeregelt. Das elektrische Feld wurde 24 Stunden betrieben. Während des Betriebs mit elektrischem Feld wurden regelmäßig die Nitratkonzentrationen, die pH-Werte sowie die elektrische Leitfähigkeit in den Sammelbehältern gemessen. Nach Abschalten des elektrischen Feldes wurde der Versuch weitere 24 Stunden fortgeführt, damit die denitrifizierenden Mikroorganismen Zeit hatten, das in den Sand transportierte Nitrat für den Toluolabbau zu verwenden.

Nach 48 Stunden wurde der Sand ausgebaut. Dabei wurden aus den einzelnen Bodensegmenten repräsentative Proben genommen. Aus den Proben wurden der pH-Wert, die Toluol- und Nitratkonzentration sowie die Anzahl der denitrifizierenden Mikroorganismen bestimmt.

Versuchsauswertung

Zur Auswertung wurde eine Bilanzierung sowohl für Nitrat als auch für Toluol durchgeführt. Die Bilanzierungen des Versuchs zur Stimulation wurden mit den Bilanzierungen der Kontrollversuche verglichen. Außerdem erfolgte ein Vergleich der Keimzahlen der Denitrifikanten zu Versuchsbeginn und nach Versuchsende.

4.2.4 Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im durchströmten System (Modellaquifer)

Bei diesem Versuch wurde die Stimulation des denitrifizierenden Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im durchströmten System untersucht.

Versuchsaufbau

In Abb. 4-4 ist der Versuchsaufbau dargestellt. Der Modellaquifer hatte eine Länge von 114 cm, eine Breite von 40,5 cm und eine Höhe von 40 cm. Die Außenwände bestanden aus 20 mm dicken Polypropylenplatten, die miteinander verschweißt waren. Der Zulauf bestand aus 7 hydraulisch voneinander getrennten Kammern. Die Kammern waren jeweils 35 cm

hoch, 5,2 cm breit und 3,2 cm lang. In die Zulaufkammern waren jeweils 2 Schläuche geführt, wobei über einen der beiden Schläuche die Dosierung in die Kammern erfolgte und der andere Schlauch zur Probenahme aus den Zulaufkammern diente. Die Kammern waren durch eine perforierte Wand sowie durch den Einbau eines Geovlies von dem Bodenkörper abgetrennt.

In den Modellaquifer wurden ca. 200 kg mittelsandiger Boden (Tab. 4-3 und Tab. 4-4) eingebaut und mit Mineralmedium gesättigt. Die Höhe der Sandschüttung betrug ca. 35 cm. Der Modellaquifer wurde mit einem Deckel verschlossen. Der Deckel wurde fest mit dem Modellaquifer verschraubt, und zur Abdichtung wurde zwischen den Deckel und den Modellaquifer ein Dichtungsband angebracht.

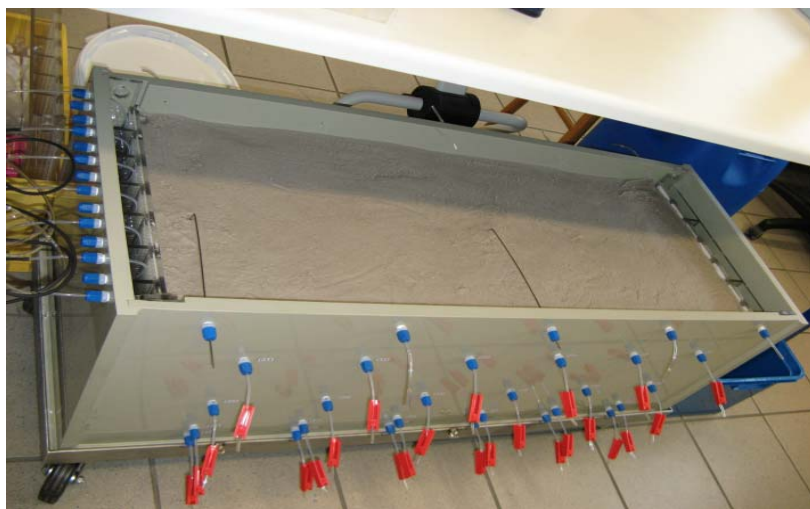


Abb. 4-4: Foto des betriebsbereiten Modellaquifer (ohne Deckel)

Zur dreidimensionalen Probenahme wurden durch Bohrungen an den Längsseiten insgesamt 48 Teflonschläuche in die Sandschüttung eingeführt. Die Lage der Probenahme-schläuche ist in Abb. 4-5 dargestellt.

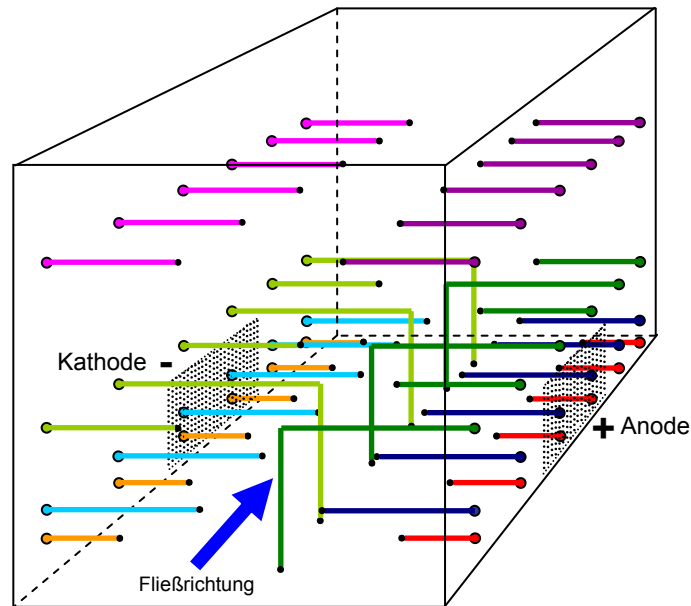


Abb. 4-5: Schematische Darstellung des Modellaquifers mit der Lage der 48 Probenahmeports

Der 5 cm hohe Gasraum über der Sandschüttung wurde regelmäßig mit Stickstoff gespült, um zum einen den Eintritt von Luftsauerstoff zu verringern und zum anderen die potentielle Entwicklung eines Knallgasgemisches durch die elektrolytische Produktion von Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden zu vermeiden.

An den beiden Längsseiten im Abstand von jeweils ca. 1 cm zu den Seitenwänden und zum Boden waren zwei Edelstahl-Streckmetallelektroden installiert. Die Elektroden waren 40 cm lang und 10 cm hoch. Die Elektroden befanden sich somit im unteren Drittel der Sandschüttung und erstreckten sich nicht über die gesamte Höhe des Systems. In Längsrichtung betrachtet waren die Elektroden in der Mitte des Systems platziert. Der Anfang der Elektroden lag bei ca. 30 cm und sie erstreckten sich bis ca. 70 cm Abstand vom Zulauf.

Der Ablauf war wie der Zulauf als Freiwasserzone gestaltet. 3 hydraulisch miteinander verbundene Kammern mündeten in einem Ablaufschlauch, der durch eine Bohrung in der Mitte der Rückwand in ca. 33 cm Höhe geführt war. In den 3 Ablaufkammern war jeweils ein Schlauch zur Probenahme angebracht.

Betrieb des Modellaquifers

In Abb. 4-6 ist ein Verfahrensfließbild des Modellaquifers dargestellt. In die 7 Zulaufkammern wurde kontinuierlich Mineralmedium über eine Schlauchpumpe dosiert, wobei der Durchfluss in jeder Kammer ca. 70 mL/h betrug. Somit ergab sich ein Gesamtdurchfluss von ca. 0,5 L/h

durch den Modellaquifer. Vor der Einleitung in die Zulaufkammern wurde dem Mineralmedium der Sauerstoff entzogen, um einen konkurrierenden aeroben Schadstoffabbau auszuschließen. Nitrat und Toluol wurden in die Zulaufkammern 5 bzw. 3 dosiert. Hierzu wurde das Mineralmedium vor der Einleitung in diese Kammern mit einer Nitrat- bzw. Toluol-Stammlösung vermischt. Die denitrifizierenden Mikroorganismen wurden in die mittlere Zulaufkammer 4 dosiert.

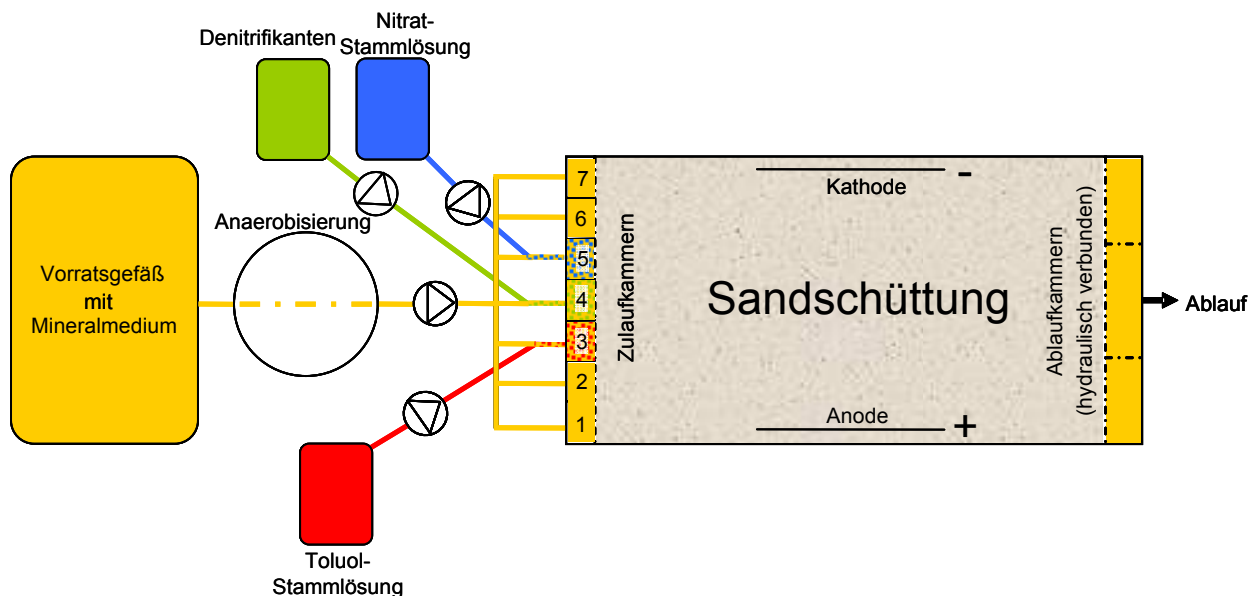


Abb. 4-6: Verfahrensschema des Modellaquifers

Hydraulische Kenndaten

Beim Einbauen in den Modellaquifer wurde der Sand mit Mineralmedium gesättigt. Insgesamt wurden 56 L Mineralmedium zur Sättigung des Sandes benötigt. Nach Abzug des Volumens der Zu- und Ablaufkammern von 8,1 L ergab sich somit ein Porenvolumen in der Sandschüttung von 47,9 L und damit ein Porositätsfaktor $n = 0,35$. Mit dem Porositätsfaktor und Durchflussmessungen wurde eine Abstandsgeschwindigkeit von 25 cm/d berechnet.

Probenahme

Wie in Abb. 4-5 dargestellt ist, waren zur Probenahme insgesamt 48 Teflonschläuche mit einem Innendurchmesser von 2 mm durch die Außenwände in den Modellaquifer eingeführt. In den Schläuchen befand sich etwas Glaswolle, um zu vermeiden, dass bei der Probenahme Sand durch die Schläuche mit ausgetragen wurde. Mit einer gasdichten Spritze konnten über die Probenahmeschläuche Proben aus dem System entnommen werden. Zur Bestimmung des Sauerstoffgehalts wurde Probe über die Probenahmeschläuche aus dem Modellaquifer durch eine gasdichte Messzelle, in welche eine Sauerstoffelektrode

eingbracht war, gepumpt. In nachfolgender Tab. 4-10 sind die untersuchten Substanzen und Parameter sowie das jeweils entnommene Volumen aufgelistet.

Tab. 4-10: Übersicht der untersuchten Parameter

Parameter	Volumenentnahme [mL]	Messmethode
Nitrat/Nitrit	7	Ionenchromatographie
Toluol	5	Gaschromatographie
pH-Wert	5	pH-Elektrode
Denitrifikanten/Gesamtkeimzahl	1	Most Probable Number (MPN)
Sauerstoff	ca. 30	Sauerstoffelektrode

Versuchskonzept

Zu Beginn wurde die Nitratdosierung in die Zulaufkammer 5 gestartet. Zunächst wurde die Nitratverteilung im Modellaquifer ohne Anlegen eines Feldes untersucht, wobei sich eine möglichst schmale Abstromfahne im Bereich der Zulaufkammer 5 ausbilden sollte.

In der nächsten Versuchsphase wurde der Ablenkungsgrad von Nitrat bei verschiedenen Spannungen (0,25 V/cm, 0,125 V/cm und 0,075 V/cm) ermittelt. Gleichzeitig wurde die Veränderung des pH-Wertes im Modellaquifer infolge der Elektrolyse untersucht. Ziel war die Ermittlung der maximal notwendigen Spannung, um das Nitrat so weit abzulenken, dass eine Einmischung in die Zonen mit Toluol und Denitrifikanten erreicht wurde. Voraussetzung für eine erfolgreiche Stimulation des mikrobiologischen Abbaus durch die Bereitstellung von Nitrat war ein neutraler pH-Wert in den Zonen, in denen der Abbau stimuliert werden sollte.

Im Anschluss an die Untersuchungen zur Ablenkung von Nitrat im elektrischen Feld bei verschiedenen Spannungen wurde die Toluoldosierung in die Zulaufkammer 3 gestartet. Ohne Anlegen eines elektrischen Feldes sollten die Abstromfahnen von Nitrat und Toluol parallel zueinander verlaufen, ohne dass es dabei zu einer Überlagerung der beiden Abstromfahnen kam. Danach wurde die im vorherigen Arbeitspaket ermittelte Spannung angelegt, um die Ablenkung der Nitrationen in die Toluol-Abstromfahne zu untersuchen.

Nach den Vorversuchen zur Ermittlung der Randbedingungen zur Stimulation des mikrobiologischen Toluolabbaus wurde als dritte Komponente neben Nitrat und Toluol eine Mischkultur denitrifizierender Mikroorganismen in das System eingebracht. Die Mikroorganismen wurden kontinuierlich in die mittlere Zulaufkammer 4 dosiert. Die Versuche mit Nitrat, Toluol und Mikroorganismen wurden sowohl ohne als auch mit Anlegen eines elektrischen Feldes durchgeführt, um die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus durch den elektrokinetischen Transport von Nitrat zu untersuchen.

4.3 Ergebnisse und Diskussion

4.3.1 Systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen

Der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat sowie der Nährstoffe Ammonium und Phosphat wurde in Abhängigkeit der angelegten Spannung sowie der Ausgangskonzentration der Ionen untersucht. Zunächst wurden die Transportversuche für die einzelnen Ionenspezies durchgeführt. Anschließend wurde der elektromigrative Transport in einem Ionengemisch und in Grundwasser untersucht.

Um sicherzustellen, dass kein advektiver oder diffusiver Ionentransport die Versuche zum elektromigrativen Transport beeinflussten, wurde ein Kontrollversuch mit allen untersuchten Ionen ohne elektrisches Feld durchgeführt. Der Kontrollversuch zeigte, dass sich während der Versuchsdauer von 92 h die eingestellte Ionenkonzentration in den Sammelbehältern nicht änderte. Somit konnten advektive und diffusive Transportprozesse ausgeschlossen werden.

4.3.1.1 Untersuchungen zum elektromigrativen Transport einzelner Ionenspezies

pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Während der Versuche zum elektromigrativen Transport der einzelnen Ionenspezies wurden der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit im Anoden- und Kathodensammelbehälter gemessen. In Abb. 4-7 sind die Verläufe des pH-Wertes und der elektrischen Leitfähigkeit exemplarisch für den Versuch mit 0,5 g/L Sulfat bei einem Spannungsgradienten von 2 V/cm dargestellt.

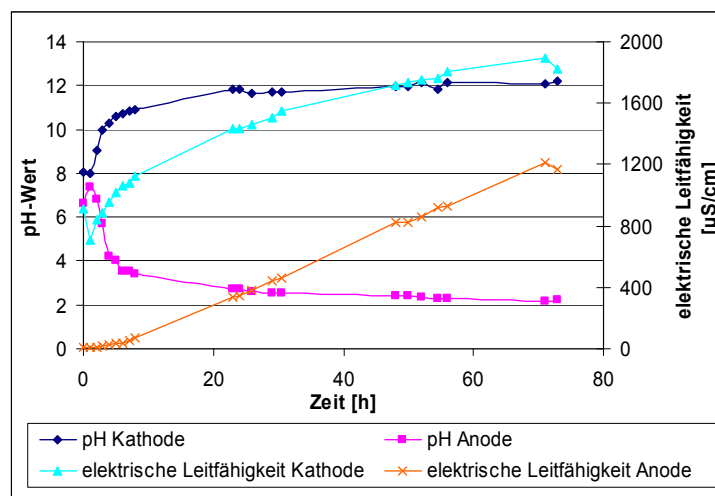
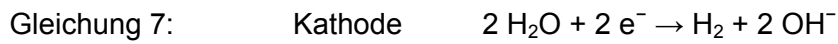
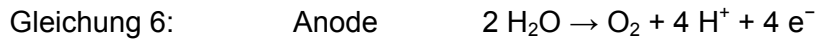


Abb. 4-7: Verlauf der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeit (Versuch mit 0,5 g/L Sulfat bei 2 V/cm)

Im Verlauf der Versuche wurde eine starke Änderung der pH-Werte in den Sammelbehältern beobachtet. Bedingt durch die elektrolytische Produktion von H^+ -Ionen an der Anode (Gleichung 6) bzw. OH^- -Ionen an der Kathode (Gleichung 7) kam es zu einer starken Absenkung des pH-Wertes auf der Anodenseite bzw. einem starken Anstieg auf der Kathodenseite.



Die elektrische Leitfähigkeit im Anodensammelbehälter, der mit demineralisiertem Wasser befüllt war, lag zu Versuchsbeginn bei $< 10 \mu\text{S}/\text{cm}$. In den Kathodensammelbehälter wurde zu Versuchsbeginn 740 mg Na_2SO_4 (entspricht 500 mg SO_4^{2-}) pro Liter demineralisiertem Wasser zugegeben. Hier lag die elektrische Leitfähigkeit bei Versuchsbeginn bei ca. $900 \mu\text{S}/\text{cm}$. In beiden Sammelbehältern stieg die Leitfähigkeit im Versuchsverlauf an. Die Anstiege sind im Wesentlichen auf die elektrolytische Bildung von H^+ - bzw. OH^- -Ionen an den Elektroden zurückzuführen.

Elektromigrativer Ionentransport

Die Ionen wurden zu Versuchsbeginn entsprechend ihrer Ladung in den Kathodensammelbehälter (Sulfat, Nitrat, Phosphat) bzw. in den Anodensammelbehälter (Ammonium) zugegeben. In Abb. 4-8 sind die Durchbruchkurven für die einzelnen Ionenspezies exemplarisch für einen Spannungsgradienten von $2 \text{V}/\text{cm}$ und eine Ausgangskonzentration von $1 \text{g}/\text{L}$ dargestellt. Die Kurven zeigen die Ankunft der Ionen im gegenüberliegenden Sammelbehälter nach Passieren des Sandes. Aus den Durchbruchkurven wurde die Abstandsgeschwindigkeit sowie der Massentransport für die einzelnen Ionenspezies ermittelt (vgl. Kap. 4.2.3).

Für die Transportversuche mit Phosphat wurde zunächst ortho-Phosphat eingesetzt. Allerdings war die Wiederfindungsrate von ortho-Phosphat sehr gering. Vermutlich kam es zu Ausfällungen im Boden bedingt durch die starke pH-Wert-Änderung. Beim Einsatz von Polyphosphat war die Wiederfindungsrate höher.

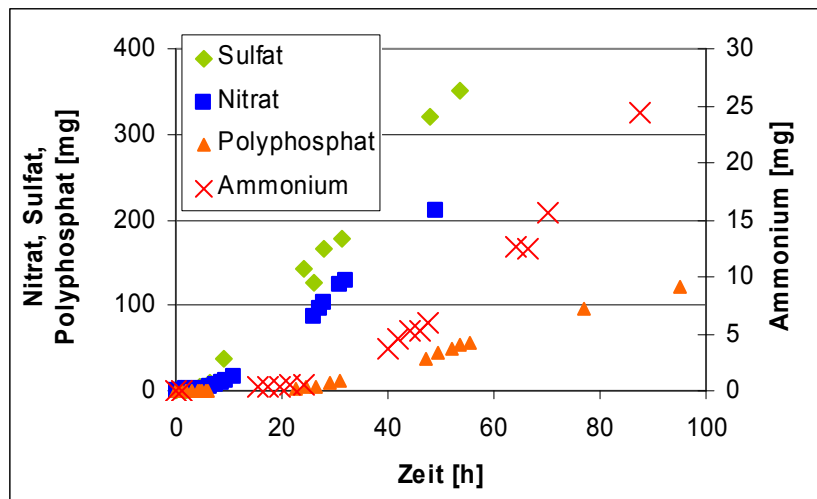


Abb. 4-8: Durchbruchkurven von Sulfat, Nitrat, Polyphosphat und Ammonium bei den Transportversuchen mit einzelnen Ionenspezies (1 g/L, 2 V/cm)

Die Versuche mit einzelnen Ionenspezies zeigten, dass die Transportparameter abhängig von der angelegten Feldstärke waren. Sowohl die Abstandsgeschwindigkeit als auch der spezifische Massentransport waren bei Sulfat am höchsten, gefolgt von Nitrat, Polyphosphat und Ammonium. In Tab. 4-11 sind die Transportparameter für die Versuche mit einzelnen Ionenspezies bei 2 V/cm und 1 V/cm zusammengestellt.

Tab. 4-11: Tabellarische Übersicht der Transportparameter in Abhängigkeit des Spannungsgradienten (Versuche mit einzelnen Ionenspezies)

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Transportparameter vom Spannungsgradienten					
Ionenspezies	Spannungsgradient [V/cm]	Ausgangskonzentration [mg/L]	Abstandsgeschwindigkeit [cm/h]	Massentransport	
				[mg/h]	[mmol/h]
Sulfat	1	100	0,72	0,20	0,002
	2		1,77	0,46	0,005
Nitrat	1	100	0,77	0,15	0,002
	2		1,44	0,34	0,005
Polyphosphat	1	1000	n.u.	n.u.	n.u.
	2		0,48	1,75	0,018
Ammonium	1	500	0,20	0,26	0,014
	2		0,44	0,35	0,019

n.u.: nicht untersucht

Mit einer Versuchsreihe bei einem Spannungsgradienten von 2 V/cm wurde bei Ausgangskonzentrationen von 0,1 g/L, 0,5 g/L und 1 g/L die Abhängigkeit der Transportparameter von der Ausgangskonzentration der einzelnen Ionenspezies untersucht. Hier zeigte sich, dass der Massentransport bei höheren Ausgangskonzentrationen größer war, während die Abstandsgeschwindigkeit der Ionen von der Konzentration unbeeinflusst war (Tab. 4-12).

Tab. 4-12: Tabellarische Übersicht der Transportparameter in Abhängigkeit von der Ausgangskonzentration (Versuche mit einzelnen Ionenspezies)

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Transportparameter von der Ausgangskonzentration					
Ionenspezies	Spannungsgradient [V/cm]	Ausgangskonzentration [mg/L]	Abstandsgeschwindigkeit [cm/h]	Massentransport	
				[mg/h]	[mmol/h]
Sulfat	2	100	1,77	0,46	0,005
		500	1,77	1,92	0,020
		1000	2,18	7,25	0,076
Nitrat	2	100	1,44	0,34	0,005
		500	1,13	1,32	0,021
		1000	1,45	5,14	0,083
Polyphosphat	2	500	n.u.	n.u.	n.u.
		1000	0,48	1,75	0,018
Ammonium	2	500	0,44	0,35	0,019
		1000	0,35	0,42	0,023

n.u.: nicht untersucht

Ionenverteilung im Boden nach Versuchsende

Nach Versuchsende wurde die Ionenverteilung sowie der pH-Wert im Boden bestimmt. Hierzu wurde der Sandkörper in 4 gleich große Segmente unterteilt und aus jedem Segment eine repräsentative Probe entnommen. Die Proben wurden mit vollentsalztem Wasser gewaschen, und unter Berücksichtigung der Waschwassermenge wurden die Ionenkonzentrationen chromatographisch bestimmt. In Abb. 4-9 ist die Sulfatverteilung sowie der pH-Wert im Boden exemplarisch für den Versuch mit 0,5 g/L Sulfat bei 2 V/cm dargestellt.

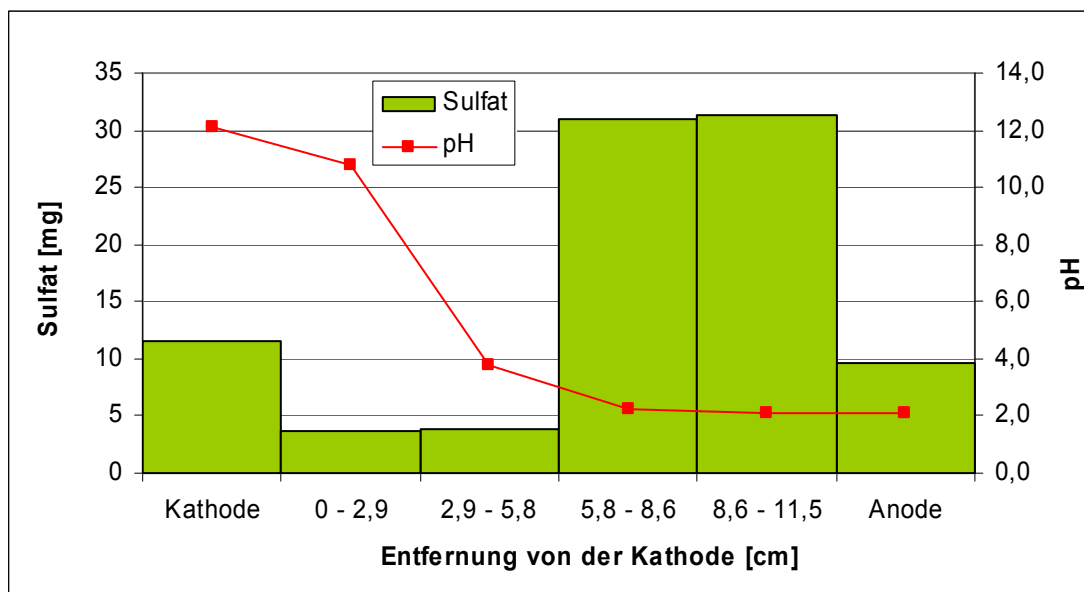
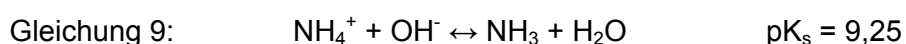
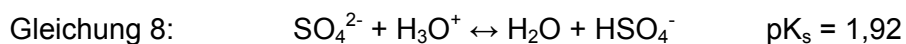


Abb. 4-9: Verteilung von Sulfat und des pH-Werts im Boden nach Versuchsende beim Versuch mit 0,5 g/L bei 2 V/cm

In den Bodensegmenten im Abstand von 0 - 2,9 cm und 2,9 - 5,8 cm zur Kathode wurden die niedrigsten Sulfatgehalte nachgewiesen. Gleichzeitig trat ein steiler pH-Gradient im Bereich dieser Segmente auf. Im Segment in 0 - 2,9 cm Abstand von der Kathode lag der pH-Wert bei ca. 11, während im nächsten Segment ein pH-Wert von ca. 4 vorlag. Im Bereich dieser beiden Segmente kam es zur Ausbildung einer Zone mit pH 7. Dies tritt in dem Bereich auf, wo H⁺- und OH⁻-Ionen, die an den Elektroden entstehen und im elektrischen Feld jeweils zur gegenüberliegenden Elektrode transportiert werden, sich zu Wasser verbinden. Dies hat zur Folge, dass im Bereich der pH 7-Front die Menge an freien Ionen abnimmt. Eine Verringerung der Anzahl freier Ionen bedeutet, dass in diesem Bereich die elektrische Leitfähigkeit abnimmt. Dies wiederum hat Auswirkungen auf den Spannungsgradienten, der infolge der niedrigen elektrischen Leitfähigkeit in diesem Bereich steil verläuft. Da die Transportgeschwindigkeit vom Spannungsgradienten abhängt, kommt es im Bereich der pH 7-Front zu den größten Transportgeschwindigkeiten. Als Folge der höheren Transportgeschwindigkeiten kommt es in diesen Segmenten zu den niedrigsten Sulfatgehalten. Die niedrigen Ionengehalte in der Zone mit pH 7 wurden bei allen Versuchen zum elektromigrativen Ionentransport nachgewiesen.

Neben dem Spannungsgradienten hat auch der Dissoziationsgrad der einzelnen Ionenspezies Auswirkungen auf den Transport und somit auf die Verteilung der Ionen. Der Dissoziationsgrad hängt vom pH-Wert ab und wird durch den pK_s-Wert beschrieben (Gleichung 8 und Gleichung 9). Besonders für die Ionenspezies Sulfat und Ammonium spielt der Dissoziationsgrad in den hier dargestellten Versuchen eine Rolle.



Wie bereits beschrieben wurde, kam es bei den Versuchen aufgrund der ablaufenden Elektrodenreaktionen zu einer starken pH-Wert-Änderung im Boden mit Werten von ca. pH 11 auf der Kathodenseite und ca. pH 2 auf der Anodenseite. Aufgrund der niedrigen pH-Werte im Bereich der Anode lag Sulfat in der nicht vollständig dissoziierten Form des Hydrogensulfats (HSO₄⁻) vor. Die Mobilität der Hydrogensulfationen ist aufgrund der niedrigeren Ionenwertigkeit geringer als die Mobilität von Sulfat, was zur beobachteten Akkumulation von Sulfat im Bereich der Anode beitrug.

Demgegenüber liegt Ammonium im basischen Milieu als Ammoniak (NH₃) vor und wird als ungeladene Verbindung nicht elektromigrativ transportiert. Dies ist vermutlich der Hauptgrund für die beobachteten niedrigen Transportgeschwindigkeiten für Ammonium.

4.3.1.2 Untersuchungen zum elektromigrativen Transport verschiedener Ionenspezies im Ionengemisch

Nach den Untersuchungen zum elektromigrativen Transport der einzelnen Ionenspezies wurde der elektromigrative Transport der Anionen Sulfat, Nitrat und Phosphat sowie des Kations Ammonium im Ionengemisch untersucht. Die Versuche wurden bei einem Spannungsgradienten von 2 V/cm und einer Ausgangskonzentration der untersuchten Ionen von 0,1 g/L, 0,5 g/L sowie 1 g/L durchgeführt. Hierzu wurden die entsprechenden Mengen an Natriumsulfat, Kaliumnitrat und Kaliumphosphat auf der Kathodenseite und Ammoniumchlorid auf der Anodenseite zugegeben.

Elektromigrativer Ionentransport

Für die Versuche im Ionengemisch sind in Abb. 4-10 exemplarisch die Verläufe der Ionengehalte in den Sammelbehältern für den Versuch mit 0,5 g/L und 2 V/cm dargestellt. Die Kurven von Sulfat und Nitrat verlaufen sehr ähnlich. Bei beiden waren ein Rückgang im Kathodensammelbehälter und eine Zunahme auf der Anodenseite zu beobachten. Phosphat und Ammonium wurden nur in den Sammelbehältern, in welche die Ionen transportiert wurden, bestimmt. Sowohl bei Phosphat als auch bei Ammonium wurde ein Anstieg beobachtet.

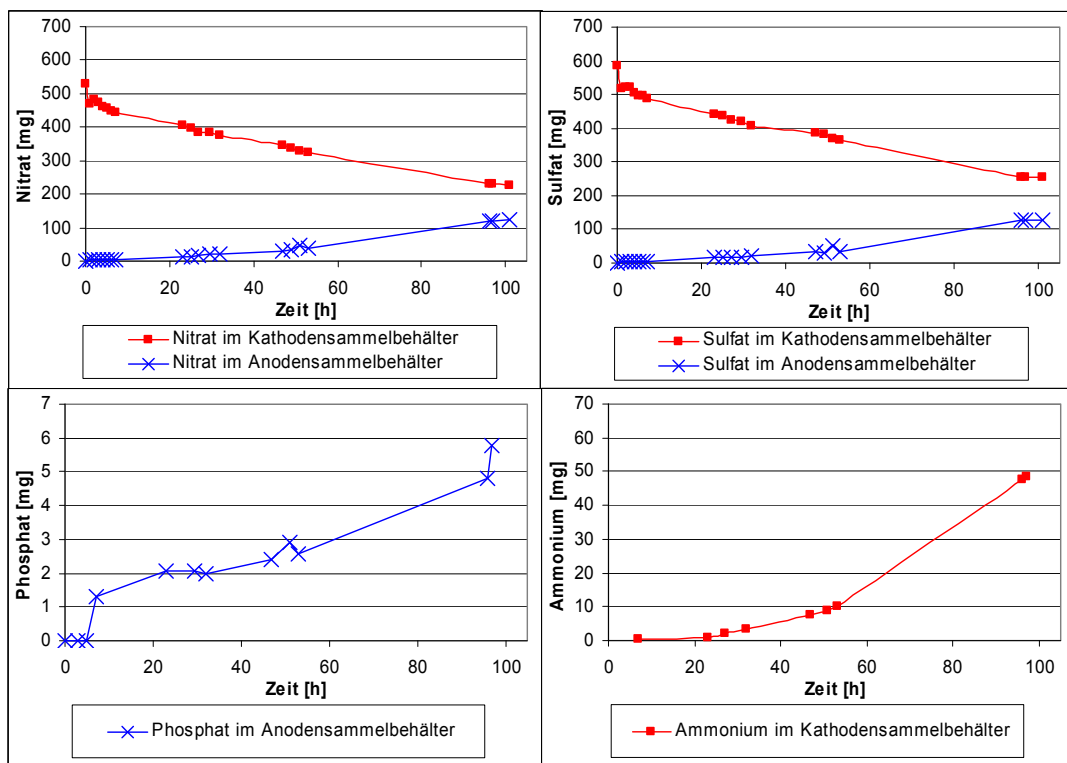


Abb. 4-10: Verlauf der Ionengehalte im Anoden- und/oder Kathodensammelbehälter beim Versuch zum elektromigrativen Transport im Ionengemisch bei einer Ausgangskonzentration von 0,5 g/L und einem Spannungsgradienten von 2 V/cm

Beim Vergleich der Abstandsgeschwindigkeiten zwischen den Versuchen mit einzelnen Ionenspezies und dem Versuch im Ionengemisch fällt auf, dass für die Anionen Sulfat und Nitrat die Abstandsgeschwindigkeit im Ionengemisch niedriger war als beim Versuch mit einzelnen Ionenspezies. Ammonium hingegen wurde im Ionengemisch schneller transportiert. Acar et al. (1997) beschreiben den konkurrierenden Transport zwischen einzelnen Ionenspezies in einem Ionengemisch. Danach kann es zu einer Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit im Ionengemisch kommen, wenn mehrere Ionenspezies mit gleicher Ladung im elektrischen Feld elektrokinetisch transportiert werden. In der Versuchsreihe zum elektromigrativen Transport im Ionengemisch wurden mit Sulfat, Nitrat und Phosphat drei Anionen in den Kathodensammelbehälter zugegeben, die gemäß ihrer Ladung im elektrischen Feld zur Anode wandern. Die Verringerung der Abstandsgeschwindigkeit im Ionengemisch gegenüber den Versuchen mit einzelnen Ionenspezies ist vermutlich auf konkurrierenden Transport zurückzuführen. Ammonium war dagegen das einzige Kation, das auf der Anodenseite zugegeben wurde. Da das System nach elektrischer Neutralität strebt, wurden mehr Ammoniumionen im Ionengemisch transportiert.

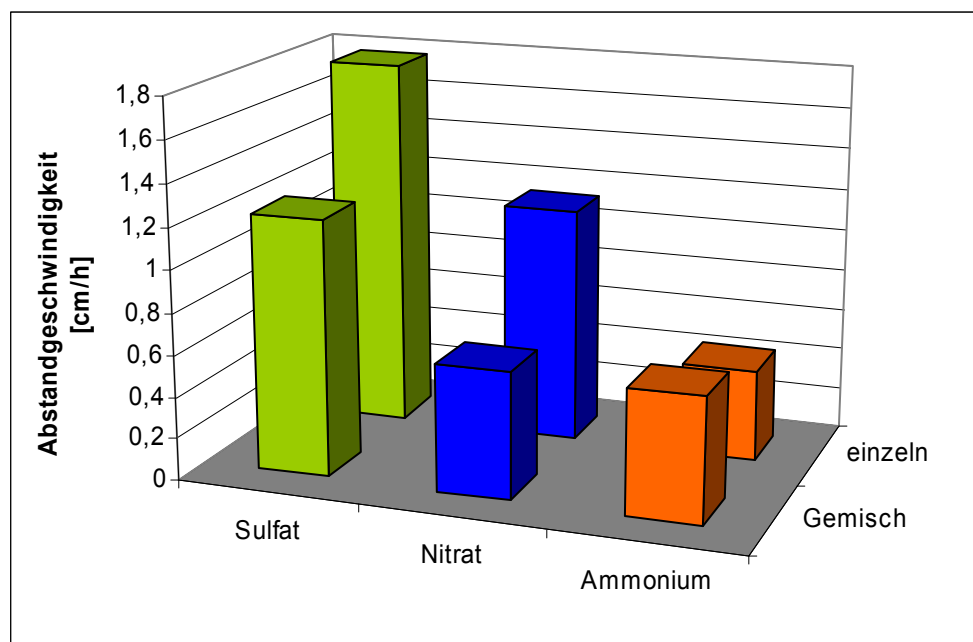


Abb. 4-11: Vergleich der Abstandsgeschwindigkeiten zwischen den Versuchen mit einzelnen Ionenspezies und dem Versuch im Ionengemisch (0,5 g/L, 2 V/cm)

Ionenverteilung im Boden nach Versuchsende

In Abb. 4-12 ist die Ionenverteilung im Boden nach Versuchsende des Versuchs im Ionengemisch bei einer jeweiligen Ausgangskonzentration der untersuchten Ionen von 0,5 g/L und einem Spannungsgradienten von 2 V/cm dargestellt. Zusätzlich sind die pH-Werte, die nach Versuchsende in den einzelnen Bodensegmenten gemessen wurden, sowie der Spannungsgradient, der sich im Boden ausbildete, dargestellt. Wie bereits bei den

Versuchen mit einzelnen Ionenspezies beschrieben wurde (Kap. 4.3.1.1), lagen auch bei den Versuchen im Ionengemisch die niedrigsten Ionengehalte im Bereich der pH 7-Front im mittleren Bereich des Bodenkörpers vor. Hier kam es zur Ausbildung eines steilen Spannungsgradienten, infolgedessen in diesem Bereich die höchsten Transportgeschwindigkeiten auftraten. Bei Betrachtung der Verteilung der Anionen Sulfat, Nitrat und Phosphat ist zu erkennen, dass es im Bodensegment im Abstand von 8,6 bis 11,5 cm zur Kathode bedingt durch die Abflachung des Spannungsgradienten und niedriger pH-Werte zu erhöhten Konzentrationen kam.

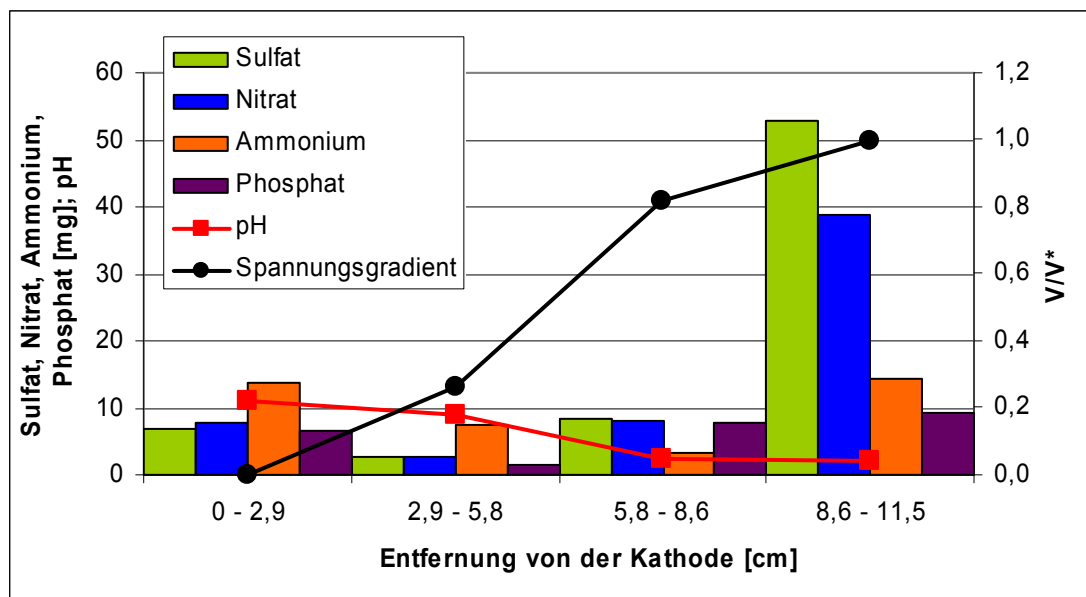


Abb. 4-12: Verteilung der Ionen und des pH-Werts im Boden und Verlauf des Spannungsgradienten nach Versuchsende beim Versuch mit 0,5 g/L bei 2 V/cm im Ionengemisch

4.3.1.3 Untersuchung des elektromigrativen Ionentransports in Grundwasser

Nach den Versuchen zum elektromigrativen Transport der Anionen Sulfat, Nitrat und Phosphat sowie des Kations Ammonium in synthetischen Salzlösungen wurden anschließend die Transportversuche mit Grundwasser durchgeführt. Das Grundwasser für die Versuche stammte vom Standort Karlsruhe Killisfeld. Ergebnisse hydrochemischer Analysen des Grundwassers sind in Tab. 4-13 dargestellt. Nitrat konnte im Grundwasser nicht nachgewiesen werden, weshalb vor Versuchsbeginn 740 mg Kaliumnitrat (entspricht 500 mg/L Nitrat) in den Kathodensammelbehälter zugegeben wurden. Nitrat war demnach die dominierende Ionenspezies. Phosphat wurde nicht untersucht, da sich in den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen zeigte, dass es zu Ausfällungen von Phosphatverbindungen aufgrund der pH-Wert-Verschiebungen im System kam. Die Versuche zum elektromigrativen Ionentransport mit Grundwasser wurden mit Spannungsgradienten von 1 V/cm und 2 V/cm durchgeführt.

Tab. 4-13: Hydrochemische Analysendaten des Grundwassers vom Standort Karlsruhe Killisfeld

Parameter	Ergebnis	Einheit
Elektr. Leitfähigkeit bei 20C°	111	µS/cm
Elektr. Leitfähigkeit bei 25C°	124	µS/cm
Sauerstoff	5,7	mg/L
pH-Wert bei Fassungstemperatur	7,08	-
pH-Wert nach Calcitsättig. bei Fassungstemperatur (13°)	6,87	-
Säurekapazität bis pH = 4,3	9,96	mmol/L
Basekapazität bis pH = 8,2	2,08	mmol/L
Härte (Summe Ca- und Mg-Ionen)	5,18	mmol/L
Härte	29,0	°dH
Sättigungsindex	0,35	-
Calcitabscheidekapazität	76	mg/L
Calcium	168	mg/L
Magnesium	24,1	mg/L
Natrium	41,6	mg/L
Kalium	20,2	mg/L
Ammonium	8,9	mg/L
Eisen	3,88	mg/L
Mangan	0,698	mg/L
Chlorid	83,5	mg/L
Nitrat	<BG	mg/L
Nitrit	<BG	mg/L
Sulfat	71,0	mg/L
Phosphat	0,38	mg/L
Silicium	5,3	mg/L
TOC	6,7	mg/L

pH-Wert und elektrische Leitfähigkeit

Während der Versuche zum elektromigrativen Transport wurden die elektrische Leitfähigkeit und der pH-Wert in den Sammelbehältern gemessen. In Abb. 4-13 sind die Werte für den Grundwasserversuch bei 2 V/cm dargestellt. Exemplarisch für die Versuche mit synthetischen Salzlösungen sind in Abb. 4-13 zusätzlich die Kurven der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten des Versuchs mit 0,5 g/L Nitrat bei 2 V/cm abgebildet. Bei den pH-Werten fällt auf, dass bei den Versuchen mit Grundwasser die Änderung der pH-Werte im Vergleich zu dem Versuch mit synthetischer Salzlösung deutlich langsamer verlief. Die langsamere Veränderung des pH-Wertes beim Grundwasserversuch ist auf die höhere Pufferkapazität des Grundwassers gegenüber der synthetischen Salzlösung zurückzuführen. Die elektrische Leitfähigkeit im Grundwasser war zu Versuchsbeginn höher als in der synthetischen Lösung. Zunächst verliefen die Werte im Anoden- und Kathodensammelbehälter beim Grundwasserversuch gegenläufig. Zu Versuchsende lagen die Werte in einem ähnlichen Bereich.

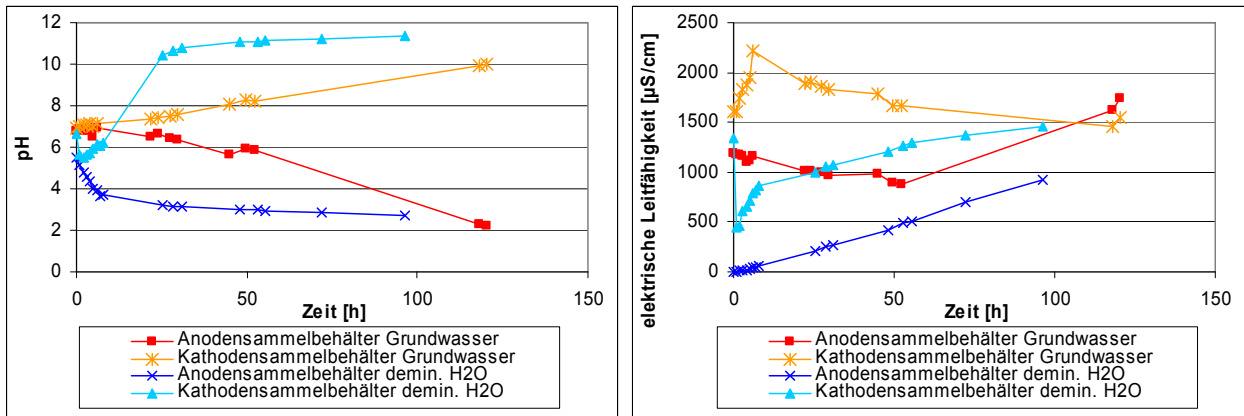


Abb. 4-13: Verlauf der pH-Werte und der elektrischen Leitfähigkeiten bei den Versuchen zum elektromigrativen Transport mit Grundwasser (nach Zugabe von 0,5 g/L Nitrat, bei 2 V/cm) und mit synthetischer Salzlösung (0,5 g/L Nitrat, bei 2 V/cm)

Elektromigrativer Ionentransport

In Abb. 4-14 sind die während des Grundwasserversuchs bei 1 V/cm im Anodensammelbehälter gemessenen Nitrat-, Sulfat-, Ammonium- und Chloridgehalte dargestellt. Zu Versuchsbeginn ist ein steiler Anstieg der Anionengehalte zu beobachten. Im weiteren Verlauf flachen die Kurven ab. Der Ammoniumgehalt ging aufgrund des Abtransports der Ammoniumionen in Richtung Kathode zurück.

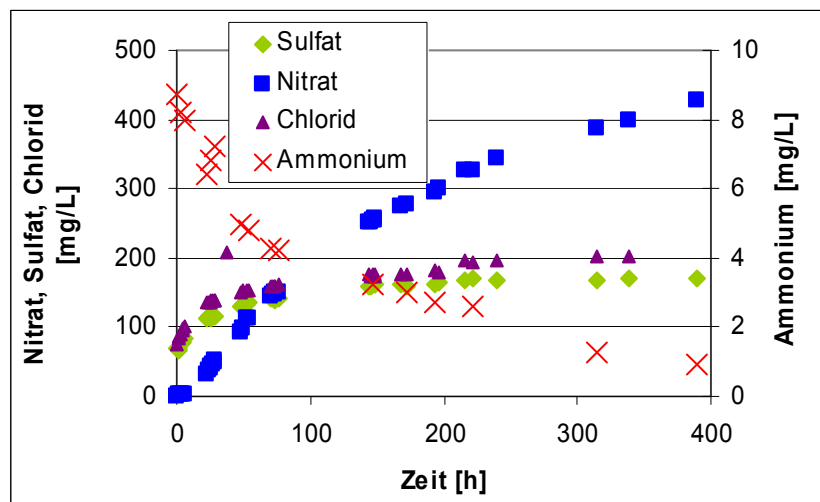


Abb. 4-14: Verlauf der Sulfat-, Nitrat-, Chlorid- und Ammoniumgehalte im Anodensammelbehälter beim Versuch zum elektromigrativen Ionentransport mit Grundwasser bei 1 V/cm

Die ermittelten Transportparameter für die dominierende Ionenspezies Nitrat aus den Grundwasserversuchen sind in Tab. 4-14 zusammengestellt. In der Tabelle sind zusätzlich die Transportparameter von Nitrat der Versuche mit einzelnen Ionenspezies und im Ionengemisch in synthetischen Salzlösungen dargestellt. Beim Vergleich der Abstands-

geschwindigkeiten von Nitrat zwischen dem Grundwasserversuch und den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen fällt auf, dass Nitrat bei gleichem Spannungsgradienten im Grundwasser schneller transportiert wurde.

Tab. 4-14: Vergleich der Transportparameter für Nitrat aus den Grundwasserversuchen und den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen

Versuchsbedingungen	Abstandsgeschwindigkeit [cm/h]	Massentransport [mg/h]
Grundwasser, 2 V/cm, 0,5 g/L Nitrat	1,64	1,62
Grundwasser, 1 V/cm, 0,5 g/L Nitrat	0,86	1,04
Demineralisiertes Wasser, 2 V/cm, 0,5 g/L Nitrat, Versuch mit einzelner Ionenspezies	1,13	1,32
Demineralisiertes Wasser, 2 V/cm, 0,5 g/L Versuch im Ionengemisch	0,61	1,47

Ionenverteilung im Boden nach Versuchsende

Nach Versuchsende wurden die Ionenverteilung und der pH-Wert im Boden bestimmt. Hierzu wurde der Bodenkörper wie bei den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen nach Versuchsende in 4 gleich große Segmente unterteilt und die Ionenkonzentrationen und die pH-Werte in den einzelnen Segmenten gemessen. Die Verteilung ist in Abb. 4-15 dargestellt. Zusätzlich ist der Spannungsgradient, der im Boden zu Versuchsende gemessen wurde, abgebildet. Wie bereits bei den Versuchen mit synthetischen Salzlösungen beobachtet, lagen im Bereich der pH 7-Front etwa in der Mitte des Bodenkörpers die niedrigsten Ionengehalte vor. In diesem Bereich bildete sich ein steiler Spannungsgradient aus, infolgedessen die höchsten Transportgeschwindigkeiten auftraten.

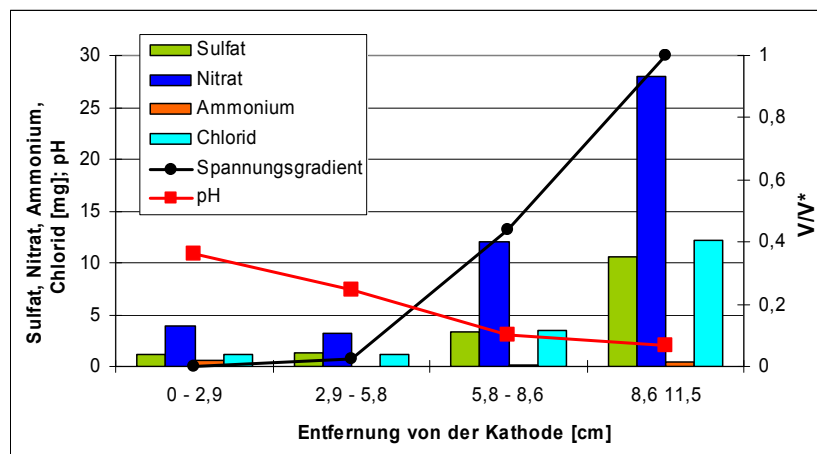


Abb. 4-15: Verteilung der Ionen und des pH-Werts im Boden und Verlauf des Spannungsgradienten nach Versuchsende beim Versuch mit Grundwasser bei 1 V/cm

4.3.1.4 Zusammenfassung der Untersuchungen zum elektromigrativen Transport von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen

Ziel der Versuche war es, das elektromigrative Transportverhalten der Elektronenakzeptoren Sulfat und Nitrat sowie der Nährstoffe Ammonium und Phosphat zu charakterisieren. Hierzu wurden unter standardisierten Bedingungen die Transportparameter Abstandsgeschwindigkeit und Massentransport für die einzelnen Ionen bestimmt. Zunächst wurden für die einzelnen Ionenspezies die Transportparameter in Abhängigkeit des Spannungsgradienten sowie der Ausgangskonzentration der Ionen untersucht. Anschließend folgten Untersuchungen zum Transportverhalten im Ionengemisch. Abschließend wurde der elektromigrative Transport in Grundwasser untersucht.

In nachfolgender Auflistung sind die Hauptaussagen aus den einzelnen Versuchsreihen zusammengefasst:

1. Der Massentransport der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe ist abhängig von der angelegten Spannung. Je höher die Spannung ist, desto höher ist der Massentransport.
2. Die Abstandsgeschwindigkeit ist ebenfalls abhängig von der angelegten Spannung. Höhere Spannungen führen zu einer Erhöhung der Abstandsgeschwindigkeit.
3. Der Massentransport ist abhängig von der Ausgangskonzentration der untersuchten Substanzen. Bei höheren Ausgangskonzentrationen werden mehr Elektronenakzeptoren bzw. Nährstoffe pro Zeit im elektrischen Feld transportiert.
4. Im Ionengemisch konkurrieren Ionen mit gleicher Ladung. Durch diese Konkurrenz verringert sich die Abstandsgeschwindigkeit der einzelnen Ionenspezies.
5. Die pH-Wert-Verschiebung aufgrund der elektrolytisch gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen war beim Versuch mit Grundwasser aufgrund der höheren Pufferkapazität geringer als beim Versuch mit synthetischen Salzlösungen.

Insgesamt konnte der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren Sulfat und Nitrat sowie der Nährstoffe Ammonium und Phosphat gezeigt und das Transportverhalten der untersuchten Ionenspezies im elektrischen Feld charakterisiert werden.

4.3.2 Abgrenzung des biologischen Abbaus von abiotischen, elektrochemischen Prozessen

Bei hohen Energieeinträgen können auch elektrochemische Reaktionen von Schadstoffen auftreten, die möglicherweise zu toxischen Reaktionsprodukten führen. In diesem Arbeitspaket sollte beurteilt werden, unter welchen Randbedingungen eine abiotische Umwandlung auftreten kann, um den elektrokinetisch stimulierten Schadstoffabbau davon deutlich abzugrenzen. Die Versuche erfolgten in einer 0,1M Natriumsulfat-Lösung, welcher der Schadstoff zugesetzt wurde. Es wurde die Konzentration des Schadstoffs über die Behandlungsdauer mit Hilfe der UV-Spektroskopie gemessen. Es wurden drei verschiedene Elektrodenmaterialien ausgewählt: Platin (als Referenzmaterial) sowie hoch und niedrig bordotierte Diamantelektroden (BDD) vom Fraunhofer-Institut in Braunschweig. Die Materialien wurden als rotierende Scheibenelektroden eingesetzt, um unter definierten Strömungsbedingungen zu arbeiten und somit die Materialien besser vergleichen zu können. Als Modellschadstoff diente Naphthalin-1,5-disulfonsäure, da sie gut wasserlöslich und nicht leichtflüchtig ist. Diese beiden Eigenschaften ermöglichten es, die den Schadstoff enthaltende wässrige Lösung mit Stickstoff zu begasen, um den vorhandenen Sauerstoff zu entfernen.

An der Platin-Elektrode wurden die Protonen der Naphthalin-1,5-disulfonsäure im Potentialbereich zwischen (- 0,4) V und (-0,8) V gegen Ag/AgCl ges. KCl unter stofftransport-kontrollierten Bedingungen reduziert. Im Potentialbereich zwischen 0 V - 0,5 V wird Platin-oxid zu Platin umgesetzt (Abb. 4-16). Bei neutralem pH-Wert (Abb. 4-17) verschwinden die stofftransport-limitierten Grenzströme.

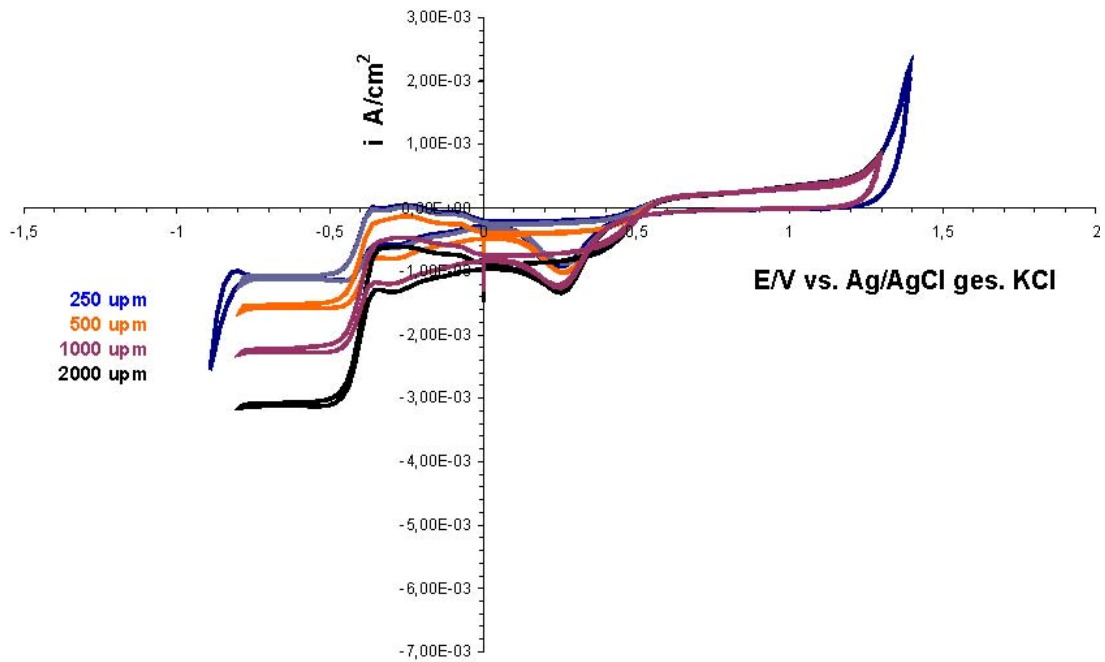


Abb. 4-16: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an Pt in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N_2); $v_{\text{rot.}}$: 250, 500, 1000, 2000 min^{-1} ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{-1} , $\text{pH}=3,5$

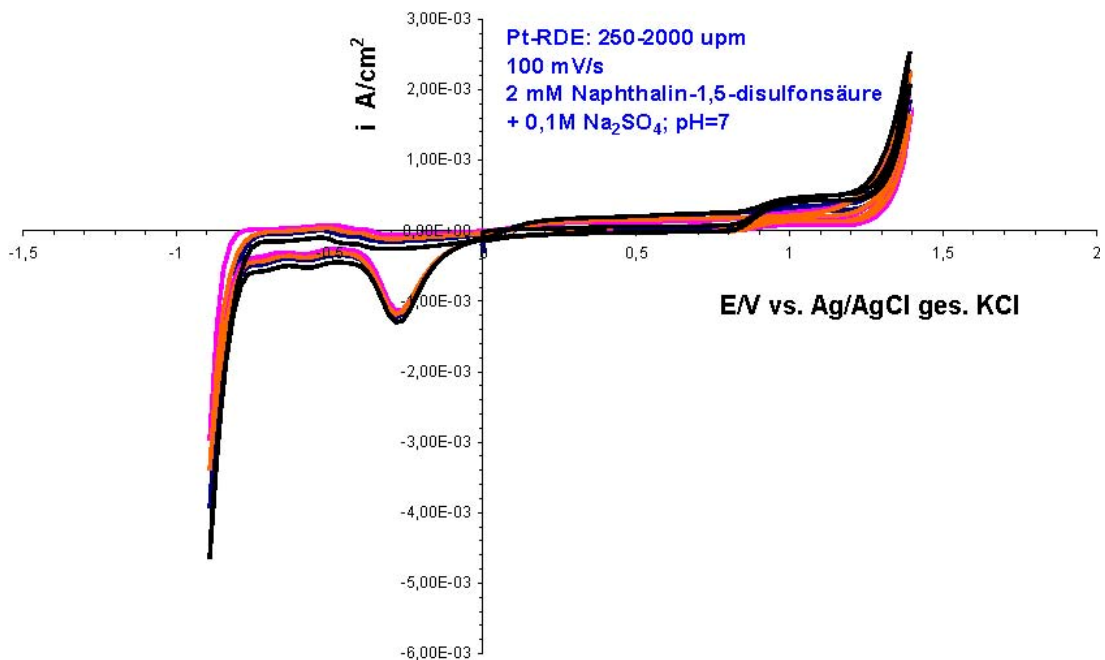


Abb. 4-17: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an Pt in 0,1 M Na_2SO_4 + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N_2); $v_{\text{rot.}}$: 250, 500, 1000, 2000 min^{-1} ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 100 mV s^{-1} , $\text{pH}=7$

An den BDD-Elektroden wurde keine Naphthalin-1,5-disulfonsäure elektrochemisch direkt umgesetzt. Aus den cyclovoltammetrischen Untersuchungen an hoch und niedrig bordotierten CVD-Diamantelektroden (Abb. 4-18 bis Abb. 4-20) können neben den kapazitiven Ladeströmen der Doppelschichtkapazitäten nur die anodischen und kathodischen Elektrodenreaktionen im Bereich der Wasserzersetzung zugeordnet werden.

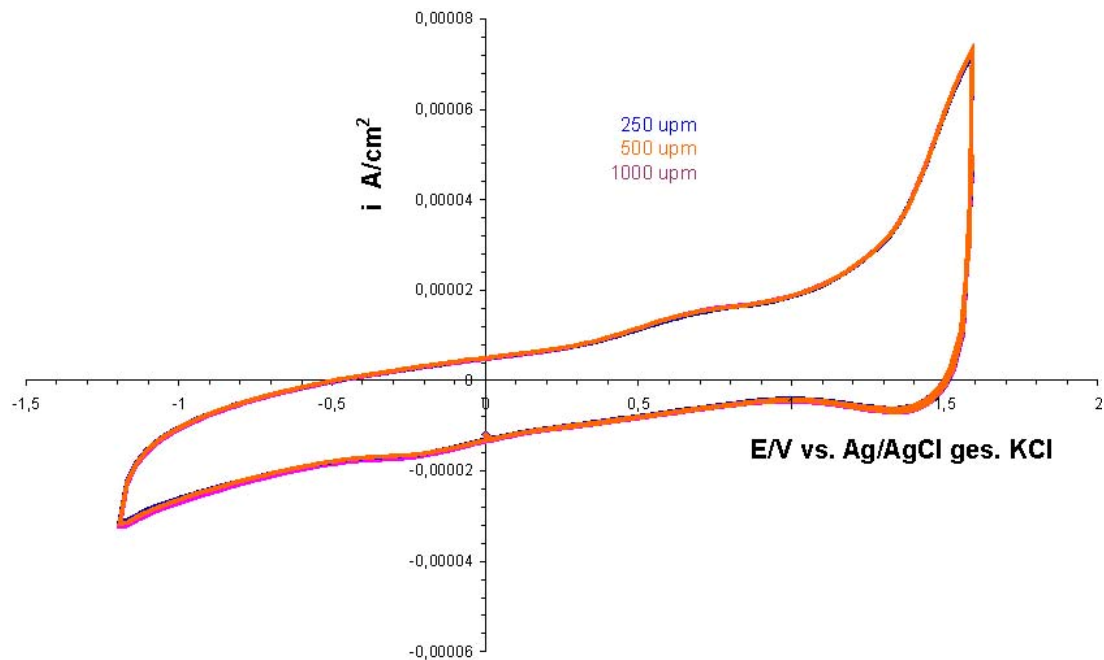


Abb. 4-18: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (2000 ppm Bor) in 0,1 M Na_2SO_4 + 1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N_2); v_{rot} : 250, 500, 1000 min^{-1} ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s^{-1} ; pH=3,5

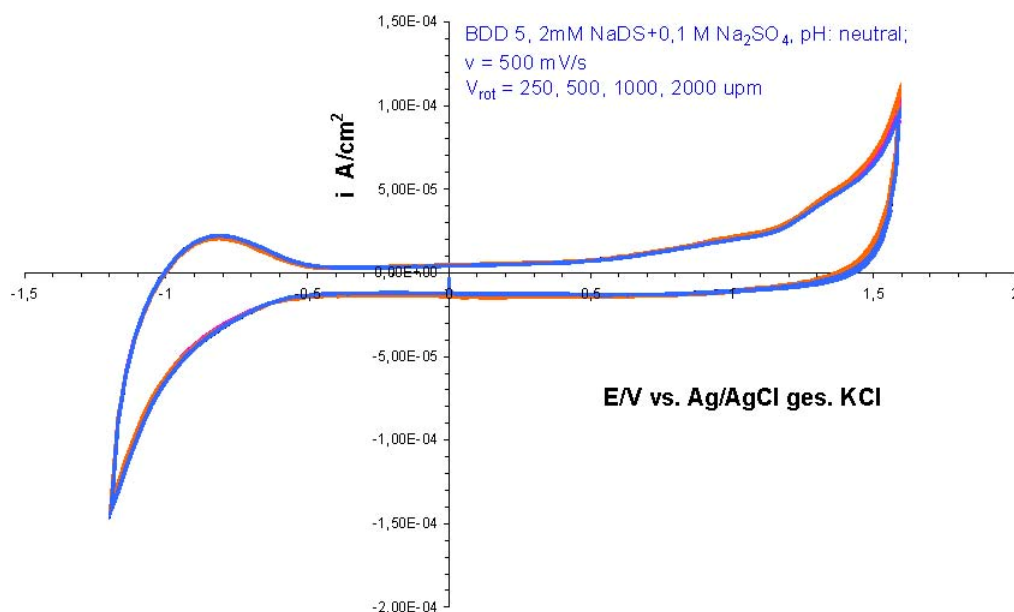


Abb. 4-19: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (500 ppm Bor) in 0,1 M Na_2SO_4 + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N_2); v_{rot} : 250, 500, 1000, 2000 min^{-1} ; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s^{-1} ; pH=7

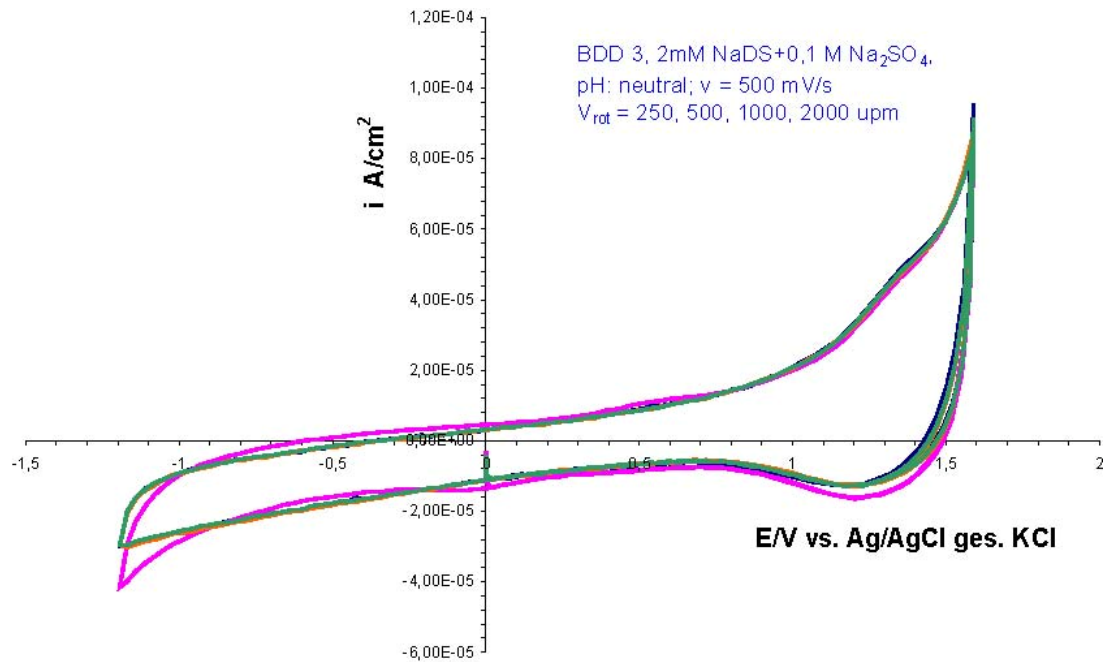


Abb. 4-20: Cyclovoltammogramm in Abhängigkeit von der Rotationsfrequenz an BDD (2000 ppm Bor) in 0,1M Na₂SO₄ + 2 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (N₂); v_{rot}: 250, 500, 1000, 2000 min⁻¹; Potentialvorschubgeschwindigkeit: 500 mV s⁻¹; pH=7

Während der Elektrolyse einer verdünnten wässrigen Naphthalin-1,5-disulfonsäure Lösung (100 µM) über 319 Minuten an einer rotierenden BDD-Scheibenelektrode unter reproduzierbaren Bedingungen (1,5 V vs. Ag/AgCl ges. KCl und I = 85 µA bis 127 µA ansteigend) zeigte sich keine elektrochemische Zersetzung der Naphthalin-1,5-disulfonsäure. Der Lösung wurden während der Elektrolyse in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit Proben entnommen und im UV-Spektrometer untersucht. Eine Blindmessung ohne Stromfluss ist in Abb. 4-21 rechts dargestellt (zugehörige Wellenlänge in der Skala am oberen Rand des Diagramms), um den eventuellen Verlust an Naphthalin-1,5-disulfonsäure aufgrund von sekundären physikalischen Prozessen zu berücksichtigen.

UV-Absorptionsspektrum; 0,1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure (c_0)
Elektrolysezeit: 319 min.; BDD4-RDE 1000 upm (N₂), 3,5 V vs. Ag/AgCl sat. KCl

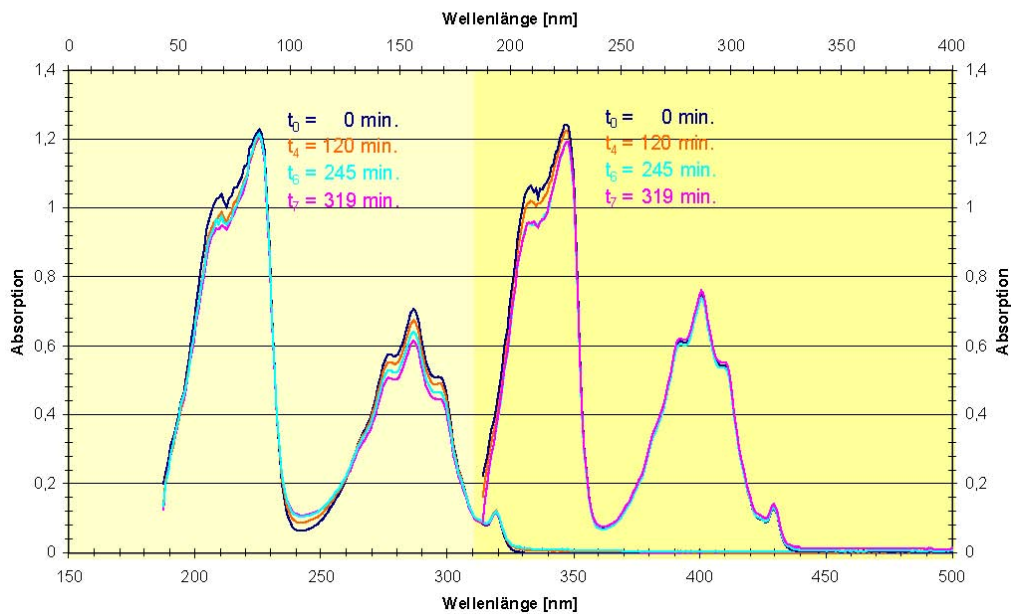


Abb. 4-21: UV-Absorptionsspektren einer 0,1 mM Naphthalin-1,5-disulfonsäure in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit

Neben den cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte auch anhand der später in diesem Bericht beschriebenen Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektrokinetischen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat (Kap. 4.3.5 und Kap. 4.3.6) kein elektrochemischer Schadstoffabbau beobachtet werden.

4.3.3 Optimierung der elektrokinetischen Parameter zur Ausbildung des elektrischen Feldes in gut durchlässigen und in bindigen Böden

Es war zu untersuchen, welche Elektrodengeometrien für eine optimale Dispersion, d.h. für die angestrebten Transportprozesse, geeignet sind. Diese Untersuchungen sollten in verschiedenen Modellböden mit unterschiedlicher Leitfähigkeit und hydraulischer Durchlässigkeit durchgeführt werden. Dabei galt es, die elektrischen Parameter auf die hydraulischen Parameter so abzustimmen, dass eine optimale Dispersion der Nährstoffe stattfindet. Bestimmt werden sollten wichtige chemisch/physikalische Parameter wie elektrische Leitfähigkeit, pH-Verteilung, Potentialverteilung und Nährstoffverteilung. Auch die Stabilität und Funktionalität der Elektrodenmaterialien und deren Geometrie waren von großer praktischer Bedeutung. Aus dem Vorgängerprojekt ist bekannt, dass selbst hochlegierte Edelstähle unter anodischer Belastung korrodieren.

Um den negativen Einfluss der dabei freigesetzten Legierungsbestandteile auf die Aktivität der Mikroorganismen zu vermeiden, sollten neu entwickelte, beständige Elektroden mit Diamantbeschichtung in den Untersuchungen getestet werden. Auch in bindigem Boden

sollte ein gezielter Transport von Nährstoffen und Schadstoffen zwischen den Elektroden initiiert werden. Es war zusätzlich zu prüfen, ob im vorgeschlagenen Verfahren der Einsatz von Elektrodenbrunnen notwendig ist, um etwaige Nebenprodukte zu isolieren.

Die Versuche zum Migrationsverhalten in Böden mit unterschiedlichen hydraulischen Durchlässigkeiten wurden mit zwei sandigen Böden unterschiedlicher Kornzusammensetzung durchgeführt (Abb. 4-22). Die Korngrößenverteilungen des eingesetzten Quarzsandes und des Normsandes sind in Tab. 4-4 und Tab. 4-5 zusammengestellt. Die Migration der Ionen zeigte eine deutliche Abhängigkeit von der Kornzusammensetzung, dem freien Wasseranteil im Boden und der angelegten Klemmspannung. Bei höheren Durchlässigkeiten war die Migrationsgeschwindigkeit größer.

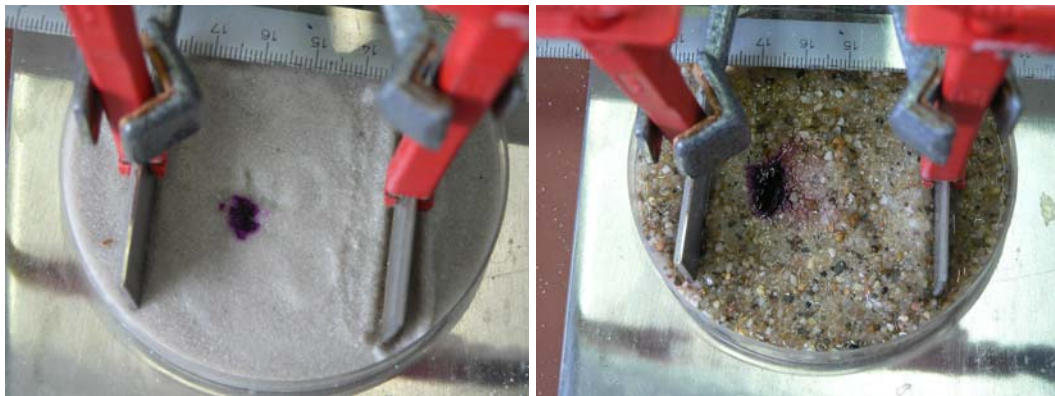


Abb. 4-22: Versuchsaufbau zur Untersuchung des Migrationsverhaltens in Böden mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten; links: Quarzsand; rechts: Normsand

Zellspannungsanalyse

In einer Laborzelle wurde eine Zellspannungsanalyse durchgeführt. Das lokale elektrische Feld war direkt proportional zur angelegten Klemmspannung. Die Zellspannungsanalyse zeigte, dass die an den Elektroden angelegte Spannung sich in drei wesentliche Bestandteile aufgliedern lässt. Der anodischen und kathodischen Überspannung und dem ohmschen Spannungsabfall im Boden (Abb. 4-23).

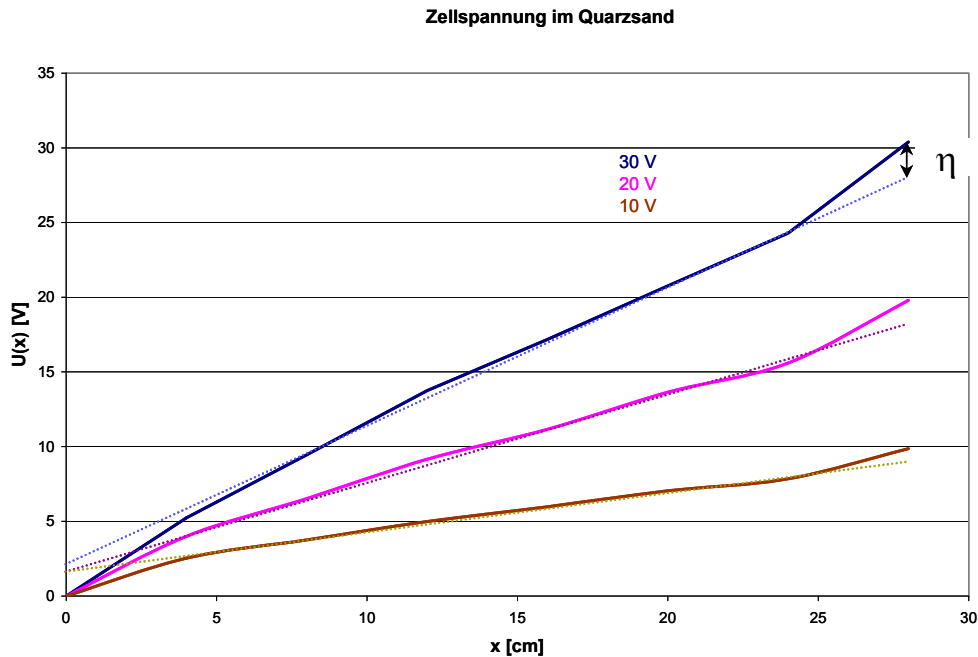


Abb. 4-23: Zellspannungsanalyse im Quarzsand

Ein stabiler pH-Wert von 7 in Elektrodennähe konnte bisher nicht gewährleistet werden, da die an der Anode gebildeten H^+ -Ionen den pH-Wert lokal erniedrigen und es im bestehenden elektrischen Feld zur Wanderung der Säurefront in Richtung Kathode kommt. In gleicher Weise kam es an der Kathode zu einem Überschuss an OH^- -Ionen, die im elektrischen Feld in Richtung Anode wandern. Der Einsatz von Elektrodenbrunnen kann daher nach dem bisherigen Stand der Untersuchungen notwendig sein, um einen stabilen pH-Wert im Grundwasser während der Sanierung zu gewährleisten. Als Füllmaterial für den Brunnen könnten Ionenaustauscherharze in Kugelform eingesetzt werden. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, die Brunnenwand aus einer mit einem Trägergerüst stabilisierten Ionenaustauscher-Membran zu konstruieren.

Einfluss elektrischer Felder auf chemisch/physikalische Parameter

Die Migration von Sulfat-Ionen und Hydrogenphosphat-Ionen konnte in einer dreigeteilten Laborzelle demonstriert werden. Die rechte und linke Kammer dienten in diesem Aufbau als Anoden- und Kathodenkammer, in denen sich die aktiven Elektroden und Sensoren zur pH-Messung und Leitfähigkeitsmessung befanden. Die mittlere Kammer war mit dem zu untersuchenden Feststoff (Normsand, vgl. Tab. 4-5) gefüllt. Im Elektrolyten der Anoden- und Kathodenkammer wurde, in Abhängigkeit von der Betriebszeit, jeweils der pH-Wert, die Leitfähigkeit sowie die Konzentration an Natrium-, Sulfat-, Hydrogenphosphat- und Kaliumionen registriert. Die Elektrolyse wurde unter galvanostatischen Bedingungen durchgeführt.

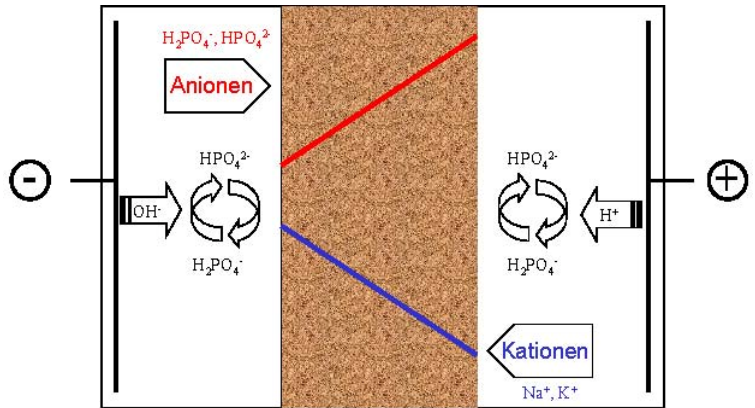
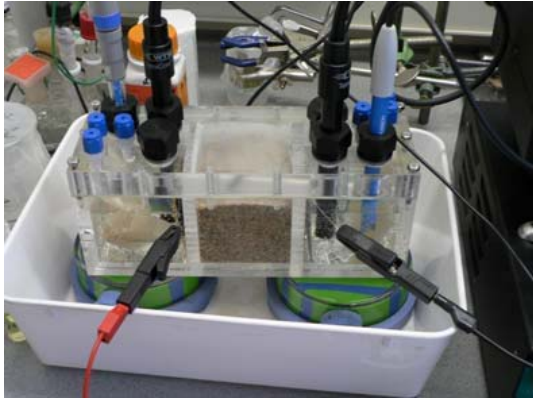


Abb. 4-24: Versuchsaufbau (links) und schematische Darstellung des Prozesses (rechts) für die Migrationsversuche in phosphatgepufferter Lösung (pH = 7)

In einer ungepufferten Natriumsulfat-Lösung (400 mg/L) veränderte sich neben dem Sauerstoffgehalt auch der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit des Anolyten aufgrund der an der Anode ablaufenden elektrochemischen Reaktionen, während Strom und Temperatur unverändert blieben. Der Sauerstoff wurde anodisch aufgrund der Wasserzersetzung gebildet, dabei wurden H^+ -Ionen freigesetzt, die zur Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit und einem sinkenden pH-Wert führten (Abb. 4-25).

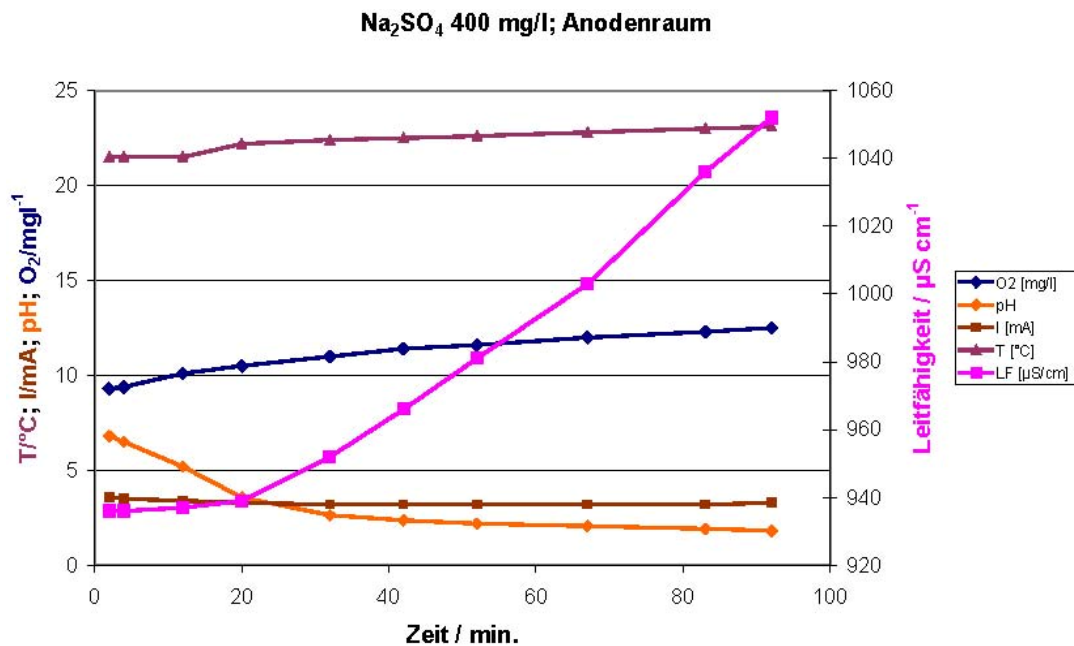


Abb. 4-25: Zeitliche Veränderung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit im ungepufferten Anolyten (400 g/L Na₂SO₄)

In Abb. 4-26 ist die zeitliche Veränderung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit im gepufferten Anolyten zu erkennen. Der Sauerstoffgehalt stieg erwartungsgemäß an, während die anderen Parameter konstant blieben. Der Hydrogenphosphat-Puffer stabilisierte den pH-Wert, obwohl die Konzentrationen in Anolyt und Katholyt durch Migration der Ionen während der Elektrolyse verändert wurden (Abb. 4-27).

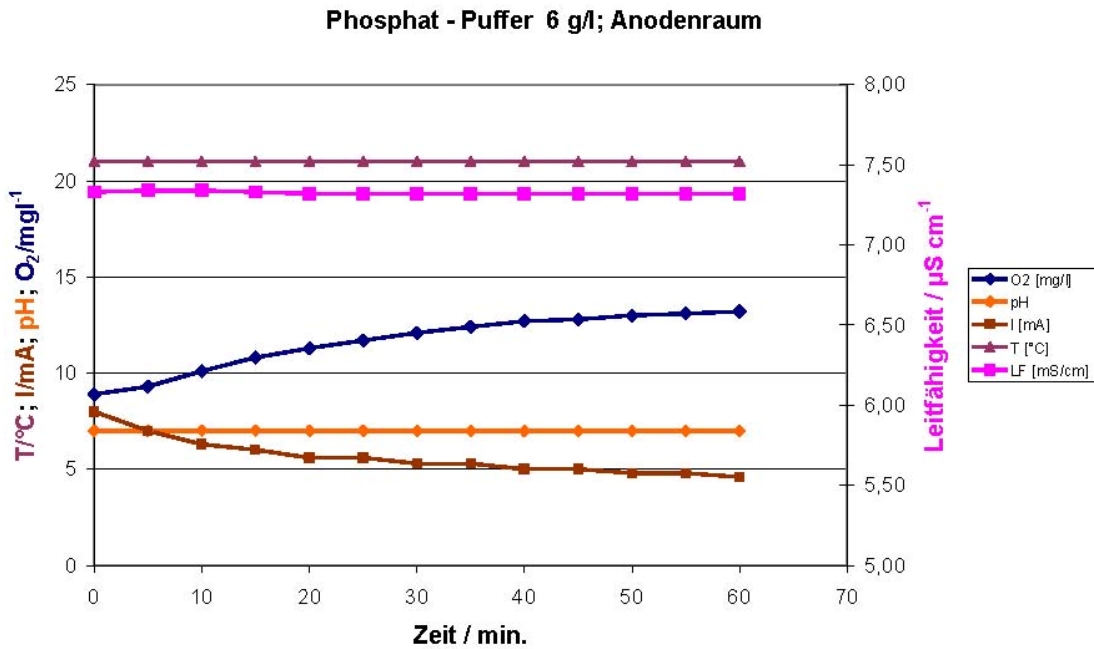


Abb. 4-26: Zeitliche Veränderung von pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Temperatur und elektrischer Leitfähigkeit im gepufferten Anolyten (Phosphat-Puffer enthält ca. 6 g/L Natriumdihydrogenphosphat/Natriumhydrogenphosphat)

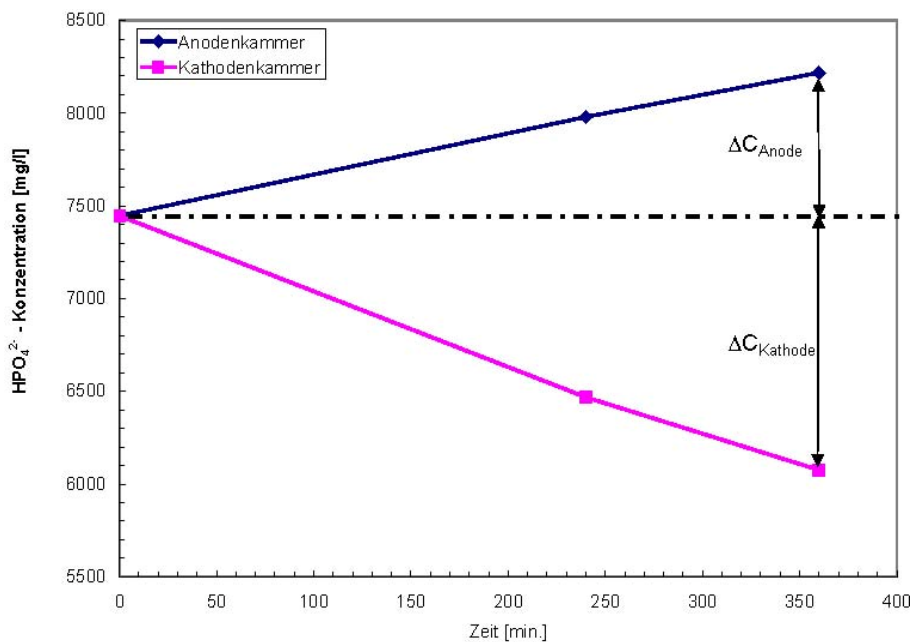


Abb. 4-27: Zeitliche Veränderung der Hydrogenphosphat-Konzentration in Anolyten und Katholyten während der Elektrolyse

Streuströme

Der Einfluss des elektrischen Feldes in Form von eventuell auftretenden Streuströmen auf die Stabilität der Elektrodenmaterialien wurde in einem einfachen Experiment untersucht. Jeweils drei Rundproben von drei verschiedenen Stählen wurden in vergleichbaren

Versuchsanordnungen einmal feuchtem Boden in einem elektrischen Feld und einmal nur feuchtem Boden 221 Stunden ausgesetzt.

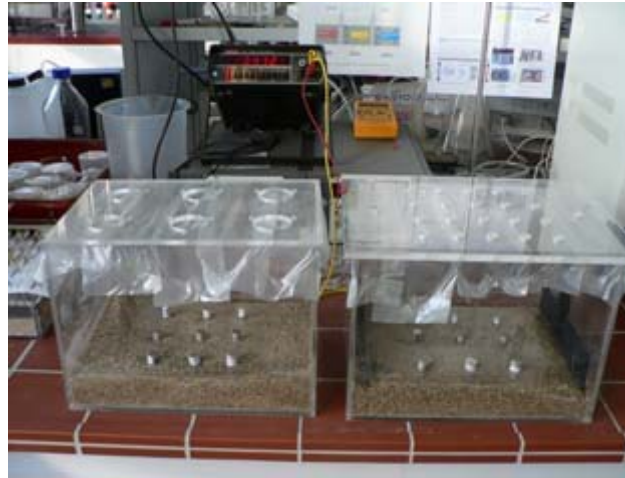


Abb. 4-28: Versuchsanordnung zur Bestimmung des Einflusses von Streuströmen auf die Stabilität der Elektrodenmaterialien

Die Klemmspannung betrug 10 Volt und der Zellstrom fiel innerhalb von 228 Stunden von 5,13 mA auf 2,80 mA ab. Der pH-Wert war während der Versuchsdauer im Bereich der Probenkörper neutral.



Abb. 4-29: Proben vor dem Einbau in den Aquifer (links) und nach 228 Stunden im elektrischen Feld (rechts)

In Abb. 4-30 sind die Massenänderungen der Rundstähle nach den Versuchen zum Einfluss von Streuströmen auf die Stabilität von Elektrodenmaterialien dargestellt. Die Proben 1-3 sind jeweils die Vergleichsproben, die Proben 4-6 wurden dem elektrischen Feld ausgesetzt (Material 1: St 37-2, Material 2: 1.4571 und Material 3: 1.4305). Die Massenänderung ist nur beim St 37-2 signifikant. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit des St 37-2 kam es zur

Eisenoxidbildung (Abb. 4-29 rechts). Die beiden anderen Edelmstähle zeigten im Rahmen der Messgenauigkeit keine Massenänderung.

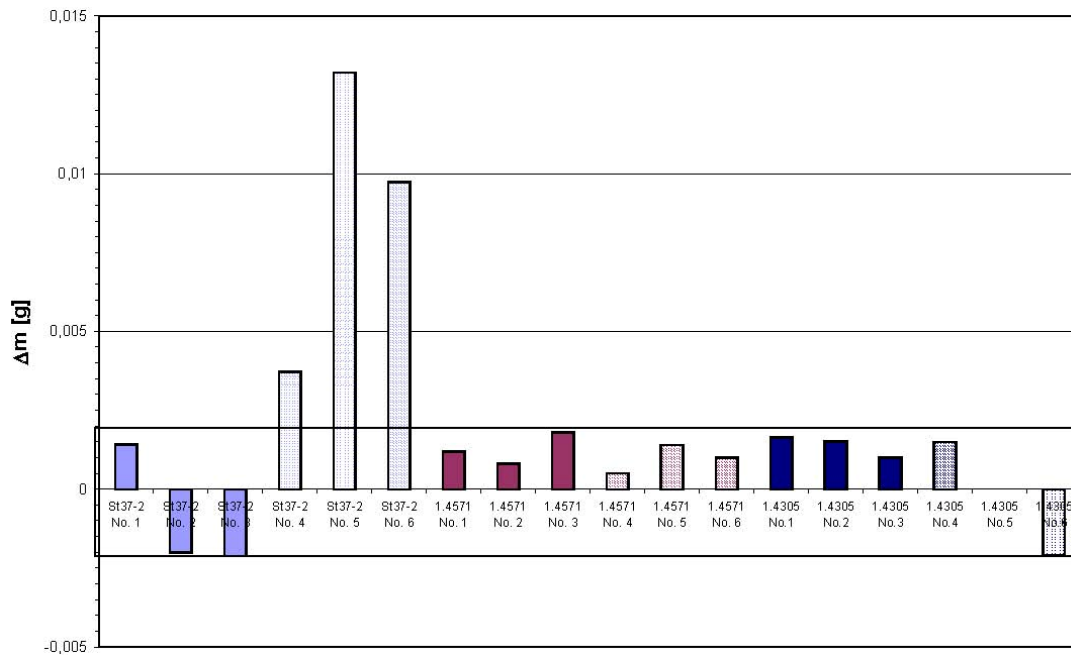


Abb. 4-30: Massenänderung Δm der einzelnen Proben [g]

Stabilität der BDD-Elektroden (Anode, Kathode, bipolare Platte)

Die Stabilität der Elektrodenmaterialien während einer elektrokinetischen Sanierung muss gewährleistet sein. Niedrig legierte Stähle können in einem anodischen Oxidationsprozess angegriffen werden, und somit die freigesetzten Schwermetallionen ins Grundwasser gelangen. Dies ist ebenso zu vermeiden wie das Verkalken der Kathoden aufgrund einer Veränderung des lokalen pH-Wertes. Die Gefahr einer Kathodenverkalkung steigt mit der Karbonathärte des Wassers. In Abb. 4-31 sind die elektrische Leitfähigkeit, die Karbonathärte sowie der pH-Wert für die untersuchten Wässer dargestellt.

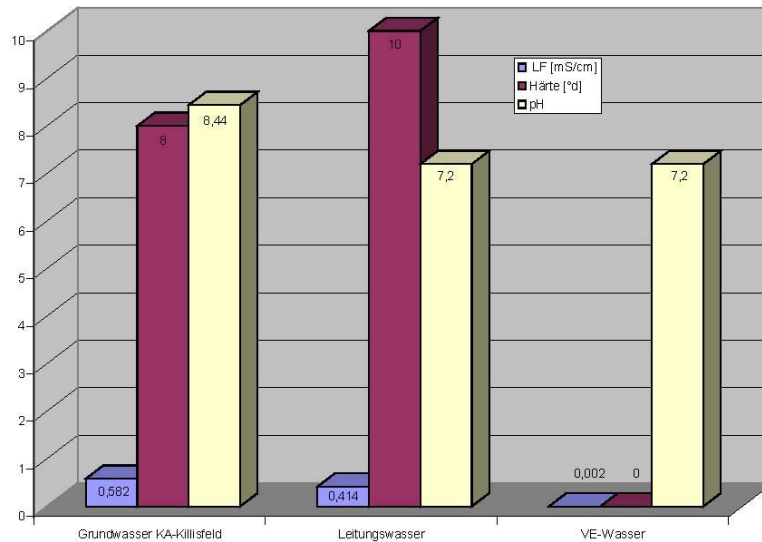


Abb. 4-31: Vergleich der Parameter: Leitfähigkeit, Karbonathärte und pH-Wert in Grundwasser Karlsruhe-Killisdorf (vgl. Tab. 4-13 in Kap. 4.3.1.3), Leitungswasser und vollentsalztem (VE-) Wasser

Die eingesetzten bordotierten Diamantelektroden waren auf ihre Stabilität hin zu untersuchen. Es wurden drei beidseitig beschichtete Bleche mit der Abmessung 5 x 5 cm jeweils als Anode, Kathode und bipolare Platte eingesetzt. Die Gewichtsänderung wurde mittels Differenzwägung bestimmt. Der effektive Zellstrom wurde in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit registriert und die effektive Ladung und elektrische Leistung bestimmt (Abb. 4-32).

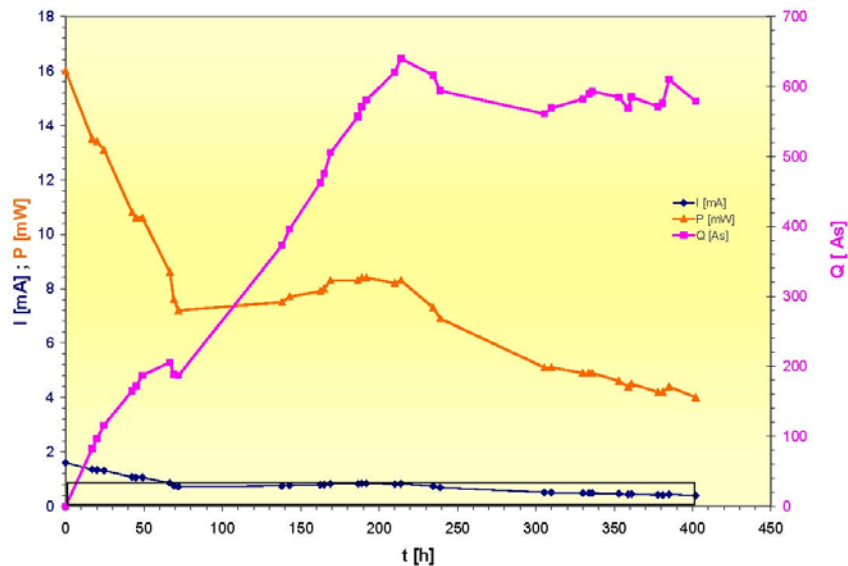


Abb. 4-32: Stromstärke, elektrische Leistung und Ladung in Abhängigkeit von der Elektrolysezeit bei den Untersuchungen zur Stabilität bordotierter Diamantelektroden

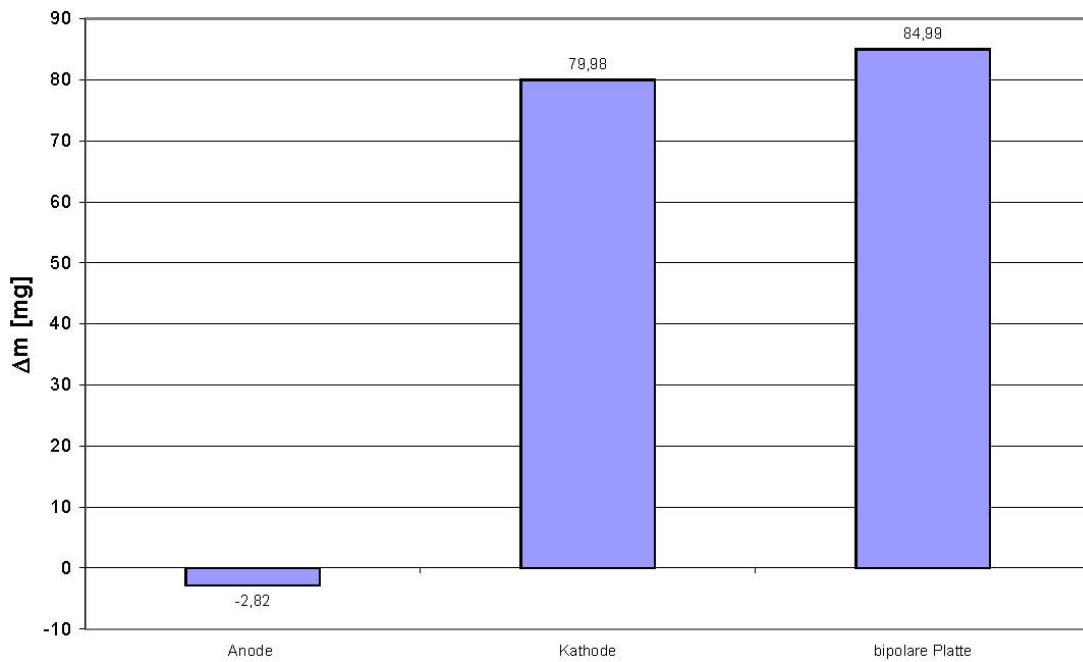


Abb. 4-33: Massenänderung Δm von Anode, Kathode und bipolarer Platte nach der Elektrolyse

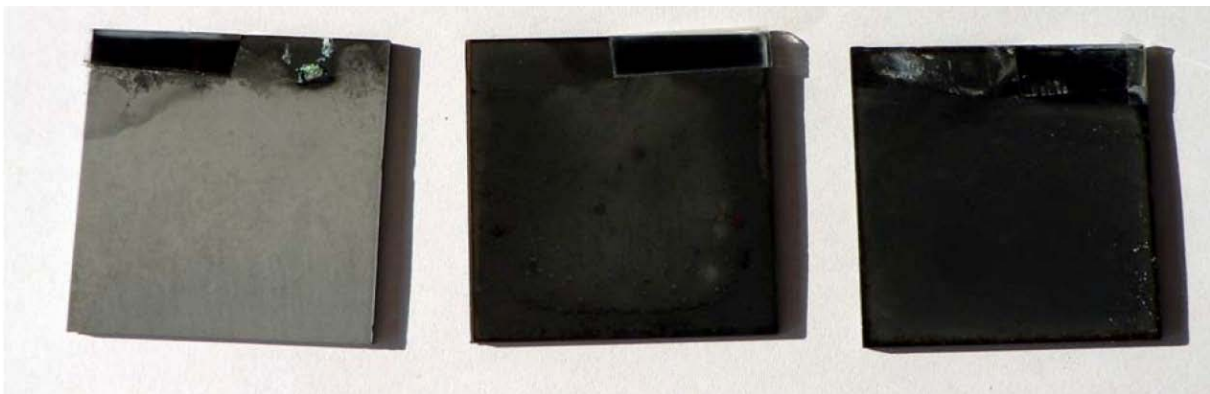


Abb. 4-34: Seite A von Anode, bipolarer Platte und Kathode nach der Elektrolyse



Abb. 4-35: Seite B von Anode, bipolarer Platte und Kathode nach der Elektrolyse

Die Anode wurde oxidiert und es kam zur Schichtablösung. Die Kathode und die negativ polarisierte Seite der bipolaren Platte zeigten eine beginnende Verkalkung.

Auslagerungsversuch für 11 Monate in Grundwasser Lahr und Frankenthal

DSA, BDD und Edelstahlproben (1.4301) wurden 11 Monate in Grundwasser aus Lahr und Frankenthal ausgelagert. Eine Übersicht der Zusammensetzung der Grundwässer gibt Tab. 4-15. Die Edelstahl- und DSA-Proben wurden als Streckmetalle mit der Abmessung 3 x 5 cm, die BDD-Probe als Blech mit der Abmessung 2 x 5 cm eingesetzt. Es wurden jeweils 100 mL Grundwasser verwendet

Tab. 4-15: Zusammensetzung der Grundwässer aus Frankenthal und Lahr

Parameter	Einheit	Frankenthal	Lahr
Elektr. Leitfähigkeit bei 25C°	mS/cm	152	73,8
pH-Wert bei Fassungstemperatur	-	7,1	7,1
Härte	°dH	32,2	17,2
Calcium	mg/L	175	103
Magnesium	mg/L	33,6	12,1
Natrium	mg/L	89,1	30
Kalium	mg/L	15,6	2,7
Ammonium	mg/L	0,18	0,21
Eisen	mg/L	0,21	4,34
Mangan	mg/L	0,814	0,277
Chlorid	mg/L	117	41,9
Nitrat	mg/L	17,8	<BG
Nitrit	mg/L	0,09	<BG
Sulfat	mg/L	294	31,1
Phosphat	mg/L	0,04	0,18
TOC	mg/L	2	3,1

Da die Proben dem Tageslicht ausgesetzt waren, kam es vereinzelt zur Bildung von Biomasse. Alle drei Materialien wurden nicht (Edelstahl und BDD) bzw. schwach angegriffen (Abb. 4-36 bis Abb. 4-38). Die DSA Proben hatten offene Schnittkanten, an denen das Titan ungeschützt dem Grundwasser ausgesetzt war. An diesen Stellen kam es zu einem schwach korrosiven Angriff unter Bildung von Titanhydroxid, das einen weißen Niederschlag bildete.



Abb. 4-36: Auslagerungsproben in Grundwasser aus Lahr

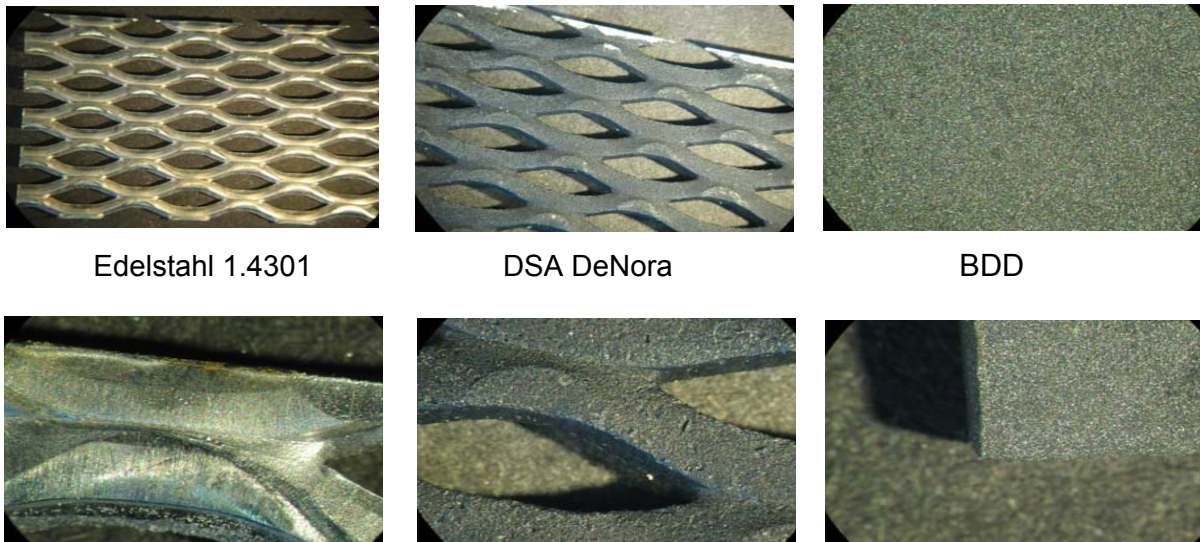


Abb. 4-37: Auslagerungsproben in Grundwasser aus Frankenthal

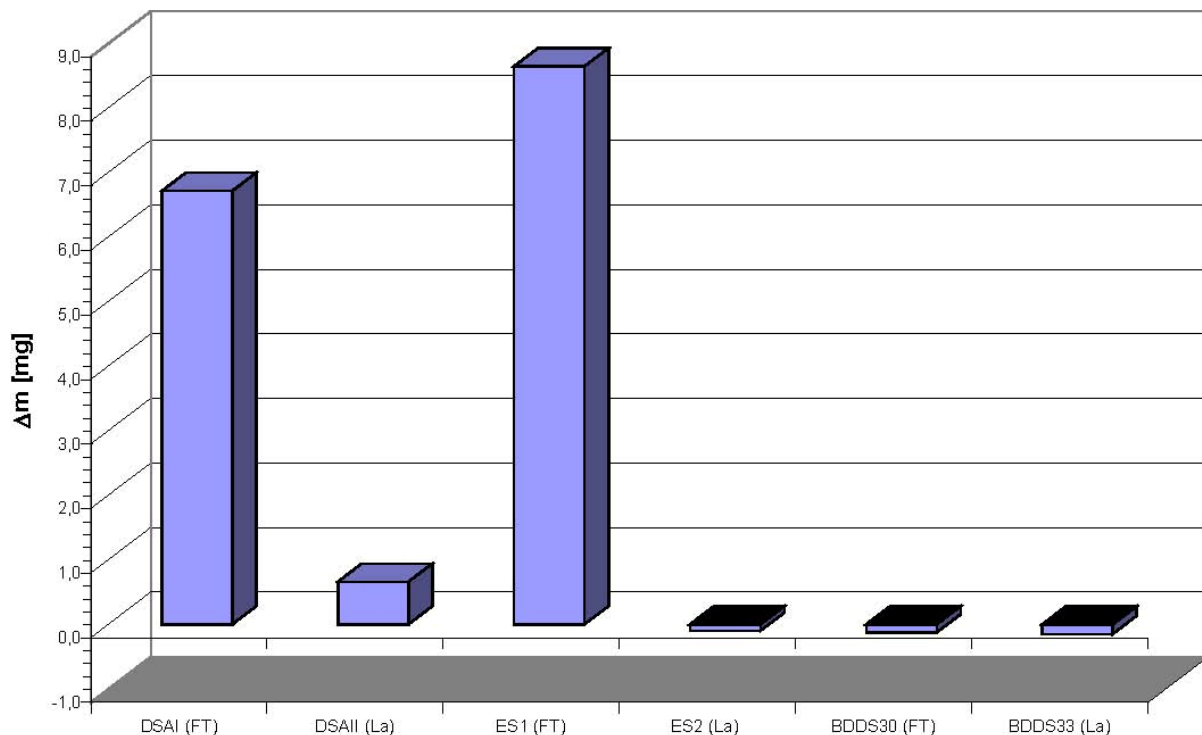


Abb. 4-38: Masseänderung der Auslagerungsproben in Grundwasser aus Lahr und Frankenthal

Indirekte Abschätzung der Nebenreaktionen

BDD und DSA Elektroden sind auch unter Stromfluss bei anodischer Polarisation stabil, Edelstähle werden hingegen bei anodischer Polarisation oxidativ angegriffen.

Die bevorzugte Anodenreaktion für eine elektrokinetische Grundwassersanierung ist die Sauerstoffbildung. In Abb. 4-39 ist die Zunahme des Sauerstoffgehalts im Anolyten während der Elektrolyse an Edelstahl- und DSA Anoden für unterschiedliche Stromstärken dargestellt.

Vor Elektrolysebeginn wurde der im Elektrolyten gelöste Sauerstoff im Stickstoffstrom ausgetrieben. An der DSA –Elektrode wurde durch eine Verdreifachung des Stromes auch die dreifache Menge an Sauerstoff gebildet. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die geflossene Ladung annähernd vollständig zur Sauerstoffbildung benötigt wurde.

An der Edelstahlelektrode führte eine Verdreifachung des Stromes nur zu einer Verdopplung des Sauerstoffgehalts. Es wurde deutlich mehr Ladung für entsprechende Nebenreaktionen (Metalloxydation, Wasserstoffperoxidbildung etc.) verbraucht.

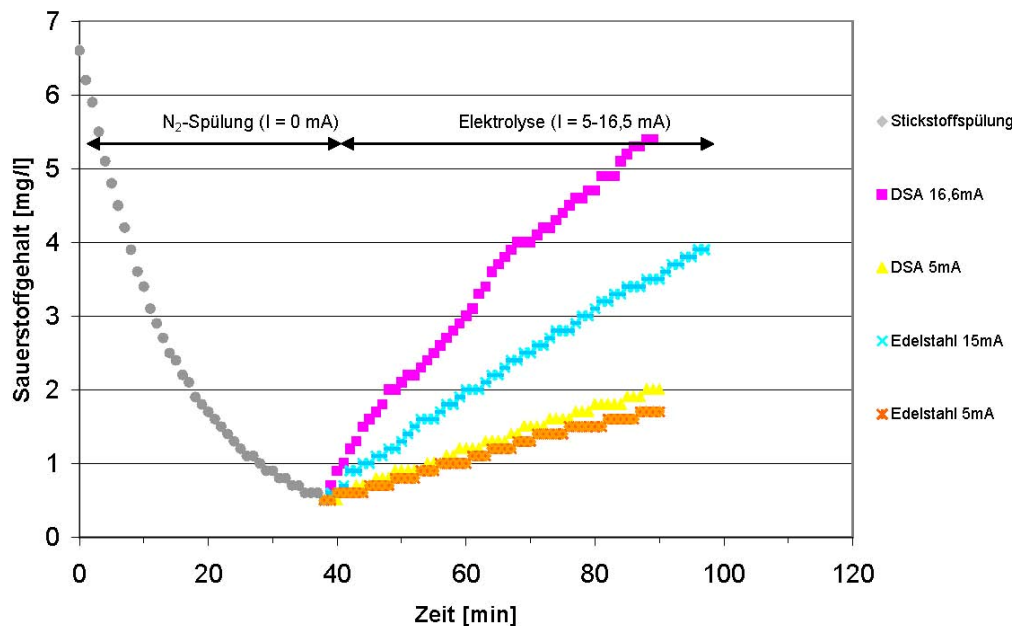


Abb. 4-39: Sauerstoffentwicklung im Anolyten an DSA Elektroden bei 5 mA und 16,6 mA und Edelstahl (1.4301) bei 5 mA und 15 mA

Zusammenfassend wurde in den Versuchen festgestellt, dass bei vergleichbaren Stromstärken an DSA-Elektroden deutlich mehr Sauerstoff produziert werden kann als an Edelstahlelektroden, da die Selektivität für diese Reaktion sehr hoch ist. An Edelstahlelektroden treten dagegen mehr Nebenreaktionen auf.

4.3.4 Auswirkung von Heterogenitäten (z.B. Tonlinsen) auf die Ausbildung des elektrischen Feldes

In diesem Arbeitspaket sollte gezielt untersucht werden, welche Auswirkungen ein stark heterogener Untergrund auf die Ausbildung des elektrischen Feldes hat. Dies sollte mit Hilfe eingesetzter Tonlinsen in einem Modellaquifer simuliert werden. Dabei galt es weiterhin die Transportprozesse zur Dispersion der Nährstoffe und Elektronenakzeptoren zu optimieren.

Die Messungen wurden in einer 200 mm breiten, 75 mm hohen und 350 mm langen Laborzelle ausgeführt (Abb. 4-40). Die Laborzelle wurde mit Normsand (Tab. 4-5) auf eine Höhe

von 30 mm aufgefüllt. Die Tonlinse wurde annähernd kreisrund mit einem Durchmesser von 50 mm mittig in der Laborzelle platziert. Als aktive Elektroden wurden 60 mm tiefe und 184 mm breite DSA-Streckmetallelektroden verwendet. Die Elektroden wurden in einem Abstand von 315 mm an den schmalen Stirnseiten des Aquifers eingebaut. Der Deckel der Laborzelle wurde mit 240 Bohrungen im Abstand von 15 mm in vertikaler und horizontaler Richtung versehen, um die Platin-Doppelelektrode zur Messung des lokalen Widerstandes und des lokalen elektrischen Feldes zu positionieren.

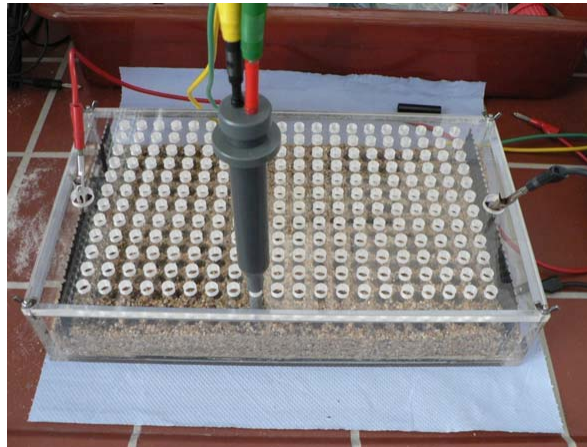


Abb. 4-40: Versuchsaufbau zur Bestimmung der lokalen Stromdichte, Feldstärke und Feldlinienverteilung

Nachfolgend sind die Verteilungen der lokalen Stromdichten und der elektrischen Feldstärke sowie der Verlauf der Feldlinien für die Versuche mit und ohne Tonlinse in sandigem Boden dargestellt.

Da das Tonmineral eine höhere elektrische Leitfähigkeit als die sie umgebende sandige Phase besaß, floss der Strom bevorzugt durch die Tonlinse (Abb. 4-41, oben). Im Vergleich dazu war eine gleichmäßige Verteilung der Stromdichte im reinen Sandbett zu beobachten (Abb. 4-41, unten).

Das lokale elektrische Feld war in der Tonlinse aufgrund der niedrigeren lokalen Widerstände vergleichsweise schwächer als in dem quarzhaltigen Sand (Abb. 4-42, oben). Beim Versuch ohne Tonlinse war demgegenüber eine gleichmäßige Verteilung der elektrischen Feldstärke festzustellen.

Die elektrokinetische Dispersion der elektrisch geladenen Nährstoffe und Elektronenakzeptoren im Boden erfolgte hauptsächlich durch Migration. Die treibende Kraft für diesen Transportprozess war die lokale elektrische Feldstärke im Boden, richtungweisend hingegen war der Verlauf der Feldlinien (Abb. 4-43 und Abb. 4-44). Es konnte gezeigt werden, dass

der Strom bevorzugt durch die Tonlinse fließt. Die gemessenen lokalen Stromstärken waren in der Tonlinse signifikant höher als im Normsand.

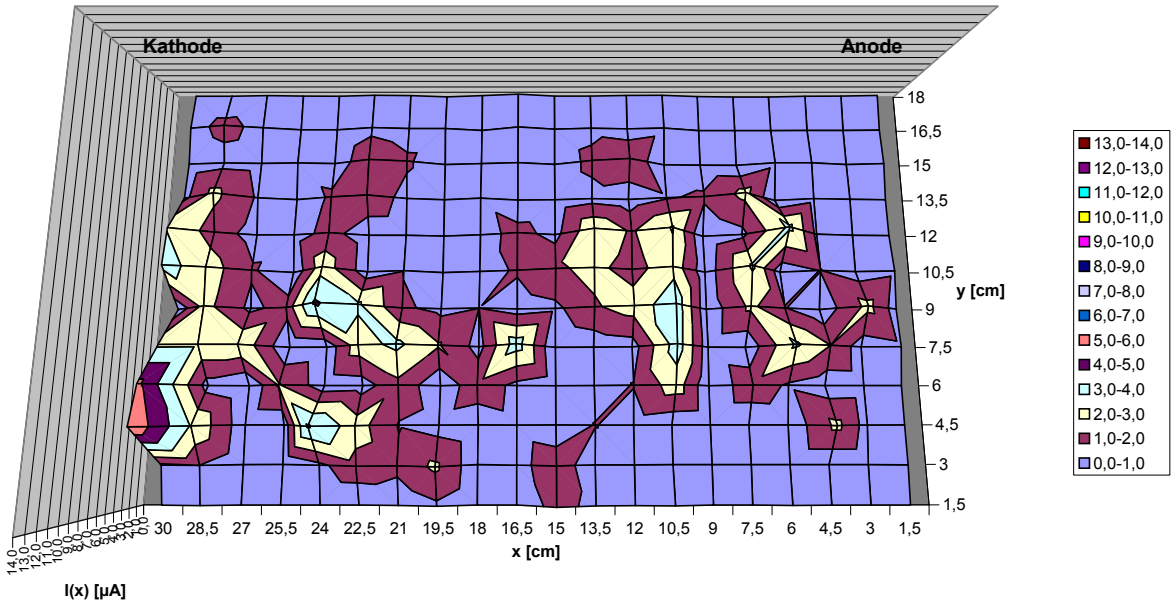
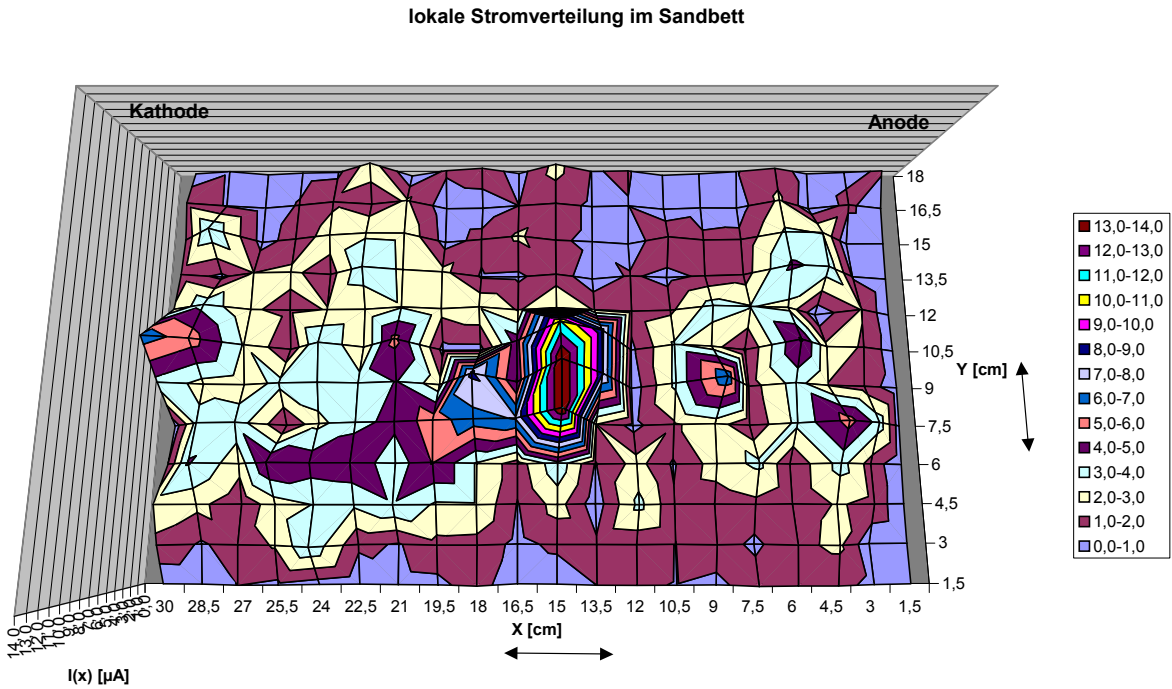


Abb. 4-41: Lokale Stromverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse (oben) und ohne Tonlinse (unten); ($U_{KL} = 30,8 V$, $I_z = 2,7 mA$)

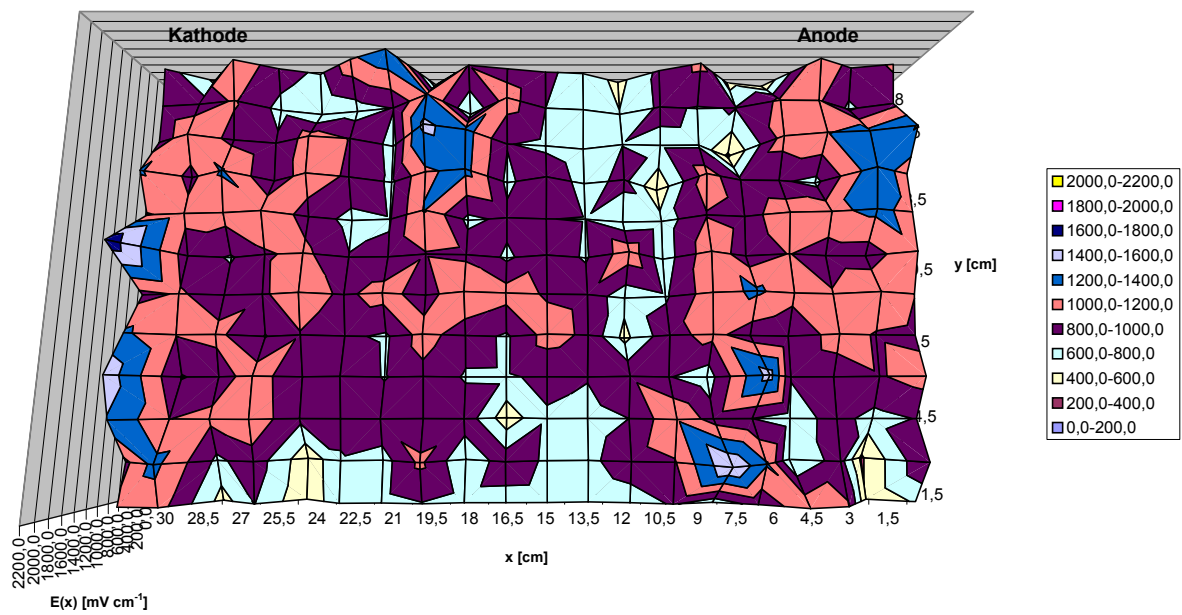
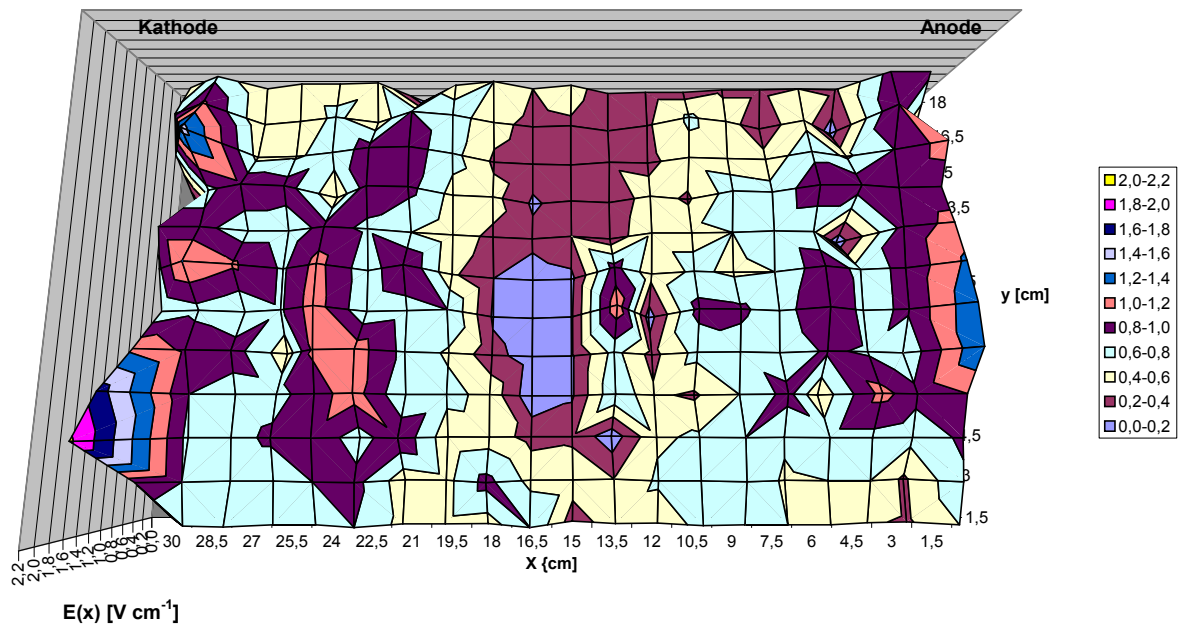


Abb. 4-42: Lokale Feldstärke in einem Sandbett mit Tonlinse (oben) und ohne Tonlinse (unten); ($U_{KL} = 30,8\ V$, $I_z = 2,7\ mA$)

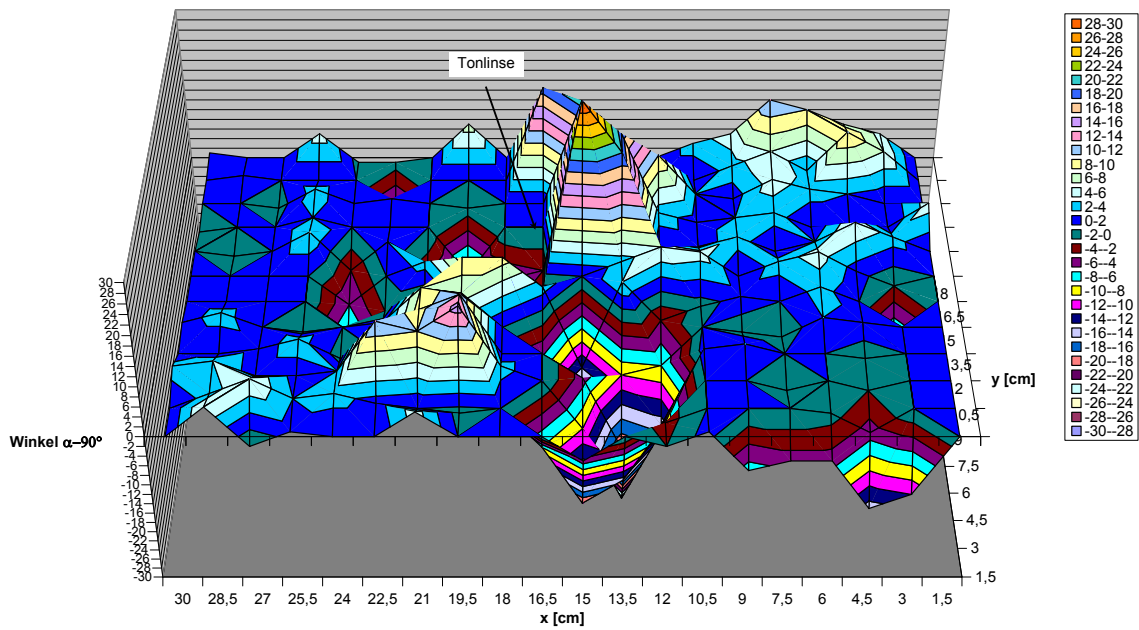


Abb. 4-43: Feldlinienverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_z = 2,7 \text{ mA}$)

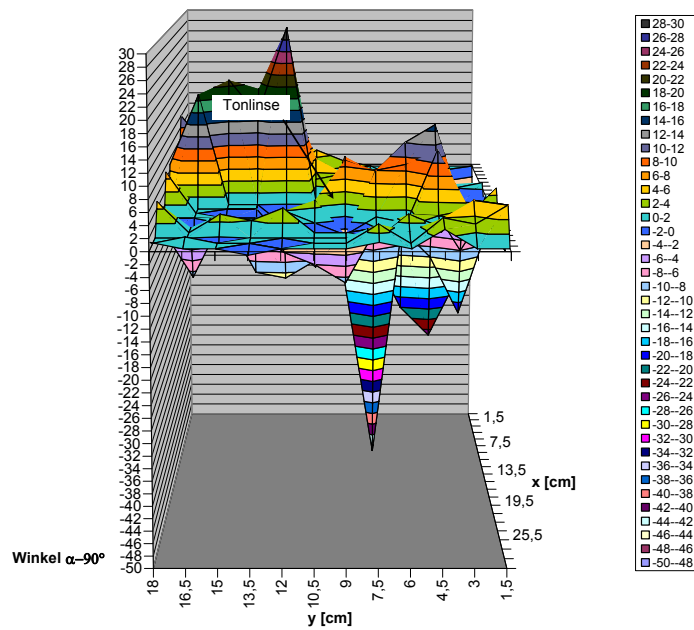


Abb. 4-44: Feldlinienverteilung in einem Sandbett mit Tonlinse (Seitenansicht); ($U_{KL} = 30,8 \text{ V}$, $I_z = 2,7 \text{ mA}$)

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass Heterogenitäten im Boden, wie z.B. Tonlinsen, die lokale elektrische Feldstärke, den Verlauf der Feldlinien und die lokale Stromstärke beeinflussen.

4.3.5 Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System (Batchsystem)

Ziel dieser Versuche war die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus des Modellschadstoffs Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat. Die Versuche wurden in der in Abb. 4-3 (Kap. 4.2.2) dargestellten Versuchszelle durchgeführt. Das Versuchsprinzip ist in nachfolgender Abb. 4-45 verdeutlicht.

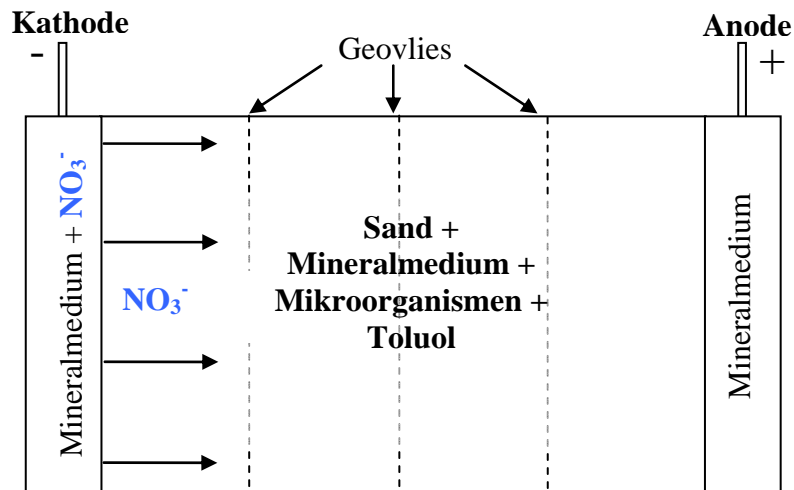


Abb. 4-45: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Batchsystem

4.3.5.1 Vorversuche zur pH-Wert-Kontrolle

Wie u.a. die Versuche zum elektromigrativen Transport von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen im Batchsystem (Kap. 4.3.1) zeigten, kam es infolge der anodischen Produktion von H^+ - bzw. kathodischen Produktion von OH^- -Ionen zu starken Veränderungen der pH-Werte im Boden. Um bei den Versuchen zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus durch elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat neutrale pH-Werte im Boden zu gewährleisten, wurden Vorversuche mit Phosphatpuffer mit verschiedenen Pufferstärken bei einem Spannungsgradienten von 1 V/cm durchgeführt. Durch den Einsatz von Phosphatpuffer sollten die elektrolytisch gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen abgepuffert werden. Der Phosphatpuffer basierte in seiner Zusammensetzung auf dem in Tab. 4-6 aufgeführten Mineralmedium. Zur Erhöhung der Pufferstärke wurde das Mineralmedium mit der doppelten, fünffachen und zehnfachen Menge der Hydrogenphosphatsalze $\text{K}_2\text{HPO}_4 \times 3 \text{H}_2\text{O}$ und KH_2PO_4 angesetzt.

In Abb. 4-46 sind die pH-Werte im Boden nach den Vorversuchen mit verschiedenen Pufferstärken abgebildet. Es zeigte sich, dass es bei allen eingesetzten Pufferstärken zu einer starken Verschiebung der pH-Werte im Boden kam und eine Erhöhung der Pufferstärke des Mineralmediums nicht die gewünschte Pufferung bewirkte.

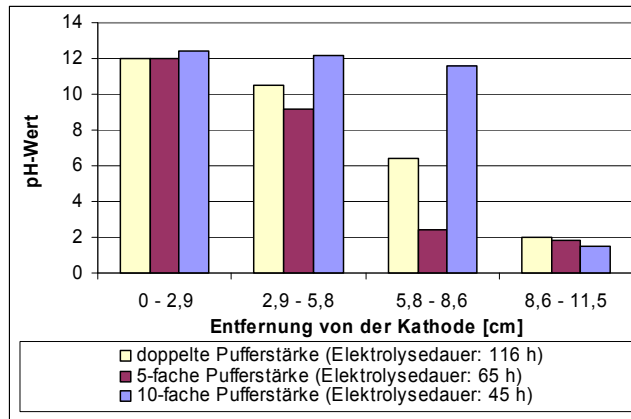


Abb. 4-46: pH-Werte im Boden nach Versuchsende bei den Vorversuchen zur pH-Kontrolle mit verschiedenen Pufferstärken bei 1 V/cm

Grund für die Verschiebung der pH-Werte war, dass mit einer Erhöhung der Pufferstärke eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit des Mineralmediums einherging. Eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit hat zur Folge, dass bei konstanter Spannung die Stromstärke ansteigt. Mit dem Stromfluss während der Elektrolyse sind Ladungs- und Stoffmengenumsätze an den Elektroden verbunden. Das erste Faraday'sche Gesetz beschreibt den quantitativen Zusammenhang zwischen elektrischer Ladung und der an einer Elektroden abgeschiedenen Stoffmenge. Zusammengefasst mit dem zweiten Faraday'schen Gesetz, das besagt, dass die durch eine bestimmte Ladung abgeschiedene Masse eines Elements proportional zum Atomgewicht des abgeschiedenen Elements und umgekehrt proportional zu seiner Wertigkeit ist, ergibt sich folgende Beziehung:

Gleichung 10: $Q = z \times F \times n$

mit: Q = Ladung [C], z = Ladungszahl [-], F = Faraday-Konstante [C/mol], n = Stoffmenge [mol]

Gleichung 11: $Q = I \times t$

mit: I = Stromstärke [A], t = Elektrolysezeit [s]

Mit dem in Gleichung 11 beschriebenen Zusammenhang zwischen Stromstärke, Elektrolysezeit und Ladung wird deutlich, dass durch Erhöhung der Stromstärke die an den Elektroden abgeschiedenen Stoffmengen ansteigen. Unter den bei diesen Versuchen herrschenden Bedingungen ist die Wasserzersetzung die Hauptreaktion an den Elektroden (vgl. Gleichung 6 und Gleichung 7 in Kap. 4.3.1.1) und somit kommt es bei höheren Stromstärken zur erhöhten Produktion von H^+ - und OH^- -Ionen.

Nach den in Gleichung 10 und Gleichung 11 beschriebenen Zusammenhängen ist die an den Elektroden abgeschiedene Stoffmenge neben der Stromstärke auch von der Elektrolysedauer abhängig. Um eine Verringerung der elektrolytisch gebildeten Menge an H^+ - und OH^- -

Ionen zu erreichen, wurde für die Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus durch den elektrokinetischen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat die Elektrolysedauer auf 24 Stunden begrenzt. Als Elektrolyt wurde für die Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau das in Tab. 4-6 aufgeführte Mineralmedium eingesetzt.

4.3.5.2 Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System

Es wurden insgesamt 3 Versuche mit unterschiedlichen Randbedingungen durchgeführt, um die Stimulation des denitrifizierenden Abbaus durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat zu prüfen. Zunächst wurde ein Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld durchgeführt. Mit diesem Versuch wurde überprüft, ob bei einer Elektrolysedauer von 24 Stunden ausreichend Nitrat elektromigrativ in den Boden transportiert wurde. Ein zweiter Kontrollversuch wurde mit Zugabe von Mikroorganismen ohne elektrisches Feld durchgeführt. Damit sollte festgestellt werden, ob und inwieweit die Mikroorganismen das Toluol mit dem im Bodenwasser enthaltenen Restsauerstoff als Elektronenakzeptor verwerten konnten. Der dritte Versuch lief mit Mikroorganismen und elektrischem Feld. Unter diesen Bedingungen sollte der denitrifizierende Abbau durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat stimuliert werden.

Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld

Vor dem Einbringen des Bodens in den Glaszylinder der Versuchszelle wurde der Boden mit autoklaviertem Mineralmedium (Tab. 4-6) und einer Toluollösung gesättigt. Beim Einbringen des Bodens in die Versuchszelle wurden aus den 4 Bodensegmenten jeweils die Toluolgehalte bestimmt. Wie in Abb. 4-47 zu sehen ist, war das zugegebene Toluol zu Versuchsbeginn gleichmäßig im Boden verteilt.

Nitrat wurde vor Versuchsbeginn in den Kathodensammelbehälter zugegeben. Der Nitratgehalt im Kathodensammelbehälter betrug zu Versuchsbeginn 900 mg/L.

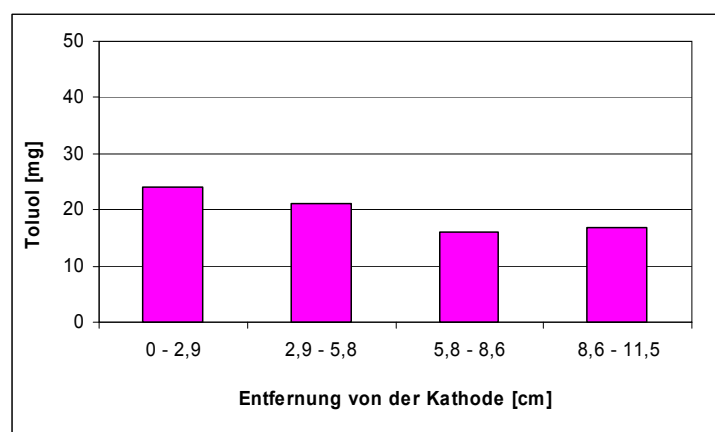


Abb. 4-47: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm)

In Abb. 4-48 sind die Verläufe des Nitratgehalts bzw. der Absolutmasse an Nitrat im Anodensammelbehälter dargestellt. Nach 24 Stunden Elektrolyse wurden im Anodensammelbehälter, in dessen Richtung das Nitrat im elektrischen Feld transportiert wurde, ca. 3 mg/L Nitrat nachgewiesen. Nach Abschalten des elektrischen Feldes blieben die Nitratwerte auf einem gleichbleibenden Niveau.

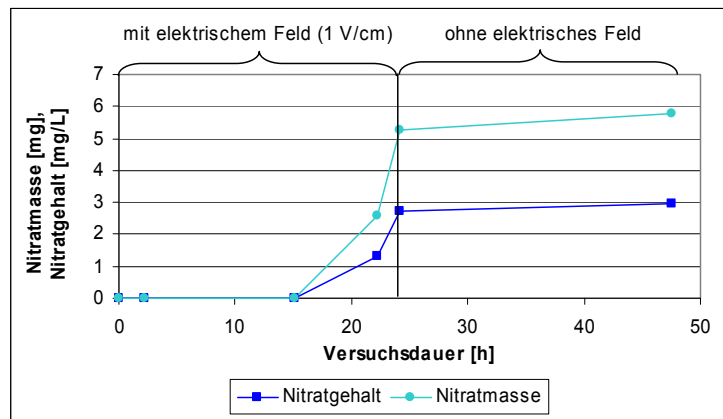


Abb. 4-48: Verlauf der Nitratgehalte im Anodensammelbehälter während des Kontrollversuchs ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm, 24 h Elektrolyse)

Nach Versuchsende wurden die Nitrat- und Toluolgehalte sowie die pH-Werte in den einzelnen Bodensegmenten bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 4-49 zusammengefasst.

Nitrat wurde im elektrischen Feld gemäß seiner Ladung aus der Kathodenkammer in Richtung Anode in den Boden transportiert. Auf der Kathodenseite lagen die Werte zwischen 40 mg und 50 mg Nitrat pro Bodensegment und auf der Anodenseite bei ca. 10 mg bis 20 mg.

Durch die Verkürzung der Elektrolysedauer auf 24 Stunden war die Veränderung der pH-Werte im Boden nicht so stark ausgeprägt. Im mittleren Bereich des Bodenkörpers lag ein leicht alkalisches Milieu vor. Die Ergebnisse dieses Kontrollversuchs ohne Mikroorganismen deuteten darauf hin, dass möglicherweise im Nahbereich der Elektroden eine Hemmung der mikrobiologischen Aktivität aufgrund der pH-Wert-Verschiebung auftreten könnte. In weiten Teilen des Bodenkörpers war das Milieu für Denitrifikanten tolerierbar.

Bei den Toluolgehalten war ein deutlicher Rückgang zwischen Versuchsanfang (Abb. 4-47) und Versuchsende (Abb. 4-49) zu erkennen. Die Anfangswerte im Boden lagen bei ca. 20 mg Toluol pro Bodensegment. Nach Versuchsende lagen die Werte zwischen 0,1 mg und 3 mg. Der Rückgang des Toluolgehalts bei dem sterilen Kontrollversuch war auf unerwartet hohe abiotische Prozesse (Verflüchtigung) zurückzuführen.

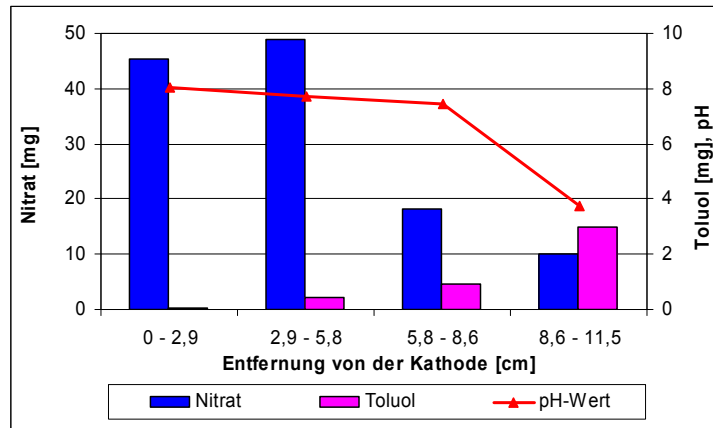


Abb. 4-49: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchs-
ende des Kontrollversuchs ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld (1 V/cm)

Kontrollversuch mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld

Beim diesem Kontrollversuch wurde der Boden vor dem Einbringen in die Versuchszelle mit einer Toluollösung vermischt und mit denitrifizierenden Mikroorganismen inokuliert. Wie in Abb. 4-50 zu erkennen ist, war das Toluol zu Versuchsbeginn gleichmäßig im Boden verteilt.

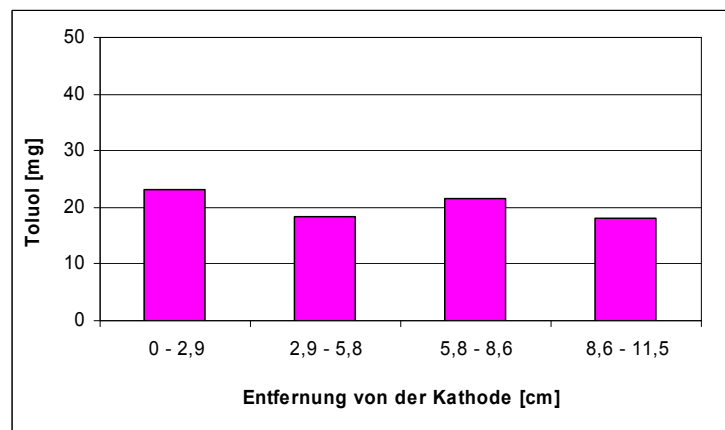


Abb. 4-50: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Kontrollversuch mit
Mikroorganismen ohne elektrisches Feld

Der Nitratgehalt im Kathodensammelbehälter zu Versuchsbeginn betrug 860 mg/L. Ohne Anlegen eines elektrischen Feldes wurde kein Nitrat transportiert. Lediglich im Boden-segment direkt an der Kathode wurden nach Versuchsende ca. 10 mg/L Nitrat nachgewiesen (Abb. 4-51). Vermutlich diffundierte Nitrat aus der Kathodenkammer in den Boden.

Die Toluolverteilung zeigte ein ähnliches Bild wie beim Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld. Beim Vergleich der Anfangs- und Endwerte ist ein deutlicher Rückgang der Toluolgehalte zu beobachten. Die pH-Werte im Boden lagen im neutralen Bereich.

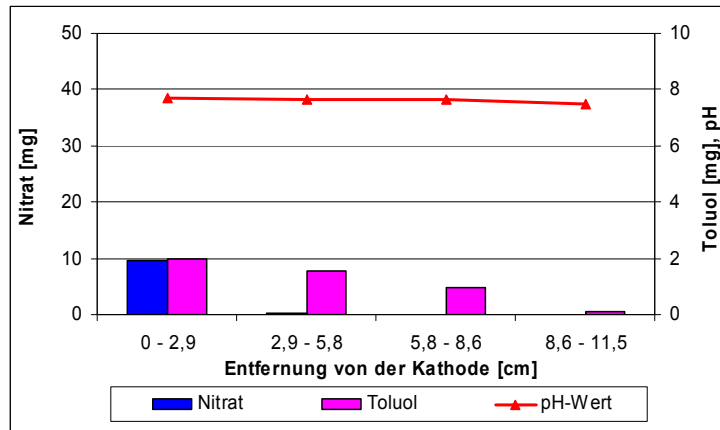


Abb. 4-51: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchsende des Kontrollversuchs mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld

Die Verteilung der denitrifizierenden Mikroorganismen zu Versuchsbeginn und nach Versuchsende ist in Abb. 4-52 dargestellt. Die Werte liegen im Bereich zwischen 10^7 und 10^8 Zellen pro Bodensegment. Es war eine leichte Erhöhung der Zellzahlen zwischen Versuchsbeginn und -ende zu beobachten.

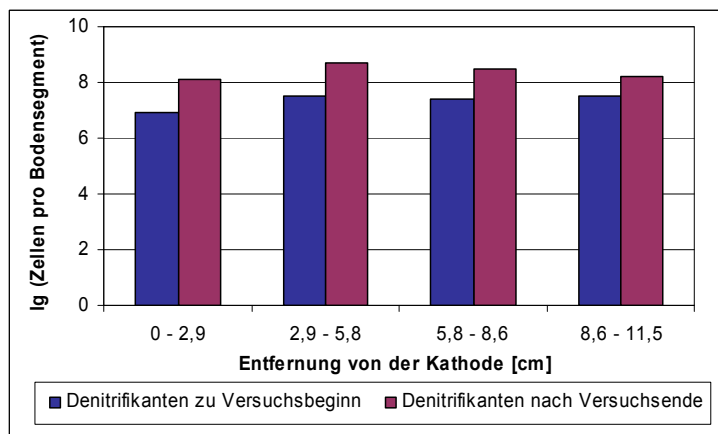


Abb. 4-52: Vergleich der Zellzahlen der denitrifizierenden Mikroorganismen zwischen Versuchsbeginn und -ende in den Bodensegmenten beim Kontrollversuch ohne elektrisches Feld

Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau

Bei diesem Versuch wurde der Boden vor dem Einbringen in die Versuchszelle mit einer Toluollösung vermischt und mit denitrifizierenden Mikroorganismen inokuliert. Die Ergebnisse der Startbeprobung für Toluol in Abb. 4-53 zeigen, dass das zugegebene Toluol gleichmäßig im Boden verteilt war.

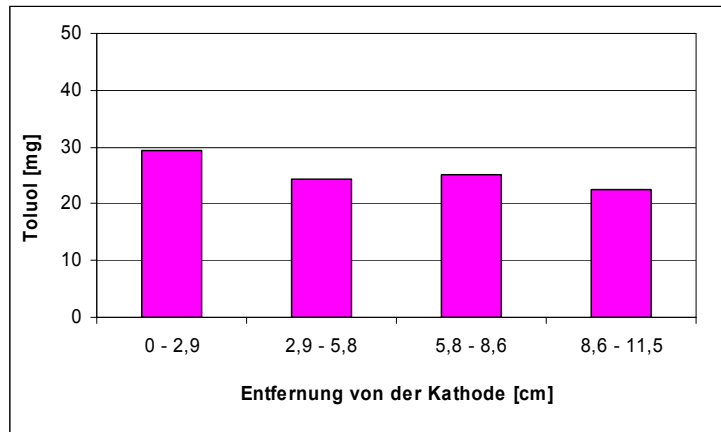


Abb. 4-53: Toluolverteilung im Boden zu Versuchsbeginn beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)

Der Nitratgehalt im Kathodensammelbehälter lag zu Versuchsbeginn bei 890 mg/L. Wie die Kurvenverläufe in Abb. 4-54 zeigen, wurde das Nitrat im elektrischen Feld zur Anode transportiert. Nach Abschalten des elektrischen Feldes nach 24 Stunden änderte sich der Nitratgehalt im Anodensammelbehälter nicht mehr signifikant.

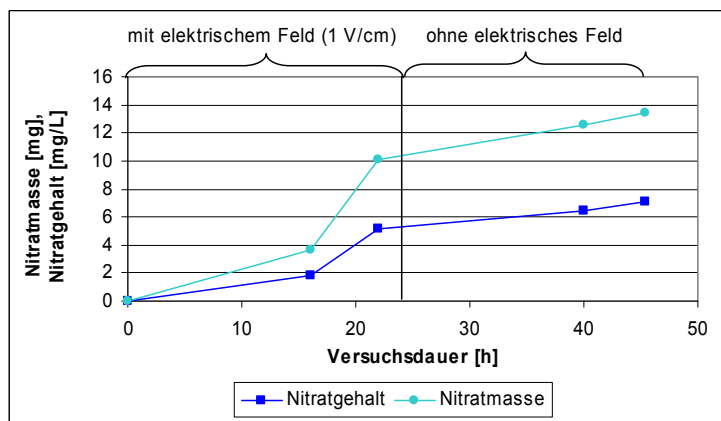


Abb. 4-54: Verlauf der Nitratgehalte im Anodensammelbehälter während des Versuchs zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm, 24 h Elektrolyse)

Bei der Untersuchung der Nitrat-, Toluol- und pH-Verteilung im Boden (Abb. 4-55) nach Versuchsende zeigte sich, dass Nitrat im elektrischen Feld in den Boden transportiert wurde und somit für die denitrifizierenden Mikroorganismen verfügbar war.

Die Toluolgehalte im Boden lagen auf der Kathodenseite bei ca. 2 mg und auf der Anodenseite zwischen 0,5 mg und 1 mg pro Bodensegment.

Auf der Kathodenseite lagen die pH-Werte im alkalischen Bereich bei pH 11,5 und pH 10, während in den Bodensegmenten in Richtung Anode pH-Werte im neutralen Bereich gemessen wurden.

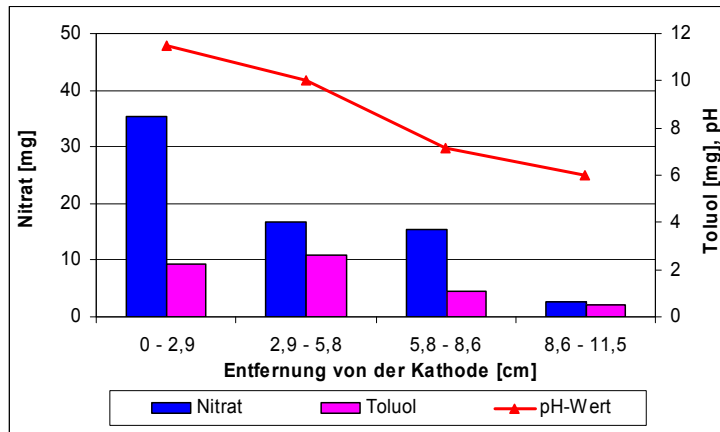


Abb. 4-55: Verteilung von Nitrat und Toluol sowie der pH-Werte im Boden nach Versuchsende beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)

Beim Vergleich der Zellzahlen der denitrifizierenden Mikroorganismen zu Versuchsbeginn und nach Versuchsende (Abb. 4-56) ist zu erkennen, dass nach der Elektrolyse im Nahbereich der Kathode keine Denitrifikanten mehr nachweisbar waren. Dies ist vermutlich auf das stark alkalische Milieu in diesem Bereich zurückzuführen. Auch im nächsten Segment ausgehend von der Kathodenseite ist ein Rückgang der Zellzahlen zu beobachten, was ebenfalls mit dem hohen pH-Wert von ca. 10 zu begründen ist. In den Bodensegmenten auf der Anodenseite lagen die Zellzahlen vor und nach der Elektrolyse auf einem gleichen Niveau.

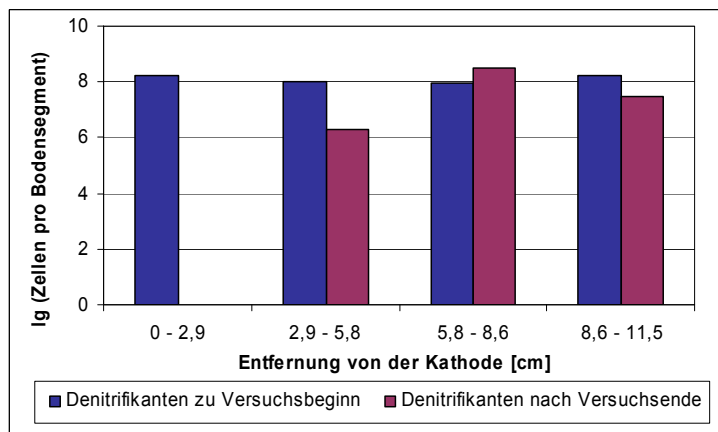


Abb. 4-56: Vergleich der Zellzahlen der denitrifizierenden Mikroorganismen zwischen Versuchsbeginn und -ende in den Bodensegmenten beim Versuch zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau (1 V/cm)

4.3.5.3 Bilanzierung und Diskussion der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau

Nachfolgend ist eine Bilanzierung der am denitrifizierenden Abbau beteiligten Komponenten Nitrat und Toluol für die 3 durchgeführten Versuche aufgeführt.

Nitratbilanz

Der mikrobiologische Abbau von Toluol unter denitrifizierenden Bedingungen sollte zum einen anhand des Rückgangs des Elektronenakzeptors Nitrat gezeigt werden. Nitrat wurde zu Versuchsbeginn in den Kathodensammelbehälter zugegeben und von dort aus im elektrischen Feld in Richtung Anode transportiert. Durch den elektromigrativen Transport von Nitrat zu den im Boden vorliegenden Denitrifikanten sollte der mikrobiologische Abbau von Toluol stimuliert werden. In Tab. 4-16 sind die in den einzelnen Komponenten der Versuchszelle gemessenen Nitratwerte und die prozentualen Anteile an der Gesamtmenge an Nitrat für die drei Versuche zusammengefasst. Bei allen 3 Versuchen lag die Wiederfindungsrate von Nitrat bei ca. 100%. Anhand der Nitratwerte wird deutlich, dass keine mikrobiologische Umsetzung von Nitrat erfolgte, obwohl Nitrat im elektrischen Feld in den Boden zu den denitrifizierenden Mikroorganismen transportiert wurde.

Tab. 4-16: Nitratbilanzen der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System

	Versuchsbeginn	Versuchsende	
	Nitrat [mg]	Nitrat [mg]	Nitrat [% des Ausgangsgehalts]
Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld			
Kathodensammelbehälter	1797	1700	95
Boden	0	123	7
Anodensammelbehälter	0	6	0
Gesamt	1797	1829	102
Kontrollversuch mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld			
Kathodensammelbehälter	1728	1704	99
Boden	0	10	1
Anodensammelbehälter	0	0	0
Gesamt	1728	1714	99
Versuch mit Mikroorganismen und elektrischem Feld			
Kathodensammelbehälter	1774	1737	98
Boden	0	70	4
Anodensammelbehälter	0	14	1
Gesamt	1774	1821	103

Toluolbilanz

Neben dem Rückgang von Nitrat kann auch ein Rückgang von Toluol Hinweise auf einen mikrobiologischen Abbau geben. In Tab. 4-17 sind die gemessenen Toluolwerte dargestellt. Bei allen 3 Versuchen war ein deutlicher Rückgang der Toluolgehalte im Boden zu beobachten. Die Wiederfindungsrate von Toluol lag bei ca. 20 bis 30%. Wie die Nitratwerte anzeigen, ist der Rückgang der Toluolgehalte nicht auf denitrifizierenden Abbau zurückzuführen. Ein aerober Abbau von Toluol kann ausgeschlossen werden, da die Verluste von Toluol beim sterilen Kontrollversuch in der gleichen Größenordnung lagen wie bei den Versuchen mit Mikroorganismen. Möglicherweise sind die hohen Verluste von Toluol auf

Verflüchtigung zurückzuführen. Es ließ sich jedoch nicht feststellen, ob das zugegebene Toluol beim Einbauen des Bodens, während der Elektrolyse oder bei der Probenahme beim Ausbauen des Bodens ausgaste.

Tab. 4-17: Toluolbilanz der Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System

	Versuchsbeginn	Versuchsende	
	Toluol [mg]	Toluol [mg]	Toluol [% des Ausgangsgehalts]
Kontrollversuch ohne Mikroorganismen mit elektrischem Feld			
Kathodensammelbehälter	0	0	0
Boden	78	22	28
Anodensammelbehälter	0	0	0
Gesamt	78	22	28
Kontrollversuch mit Mikroorganismen ohne elektrisches Feld			
Kathodensammelbehälter	0	0	0
Boden	81	15	19
Anodensammelbehälter	0	0	0
Gesamt	81	15	19
Versuch mit Mikroorganismen und elektrischem Feld			
Kathodensammelbehälter	0	5	5
Boden	101	22	22
Anodensammelbehälter	0	0	0
Gesamt	101	27	27

Zusammenfassende Diskussion

Bei den Versuchen zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Batchsystem konnte keine Stimulation des mikrobiologischen Abbaus des Modellschadstoffs Toluol durch den elektrokinetischen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat nachgewiesen werden. Hauptproblem bei den Versuchen im Batchsystem war, obwohl die Elektrolysedauer verkürzt wurde, eine Akkumulation der elektrolytisch gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen im System, die zu einer Veränderung der pH-Werte im Boden führte. Aufgrund der veränderten Milieubedingungen war die Aktivität der denitrifizierenden Mikroorganismen gehemmt. Ein weiteres Problem waren die Verluste von Toluol, die vermutlich auf die hohe Flüchtigkeit von Toluol zurückzuführen waren.

Im Anschluss an die Versuche im Batchsystem wurden die Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus in einem Durchflusssystem durchgeführt. In diesem System, das die Bedingungen in einem natürlichen Aquifer wesentlich genauer abbildet als die Versuche im statischen System, erfolgt ein kontinuierlicher Abtransport der Elektrolyseprodukte und es kommt nicht zur Akkumulation der elektrolytisch gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen.

4.3.6 Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Durchflusssystem (Modellaquifer)

In einem durchströmten Modellaquifer (vgl. Abb. 4-4) wurde die Stimulation des mikrobiologischen Toluolabbaus durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat untersucht. Nitrat wurde dabei in einem elektrischen Gleichstromfeld in die Zonen transportiert, in denen sich denitrifizierende Mikroorganismen und Toluol befanden. Das Versuchskonzept ist in einem Verfahrensfliessbild in Abb. 4-57 dargestellt.

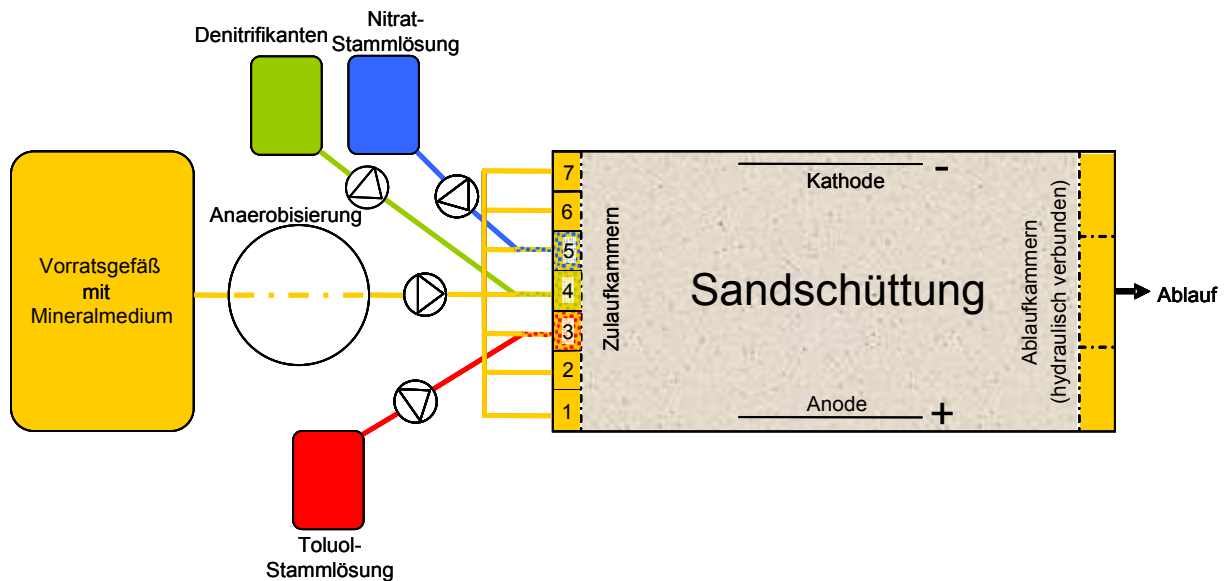


Abb. 4-57: Verfahrensschema des Modellaquifer

Die Versuche zur Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Modellaquifer waren in 4 Versuchsphasen gegliedert (Tab. 4-18). Zunächst wurde die Nitratverteilung im Durchflusssystem ohne Anlegen eines elektrischen Feldes untersucht. Es sollte sich eine schmale Nitrat-Abstromfahne im Abstrom der Zulaufkammer, in welche Nitrat dosiert wurde, ausbilden. Anschließend wurde die Ablenkung von Nitrat im elektrischen Feld bei verschiedenen Spannungen untersucht. Ziel dieser Versuche war die Ermittlung der notwendigen Spannung, um Nitrat im elektrischen Feld zu transportieren. Außerdem wurden die Auswirkungen des elektrischen Feldes auf die pH-Wert-Verteilung untersucht. Im Anschluss wurde zusätzlich zu Nitrat Toluol in das System dosiert. Bei der zuvor ermittelten Spannung wurde untersucht, ob Nitrat elektromigrativ in die Toluol-Abstromfahne abgelenkt wurde. Danach wurden denitrifizierende Mikroorganismen in das System eingebracht und die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat untersucht.

Tab. 4-18: Übersicht der Versuchspakete zur Stimulation des Toluolabbaus durch elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im durchströmten System

Versuchspaket	Versuchsbedingungen				Ziel des Versuchspakets
	Nitrat-Dosierung	Toluol-Dosierung	Denitrifikanten-Dosierung	Angelegte Spannung [V/cm]	
Nitratverteilung ohne elektrisches Feld	+	-	-	-	Untersuchung der Nitratverteilung ohne Anlegen eines elektrischen Feldes
Nitratverteilung im elektrischen Feld	+	-	-	0,25	Untersuchung des Ablenkungsgrades von Nitrat bei verschiedenen Spannungen und Untersuchung des pH-Wertes während der Elektrolyse
				0,125	
				0,075	
Nitrat- und Toluolverteilung im elektrischen Feld	+	+	-	0,125	Untersuchung der Nitrat- und Toluolverteilung bei der zuvor ermittelten benötigten Spannung und Untersuchung eines möglichen elektrochemischen Abbaus von Toluol
Stimulation des Toluolabbaus	+	+	+	0,125	Untersuchung der Stimulation des Toluolabbaus

4.3.6.1 Nitratverteilung ohne elektrisches Feld und bei verschiedenen Spannungen

In Abb. 4-58 sind die Nitratverteilungen beim Betrieb ohne elektrisches Feld sowie beim Betrieb mit 0,075 V/cm, 0,125 V/cm und 0,25 V/cm dargestellt. Die Größe der Kreise entspricht den Nitratgehalten in mg/L. Der maximale Nitratgehalt lag bei ca. 390 mg/L. Ohne Anlegen eines elektrischen Feldes bildete sich im Abstrom der Zulaufkammer 5, in welche Nitrat dosiert wurde, eine schmale Nitratfahne aus (Abb. 4-58 A). Über die Höhe der Sandschüttung betrachtet lagen die Nitratgehalte in den 4 horizontalen Ebenen in der gleichen Größenordnung.

Beim Betrieb mit 0,075 V/cm (Abb. 4-58 B) war eine Migration der Nitrationen zu beobachten. Allerdings wurde das Nitrat nicht ausreichend in den Abstrom der Zulaufkammer 3, in welche im Anschluss an die Versuche zur Nitratableitung das Toluol dosiert wurde, abgelenkt.

Die Nitratverteilung beim Betrieb mit 0,125 V/cm (Abb. 4-58 C) zeigt, dass die Migration der Nitrationen stärker war als beim Betrieb mit 0,075 V/cm. Beim Vergleich mit der Nitratverteilung ohne Betrieb des elektrischen Feldes waren vor allem im mittleren Bereich des Modellaquifers in ca. 60 - 80 cm Abstand vom Zulauf deutlich erhöhte Nitratgehalte zu beobachten.

Die stärkste Migration war beim Betrieb mit 0,25 V/cm zu erkennen (Abb. 4-58 D). Bei dieser Feldstärke war die Ablenkung in allen 4 horizontalen Ebenen zu beobachten.

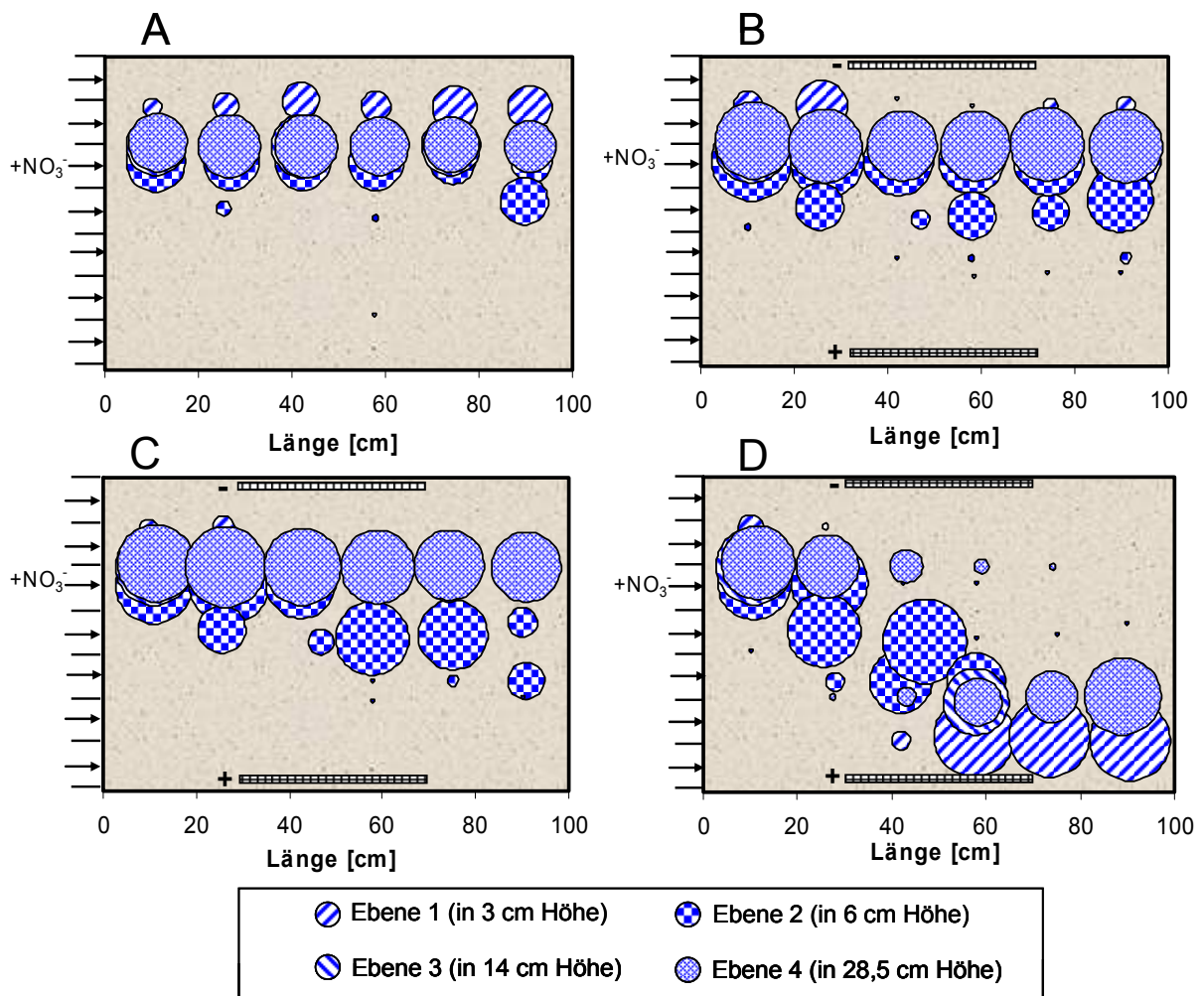


Abb. 4-58: Nitratverteilung im Modellaquifer beim Betrieb ohne elektrisches Feld (A), bei 0,075 V/cm (B), bei 0,125 V/cm (C) und bei 0,25 V/cm (D) (Aufsicht)

4.3.6.2 pH-Wert-Verteilung bei verschiedenen Spannungen

Wie anhand der pH-Wert-Verteilung in Abb. 4-59 zu erkennen ist, kam es beim Betrieb mit 0,25 V/cm (Abb. 4-59 C) im näheren Umfeld sowie im Abstrom der Elektroden zu einer deutlichen Erhöhung bzw. Erniedrigung der pH-Werte. Die blauen Kreise symbolisieren erhöhte pH-Werte im Bereich der Kathode und die roten Kreise niedrige pH-Werte auf der Anodenseite. Im mittleren Bereich des Modellaquifers, in dem später der mikrobiologische Abbau von Toluol stimuliert werden sollte, lagen pH-Werte vor, bei denen kein mikrobiologischer Abbau zu erwarten war. Der Betrieb des Systems mit 0,25 V/cm war somit für die Untersuchungen zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol nicht geeignet.

Die pH-Wert-Verteilung beim Betrieb mit 0,125 V/cm ist in Abb. 4-59 B dargestellt. Beim Vergleich mit der Verteilung beim Betrieb mit 0,25 V/cm ist zu erkennen, dass im mittleren Bereich des Modellaquifers, in welchem später die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus erfolgen sollte, überwiegend neutrale pH-Werte vorlagen. Lediglich in den Randbereichen im Abstrom der Elektroden sowie an den Probenahmestellen im Abstand von 90 cm vom Zulauf kam es zu einer Veränderung der pH-Werte.

Beim Betrieb mit 0,075 V/cm war eine Veränderung der pH-Werte nur in den Randbereichen im Abstrom der Elektroden zu beobachten (Abb. 4-59 A). Die Reduzierung der Spannung führte zu einer weniger stark ausgeprägten Veränderung der pH-Werte in dem System.

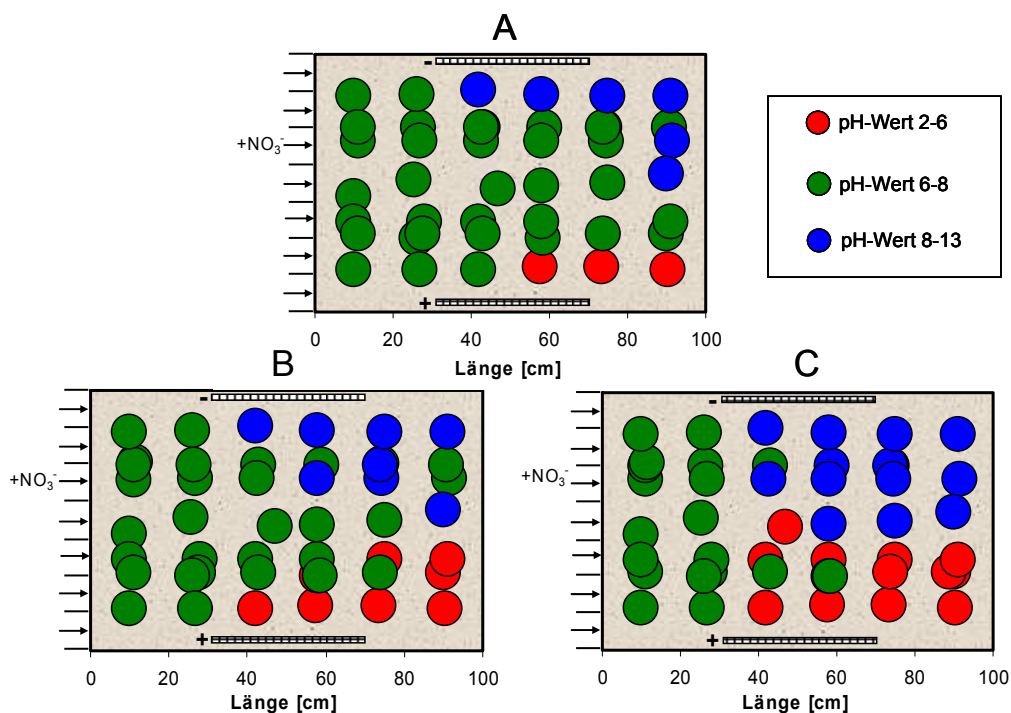


Abb. 4-59: Verteilung der pH-Werte im Durchflusssystem beim Betrieb mit elektrischem Feld bei 0,075 V/cm (A), bei 0,125 V/cm (B) und bei 0,25 V/cm (C) (Aufsicht)

Zusammenfassung der Versuche zur Ablenkung von Nitrat im elektrischen Feld

Zunächst wurde die Nitratverteilung ohne Anlegen eines elektrischen Feldes in dem durchströmten System untersucht. Es bildete sich eine schmale Nitratfahne im Abstrom der Zulaufkammer 3, in welche das Nitrat dosiert wurde, aus. Diese schmale Abstromfahne mit geringer Querdispersion entspricht den Verhältnissen an kontaminierten Standorten (siehe Kap. 3.1.3)

Ausgehend von dieser Nitratverteilung wurde anschließend die Ablenkung der Nitrat-Abstromfahne im elektrischen Feld untersucht. Es zeigte sich, dass bei unterschiedlichen Spannungen das zudosierte Nitrat unterschiedlich stark abgelenkt wurde. Bei 0,125 V/cm war die Migration ausreichend, um Nitrat in die Bereiche zu transportieren, in denen später der mikrobiologische Abbau von Toluol stimuliert werden sollte.

Neben der Ablenkung von Nitrat wurde die bei der Elektrolyse eintretende Änderung der pH-Werte in dem System untersucht. Voraussetzung für eine Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol war ein neutrales Milieu in den Bereichen, in denen der Abbau stimuliert werden sollte. Die Versuche zeigten, dass es beim Betrieb mit 0,125 V/cm lediglich im Bereich der Elektroden und in deren Abstrom zu einer Änderung der pH-Werte kam.

Anhand der Versuchsergebnisse konnte somit die benötigte Spannung von 0,125 V/cm für die weiteren Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Toluolabbaus ermittelt werden.

4.3.6.3 Nitrat- und Toluolverteilung

Nach der Ermittlung der benötigten Spannung für eine ausreichende Ablenkung der Nitrationen wurde im nächsten Schritt zusätzlich zur Nitratdosierung die Dosierung von Toluol in die Zulaufkammer 3 gestartet. In Abb. 4-60 sind die Verteilungen von Nitrat und Toluol für den Betrieb ohne elektrisches Feld (A) und für den Betrieb mit 0,125 V/cm (B) dargestellt. Ohne Anlegen eines elektrischen Feldes verliefen die beiden Abstromfahnen parallel zueinander, ohne dass es zu einer Überlagerung kam. Beim Betrieb mit elektrischem Feld wurden die Nitrationen abgelenkt. Dadurch kam es zu einer Überlagerung von Nitrat und Toluol an mehreren Probenahmestellen. Die Ergebnisse zeigten, dass eine Stimulation des mikrobiologischen Toluolabbaus durch die Ablenkung des Elektronenakzeptors Nitrat im elektrischen Feld möglich sein sollte.

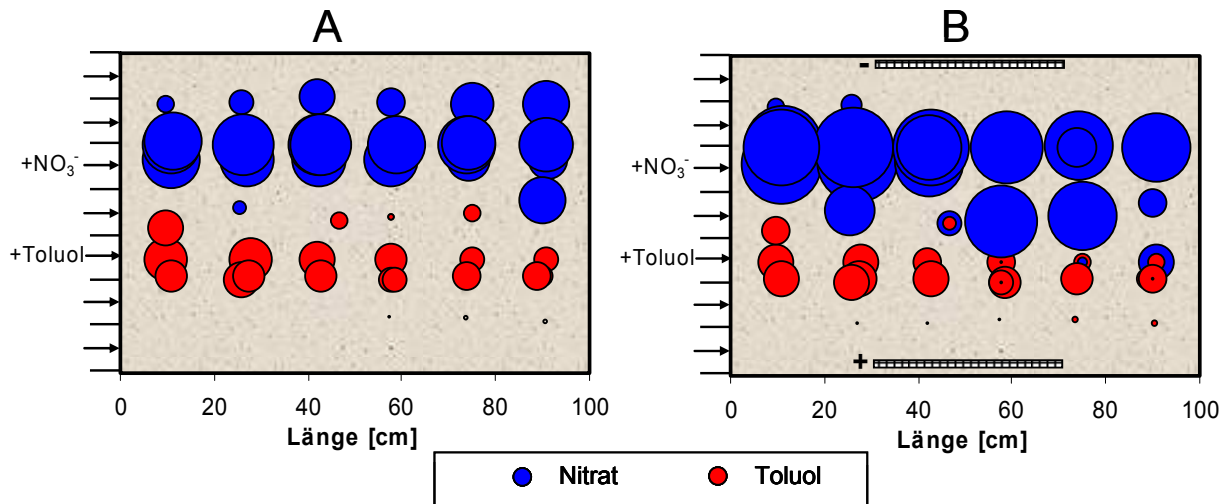


Abb. 4-60: Nitrat- und Toluolverteilung beim Betrieb ohne elektrisches Feld (A) und bei 0,125 V/cm (B) (Aufsicht)

4.3.6.4 Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im Durchflusssystem

Für die Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol wurde eine Mischkultur denitrifizierender Mikroorganismen in das Durchflusssystem eingebracht. Die Mikroorganismen wurden zuvor in Batchflaschen mit Mineralmedium, Toluol als Kohlenstoffquelle und Nitrat als Elektronenakzeptor inkubiert und waren somit an die Bedingungen im Modellaquifer adaptiert. Mit einer Schlauchpumpe wurden die Mikroorganismen kontinuierlich in die mittlere Zulaufkammer 4 dosiert.

Nach dem Start der Dosierung der Mikroorganismen wurden zunächst die Toluol- und Nitratverteilungen ohne Betrieb des elektrischen Feldes untersucht (Abb. 4-61 A). Wie bereits bei den sterilen Versuchen beobachtet werden konnte, verliefen die beiden Abstromfahnen parallel zueinander. Die Kohlenstoffquelle Toluol und der Elektronenakzeptor Nitrat lagen getrennt voneinander vor, so dass beim Betrieb ohne elektrisches Feld die denitrifizierenden Mikroorganismen das Toluol nicht verwerten konnten.

Bei Anlegen eines elektrischen Feldes wurde das Nitrat in die Toluolfahne abgelenkt (Abb. 4-61 B). Im Überlappungsbereich lagen den denitrifizierenden Mikroorganismen somit Toluol und Nitrat vor. Beim Betrieb mit elektrischem Feld sind die niedrigen Toluolgehalte an den Probenahmestellen im Abstand von ca. 80 cm vom Zulauf auffällig, die auf einen mikrobiologischen Abbau von Toluol hinweisen.

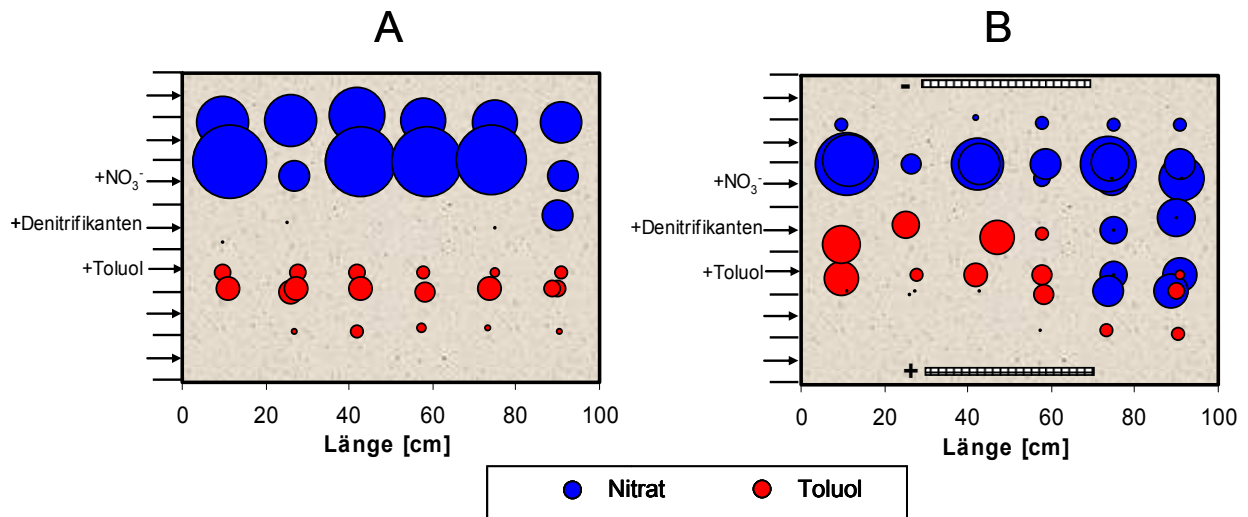


Abb. 4-61: Nitrat- und Toluolverteilung der Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat; A: Kontrollversuch ohne elektrisches Feld; B: mit elektrischem Feld (0,125 V/cm); (Aufsicht)

Ein Nachweis der Stimulation des denitrifizierenden Abbaus von Toluol anhand einer Bilanzierung des Verbrauchs des Elektronenakzeptors Nitrat war aufgrund zu großer Schwankungen der Zulaufkonzentrationen von Nitrat nicht möglich. Bei der Bilanzierung von Toluol traten ebenfalls Probleme auf. Aufgrund von Verflüchtigung gab es Verluste von Toluol in der Freiwasserzone der Ablaufkammer, so dass es zu Minderbefunden im Ablauf kam.

Neben dem Verbrauch des Elektronenakzeptors Nitrat und einem Rückgang von Toluol kann der denitrifizierende Abbau von Toluol auch anhand der Zwischenprodukte der Denitrifikation (vgl. Gleichung 1 bis Gleichung 4 in Kap. 3.1.2) nachgewiesen werden. Bei den Versuchen zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat wurde neben Toluol und Nitrat auch Nitrit, das beim initialen Schritt der Denitrifikation durch Reduktion von Nitrat als Zwischenprodukt gebildet wird, untersucht. Die Ergebnisse der Nitritbestimmungen sind in Abb. 4-62 dargestellt.

Beim Kontrollversuch ohne elektrisches Feld mit Denitrifikanten konnte Nitrit an 3 Probenahmestellen in geringen Konzentrationen nahe der Bestimmungsgrenze (0,5 mg/L) des Analysenverfahrens nachgewiesen werden (Abb. 4-62 A).

Beim Betrieb mit elektrischem Feld und Denitrifikanten (Abb. 4-62 B) wurden hohe Nitritgehalte von bis zu 8 mg/L im Überlappungsbereich von Nitrat und Toluol im hinteren Bereich des Systems nachgewiesen, in dem der denitrifizierende Abbau erwartet wurde. Im

Vergleich dazu wurden in diesem Bereich des Systems beim Kontrollversuch mit elektrischem Feld ohne Denitrifikanten kein Nitrit nachgewiesen (Daten nicht gezeigt).

Anhand der hohen Nitritgehalte im Überlappungsbereich von Nitrat und Toluol sowie des signifikanten Unterschieds der Nitritverteilung im Vergleich zu den Kontrollversuchen konnte die Stimulation des denitrifizierenden Abbaus von Toluol nachgewiesen werden.

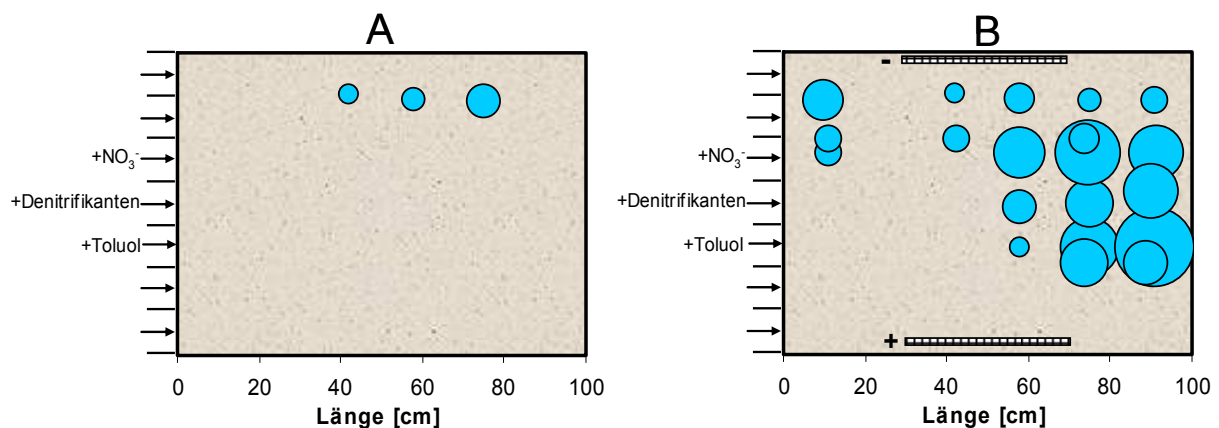


Abb. 4-62: Nitritverteilung der Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat; A: Kontrollversuche mit Denitrifikanten ohne elektrisches Feld; B: Versuch zur Stimulation mit Denitrifikanten und elektrischem Feld (0,125 V/cm); (Aufsicht)

Zusammenfassende Diskussion

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass eine Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch die Nutzung elektrokinetischer Prozesse möglich ist. Während es im Batchsystem aufgrund der Akkumulation der Elektrolyseprodukte zu einer Verschiebung der pH-Werte in den physiologisch ungünstigen Bereich kam, konnte der mikrobiologische Abbau des Modellschadstoffs Toluol im Durchflusssystem gezeigt werden.

Die Versuche im Durchflusssystem spiegeln die Verhältnisse an kontaminierten Standorten wider. Die Elektrolyseprodukte werden mit dem Grundwasserstrom abtransportiert, so dass die pH-Wert-Problematik, wie sie bei den Versuchen im Batchsystem beobachtet wurde, in-situ nicht auftritt. Des Weiteren liegen in natürlichen Böden Puffersysteme vor, durch die je nach Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität H^+ - und OH^- -Ionen abgepuffert werden.

Darüber hinaus kann im Feld einer Verschiebung des pH-Werts dadurch begegnet werden, dass die Elektroden durch Membranen oder Ionenaustauscher vom Grundwasser abgetrennt werden.

4.3.7 Beispielhafte Berechnung der Betriebskosten

Im Folgenden werden die zu erwartenden Betriebskosten des Verfahrens in Bezug auf die laufenden Energiekosten abgeschätzt. Zur Verdeutlichung des Fallbeispiels ist das Prinzip der Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch die Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte in Abb. 4-63 dargestellt. In Bild A ist die Dispersion von Elektronenakzeptoren (Nitrat, Sulfat) und Nährstoffen (Phosphat, Ammonium) in der μm -Skala (Abb. 4-63 A, unten) sowie im mm-cm-Bereich (Abb. 4-63 A, oben) abgebildet. Im elektrischen Feld, das durch die Kathode und die Anode im oberen Bild angedeutet ist, kommt es im Abstrom eines Schadstoff-Pools zu einer besseren Durchmischung der am mikrobiologischen Abbau beteiligten Komponenten, während in Abb. 4-63 B eine verminderte Abbauleistung durch Massentransfer-Limitationen von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen vorliegt.

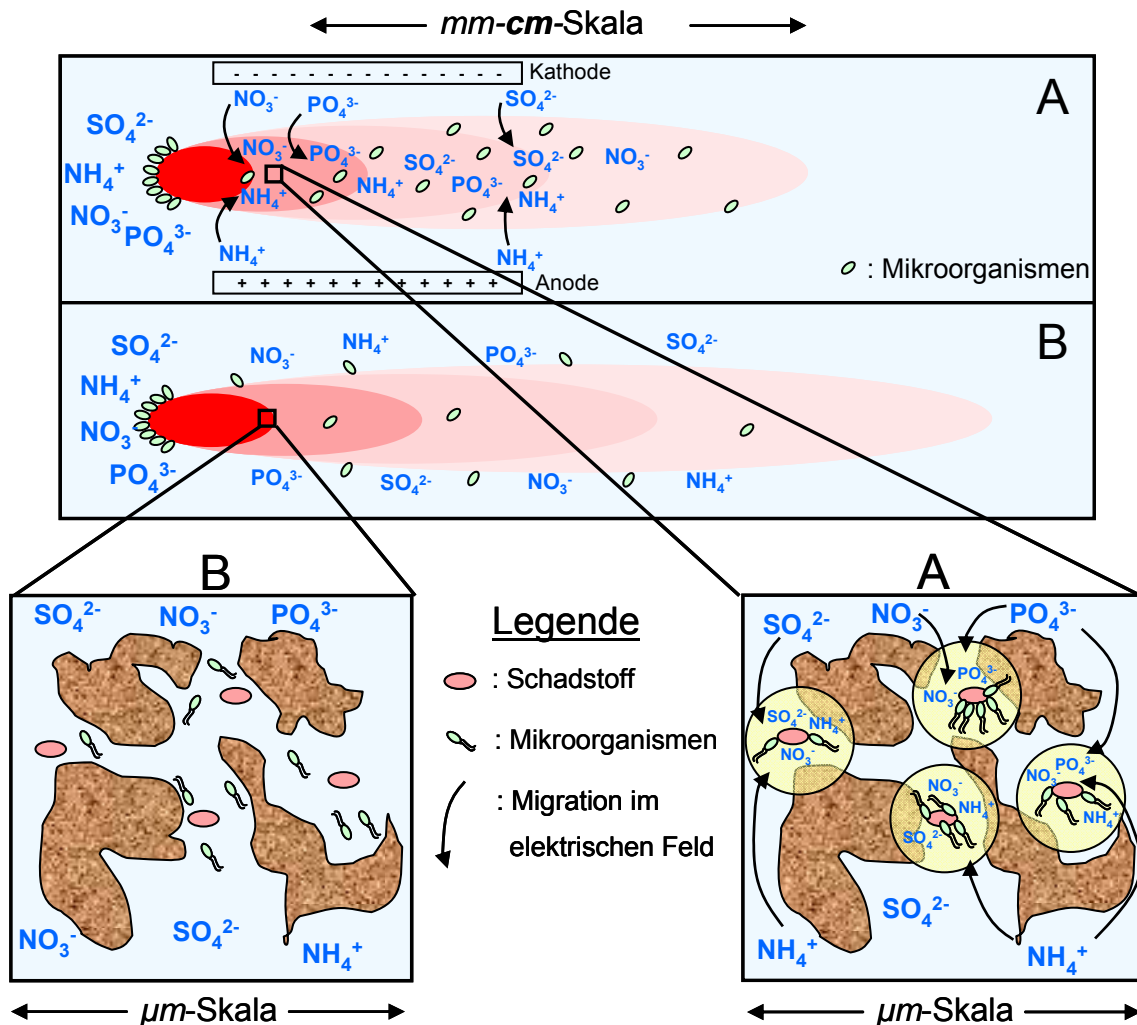


Abb. 4-63: Prinzip der Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus durch Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte; A: Stimulation durch elektrokinetische Dispersion von Nährstoffen und Elektronenakzeptoren; B: Limitierung des mikrobiologischen Abbaus durch Massentransfer-Limitationen

Die Berechnung der Betriebskosten erfolgt für das in nachstehender Abb. 4-64 dargestellte Beispiel. Zur Vereinfachung wurde in dem Fallbeispiel mit flächigen Elektroden gerechnet, während bei einer Feldanwendung aufgrund der einfacheren Installation im Boden der Einsatz von Stabelektroden diskutiert wird.

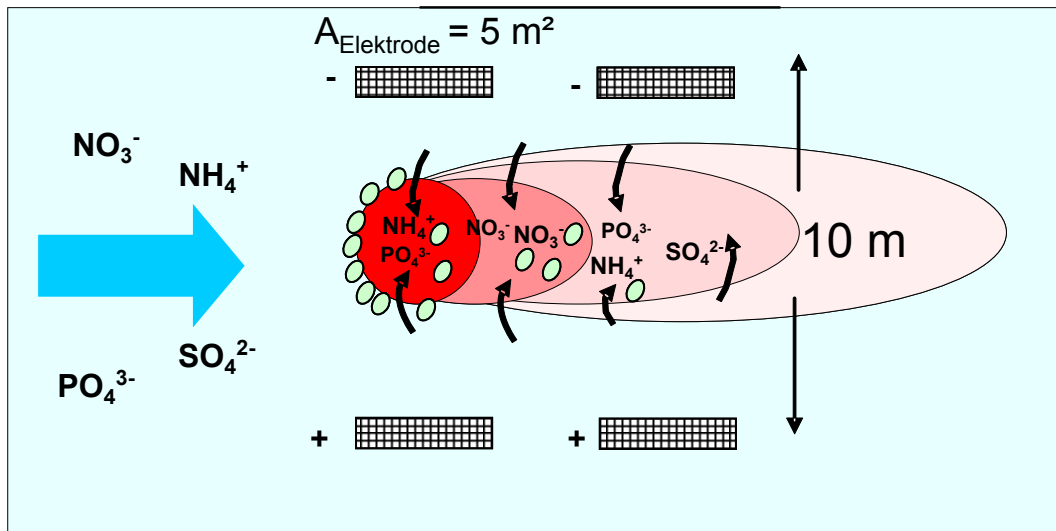


Abb. 4-64: Fallbeispiel zur Berechnung der zu erwartenden Betriebskosten des Bio-Elektrokinetik-Verfahrens

Es werden zwei Elektrodenpaare mit einer jeweiligen Elektrodenfläche von 5 m^2 in einem Abstand von jeweils 10 m in den Untergrund eingebracht. Damit ergibt sich ein behandeltes Boden- bzw. Grundwasservolumen von insgesamt 100 m^3 . Angestrebt wird eine Querdispersion im cm -Bereich. Bei Laborversuchen im Durchflusssystem zeigte sich bei einer Feldstärke von $0,125 \text{ V/cm}$ eine Ablenkung von Nitrat von ca. 10 cm . Um eine Querdispersion im Berechnungsbeispiel von ca. 1 cm zu bewirken, wird demnach eine benötigte Feldstärke von $0,01 \text{ V/cm}$ angenommen. Die elektrische Leitfähigkeit des Grundwassers wird mit $0,75 \text{ mS/cm}$ (vgl. Grundwasser Lahr in Tab. 4-15) angenommen.

Die elektrische Leistung errechnet sich nach folgender Gleichung 12:

Gleichung 12:
$$P = E \times d \times A \times \sigma$$

- mit:
- E = elektrische Feldstärke [V/cm]
 - d = Abstand zwischen den Elektroden [cm]
 - A = Elektrodenfläche [cm^2]
 - σ = elektrische Leitfähigkeit des Grundwassers [S/cm]

Damit ergibt sich für das Berechnungsbeispiel eine elektrische Leistung von:

$$P = 0,01 \text{ V/cm} \times 1.000 \text{ cm} \times 50.000 \text{ cm}^2 \times 0,00075 \text{ S/cm} = 375 \text{ W}$$

Bei zwei Elektrodenpaaren beträgt der gesamte Energiebedarf 750 W. Berechnet mit einem Strompreis von 0,2 Euro/kWh, ergeben sich somit Betriebskosten von:

$$\text{Betriebskosten: } 0,75 \text{ kW} \times 24 \text{ h} \times 0,2 \text{ Euro/kWh} = 3,6 \text{ Euro/Tag}$$

Die Betriebskosten des Verfahrens liegen damit in einem Bereich, der im Vergleich zu bestehenden Sanierungsverfahren als wirtschaftlich wettbewerbsfähig anzusehen ist. Neben den Betriebskosten sind auch weitere laufende Kosten wie z.B. für Probenahme, Instandhaltung, Analytik und Personal zu berücksichtigen, die sich jedoch im Vergleich zu anderen Sanierungstechnologien nicht unterscheiden. Hinzu kommen die Installations- und Montagekosten, die jedoch im Rahmen des Projekts nicht bewertet werden konnten.

5 Zusammenfassende Diskussion

5.1 Gegenüberstellung der Zielsetzung und der Ergebnisse

Ziel des Forschungsvorhabens war es, durch Anlegen eines elektrischen Feldes in-situ die auftretenden elektrokinetischen Transportphänomene zur Überwindung der vorhandenen Massentransfer-Limitationen zu nutzen und damit den mikrobiologischen Schadstoffabbau gezielt zu stimulieren. Zur Erreichung des Forschungsziels wurden systematische Untersuchungen zum elektrokinetischen Transport von am mikrobiologischen Abbau beteiligten Komponenten durchgeführt. Außerdem wurden die Randbedingungen zur Ausbildung elektrischer Felder im Untergrund untersucht. Das Verfahrensprinzip wurde im Labormaßstab in einem statischen System (Batchsystem) und in einem Durchflusssystem (Modellaquifer) getestet.

Nachfolgend sind die Ergebnisse der einzelnen Arbeitspakete zusammengefasst:

Systematische Untersuchung des elektromigrativen Transports von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen in elektrokinetischen Laborzellen

Im Rahmen dieser Versuche konnte der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren Nitrat und Sulfat sowie der Nährstoffe Ammonium und Phosphat in sandigem Boden gezeigt werden. Für die untersuchten Ionenspezies wurden die Transportparameter Abstandsgeschwindigkeit und Massentransport in Abhängigkeit der Feldstärke sowie der Ionenkonzentrationen bestimmt. Versuche mit Ionengemischen zeigten, dass durch konkurrierende Transportprozesse im elektrischen Feld die Transportraten der einzelnen Ionenspezies verringert waren. Der elektromigrative Transport der Elektronenakzeptoren und Nährstoffe konnte auch in Grundwasser nachgewiesen werden. Aufgrund der höheren

Pufferkapazität des Grundwassers gegenüber den synthetischen Salzlösungen fielen die Veränderungen der pH-Werte im Grundwasser deutlich geringer aus.

Der elektromigrative Transport von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen konnte anhand der Versuche charakterisiert werden. Eine Abschätzung der notwendigen Feldstärken für die elektrokinetische Dispersion ist auf Grundlage der Ergebnisse möglich.

Systematische Untersuchungen zum Transport und zur Stoffwechselaktivität von Mikroorganismen im elektrischen Feld

Die Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat im Durchflusssystem zeigten, dass die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen bei der angewandten Feldstärke (0,125 V/cm) nicht beeinträchtigt war. Durch Anlegen des elektrischen Feldes konnte der mikrobiologische Schadstoffabbau stimuliert werden.

Außerdem wurden bei den Stimulationsversuchen im Batchsystem nach der elektrokinetischen Behandlung des Bodens (Spannungsgradient: 1 V/cm) stoffwechselaktive denitrifizierende Mikroorganismen in den Bereichen nachgewiesen, in denen es nicht zu einer pH-Wert-Verschiebung in physiologisch ungünstige Bereiche kam.

Insgesamt konnten somit keine direkten negativen Auswirkungen des elektrischen Feldes auf die Stoffwechselaktivität der untersuchten Mikroorganismen bei den angewandten Feldstärken beobachtet werden. Allerdings kann es infolge der Freisetzung der Elektrolyseprodukte (H^+ - und OH^- -Ionen) zu einer Veränderung der Milieubedingungen und somit zur Hemmung der Stoffwechselaktivität kommen. Bei Feldanwendungen müssen die Elektroden gegebenenfalls durch Membranen oder Ionenaustauscher vom Grundwasser abgetrennt werden, um eine Freisetzung der Elektrolyseprodukte ins Grundwasser zu unterbinden.

Da mit dem angewandten Most-Probable-Number (MPN)-Verfahren nur stoffwechselaktive Mikroorganismen erfasst werden, konnte aufgrund der starken pH-Veränderungen im Batchsystem bedingt durch die Akkumulation elektrolytisch gebildeter H^+ - und OH^- -Ionen der elektrokinetische Transport von Mikroorganismen nicht wie geplant in dem kleinskaligen Batchsystem untersucht werden. Eine alternative Versuchskonzeption wurde aus zeitlichen Gründen im Rahmen dieses Projektes nicht untersucht, so dass zum elektrokinetischen Transport von Mikroorganismen keine Ergebnisse erzielt wurden.

Abgrenzung des biologischen Abbaus von abiotischen, elektrochemischen Prozessen

Untersuchungen zur direkten elektrochemischen Umsetzung des Modellschadstoffs Naphthalin-1,5-disulfonsäure wurden an rotierenden Scheibenelektrode durchgeführt. Als

Elektrodenmaterialien wurden Platin und bordotierte Diamantelektroden eingesetzt. An der Platin-Elektrode wurden die Protonen der Naphthalin-1,5-disulfonsäure im Potentialbereich zwischen (- 0,4) V und (-0,8) V gegen Ag/AgCl ges. KCl unter stofftransport-kontrollierten Bedingungen reduziert. An den bordotierten Diamantelektroden erfolgte keine elektrochemische Zersetzung der Modellsubstanz Naphthalin-1,5-disulfonsäure.

Neben den cyclovoltammetrischen Untersuchungen konnte anhand der Versuche zur Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektrokinetischen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat bei den eingesetzten Feldstärken kein elektrochemischer Abbau von Toluol beobachtet werden.

Optimierung der elektrokinetischen Parameter zur Ausbildung des elektrischen Feldes in gut durchlässigen und in bindigen Böden

Bei Versuchen zur Ionenmigration in verschiedenen Böden mit unterschiedlichen Durchlässigkeiten zeigte sich eine Abhängigkeit der Ionenmigration von der Kornzusammensetzung, dem freien Wasseranteil im Boden und der angelegten Klemmspannung. In Böden mit höherer Durchlässigkeit traten größere Migrationsgeschwindigkeiten auf.

Der Einfluss des elektrischen Feldes in Form von eventuell auftretenden Streuströmen auf die Stabilität von Elektrodenmaterialien wurde anhand 3 verschiedener Edelmehle untersucht. Bei einem der untersuchten Edelmehle konnte eine Eisenoxidbildung beobachtet werden, was anhand einer Massenänderung nachgewiesen wurde.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde die Stabilität von bordotierten Diamantelektroden untersucht. Dabei wurde die Anode oxidiert und es kam zur Schichtablösung. An der Kathode zeigte sich eine Verkalkung. In Langzeit-Stabilitätsversuchen wurden DSA-, bordotierte Diamantelektroden sowie Edelmehlelektroden 11 Monate in Grundwasser ausgelagert. Dabei zeigte sich lediglich bei DSA-Elektroden ein leichter korrosiver Angriff.

Insgesamt konnten anhand der Untersuchungen im Rahmen dieses Arbeitspaketes Erkenntnisse über die Optimierung der elektrokinetischen Parameter gewonnen werden. Bei der Übertragung der Ergebnisse auf Feldanwendungen (upscaling) müssen bei verfahrenstechnischen Fragestellungen die jeweiligen Standortbedingungen berücksichtigt werden. Bei den Untersuchungen verschiedener Elektrodenmaterialien zeigte sich, dass bordotierte Diamantelektroden eine vergleichsweise hohe Stabilität aufweisen und somit - unter diesem Aspekt - für den Einsatz in diesem Verfahren geeignet sind.

Auswirkung von Heterogenitäten z.B. Tonlinsen auf die Ausbildung des elektrischen Feldes

In diesem Arbeitspaket sollte gezielt untersucht werden, welche Auswirkungen ein heterogener Untergrund auf die Ausbildung des elektrischen Feldes hat. Dies wurde mit Hilfe einer eingesetzten Tonlinse in einem Modellaquifer simuliert.

Es konnte gezeigt werden, dass Heterogenitäten im Boden die lokale elektrische Feldstärke, den Verlauf der Feldlinien und die lokale Stromstärke beeinflussen. Der Strom floss bevorzugt durch die Tonlinse aufgrund der höheren elektrischen Leitfähigkeit des Tonminerals im Vergleich zur umgebenden sandigen Phase. Das lokale elektrische Feld war in der Tonlinse aufgrund der niedrigeren lokalen Widerstände vergleichsweise schwächer als in dem quarzhaltigen Sand.

Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im statischen System (Batchsystem)

Im Rahmen dieses Arbeitspakets wurde die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus des Modellschadstoffs Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat untersucht. In einer Versuchszelle wurde Nitrat elektromigrativ in einen zuvor mit Toluol und denitrifizierenden Mikroorganismen angereicherten Boden transportiert.

Aufgrund von pH-Wert-Änderungen im Boden bedingt durch die elektrolytisch gebildeten H^+ - und OH^- -Ionen war die mikrobiologische Aktivität gehemmt und eine Stimulation durch elektrokinetische Effekte konnte nicht erreicht werden.

Die pH-Problematik im Batchsystem wurde nicht eingehender untersucht, da im Anschluss die Versuche zur Stimulation unter feldnahen Bedingungen in einem Durchflusssystem durchgeführt wurden, in welchem es aufgrund des kontinuierlichen Abtransports nicht zu einer Akkumulation der Elektrolyseprodukte kommt. Im Feld besteht darüber hinaus die Möglichkeit die Elektroden durch Membranen oder Ionenaustauscher zu separieren, um einen Eintrag der Elektrolyseprodukte ins Grundwasser zu verhindern.

Kombination Elektrokinetik/biologischer Abbau im Durchflusssystem (Modellaquifer)

Im Durchflusssystem konnte die Stimulation des mikrobiologischen Abbaus von Toluol durch den elektromigrativen Transport des Elektronenakzeptors Nitrat gezeigt werden. Der Elektronenakzeptor Nitrat wurde dabei im elektrischen Feld in eine Schadstofffahne eingebracht und wurde dort von denitrifizierenden Mikroorganismen zum Schadstoffabbau verwendet.

Die Versuche im Durchflusssystem spiegeln die Verhältnisse an kontaminierten Standorten wider. Die Elektrolyseprodukte werden mit dem Grundwasserstrom abtransportiert, so dass die pH-Wert-Problematik, wie sie bei den Versuchen im Batchsystem beobachtet wurde, in-

situ nicht auftritt. Des Weiteren liegen in natürlichen Böden Puffersysteme vor, durch die je nach Säure- bzw. Basenneutralisationskapazität H^+ - und OH^- -Ionen abgepuffert werden.

Darüber hinaus kann im Feld einer Verschiebung des pH-Werts dadurch begegnet werden, dass die Elektroden durch Membranen oder Ionenaustauscher vom Grundwasser abgetrennt werden.

Das Verfahrensprinzip der Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus konnte erfolgreich gezeigt werden.

Wirtschaftlichkeit des Verfahrens

Die Simulation des Verfahrens im Labormaßstab hat gezeigt, dass sich die Betriebskosten im Vergleich zu bestehenden Sanierungsverfahren als wirtschaftlich wettbewerbsfähig darstellen. Neben den Betriebskosten sind auch weitere laufende Kosten wie z.B. für Probenahme, Instandhaltung, Analytik und Personal zu berücksichtigen, die sich jedoch im Vergleich zu anderen Sanierungstechnologien nicht unterscheiden.

5.2 Bewertung und innovativer Beitrag des Verfahrens

Die im Rahmen des Forschungsprojektes erzielten Ergebnisse haben gezeigt, dass durch die Nutzung elektrokinetischer Prozesse zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus ein erhebliches Potential besteht, die oftmals im Feld vorherrschenden Limitationen durch ungleichmäßige Verteilung der einzelnen am mikrobiologischen Abbau beteiligten Komponenten zu überwinden. Am Beispiel des elektrokinetischen Transports des Elektronenakzeptors Nitrat konnte eine Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus gezeigt werden.

Bei dem Verfahren kann die Dispersion von Nährstoffen und Elektronenakzeptoren gezielt über die elektrische Feldstärke geregelt werden. Darüber hinaus kann die Transportrichtung durch Umpolung des elektrischen Feldes geändert werden. Aufgrund der einfachen und gezielten Steuerbarkeit besitzt das Verfahren entscheidende Vorteile gegenüber Konkurrenzverfahren.

Durch die Möglichkeit der Kombination mit bereits bestehenden Sanierungstechniken erweitert sich das Anwendungsgebiet im Bereich der Altlastensanierung. Werden z.B. im Rahmen einer ENA-Maßnahme (Enhanced Natural Attenuation) zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus Nährstoffe bzw. Elektronenakzeptoren ins Grundwasser dosiert, so besteht die Möglichkeit mit dem Elektrokinetik-Verfahren die Verteilung der dosierten Substanzen im Untergrund zu verbessern.

5.3 Voraussichtliche Nutzung bzw. beabsichtigte Umsetzung der Forschungsergebnisse

Das Projekt zur Entwicklung eines Verfahrens zur Nutzung elektrokinetischer Dispersions-effekte zur Überwindung von Massentransfer-Limitationen bei der mikrobiologischen Boden- und Grundwassersanierung ist dem Fachgebiet Umwelttechnik zuzuordnen. Die Ergebnisse kommen dem Wirtschaftszweig Energie- und Wasserversorgung zugute. Die Nutzung betrifft auch die Wirtschaftszweige Chemische Industrie, Textilgewerbe, Mineralölverarbeitung sowie der Metallverarbeitenden Industrie, da Grundwasserverunreinigungen primär in diesen Bereichen entstanden sind.

Die am TZW bzw. durch die im projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Ingenieurbüros bearbeiteten Standorte können zeitnah im Hinblick auf ein Folgevorhaben im Pilotmaßstab geprüft werden.

5.4 Wirtschaftliche Bedeutung der Ergebnisse für kmUs

Die Bearbeitung von Altlasten und Grundwasserschäden liegt vorwiegend in der Hand kleiner und mittlerer Unternehmen, die als „Standort-Büros“ tätig sind. Viele Standorte wurden in der Vergangenheit bereits erkundet, so dass Schadstoffinventar und -ausbreitung sowie die Verteilung von Elektronenakzeptoren und Nährstoffen bekannt sind. Für eine Sanierung der kontaminierten Standorte fehlen indes oftmals geeignete und kostengünstige Verfahren.

Mit dem Verfahren zur Nutzung elektrokinetischer Dispersionseffekte zur Stimulation des mikrobiologischen Schadstoffabbaus besteht ein hohes Potential zur Anwendung im Bereich der Altlastensanierung. Die Machbarkeit des Verfahrens wurde gezeigt und die Randbedingungen des Verfahrens ermittelt.

Marktchancen eröffnen sich nicht nur für Ingenieurbüros, die auf die Sanierung von Altlasten spezialisiert sind, sondern auch den Produzenten der benötigten technischen Ausrüstung. Hier sind vor allem Hersteller von Potentiostaten und Elektroden zu nennen, die ebenfalls zu den kleineren und mittleren Unternehmen zählen.

5.5 Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Nachfolgende Tab. 5-1 gibt einen chronologischen Überblick über die bereits durchgeführten und geplanten Maßnahmen zum Transfer der Forschungsergebnisse in die Wirtschaft. Wesentlicher Bestandteil dieser Maßnahmen war bzw. ist die Präsentation der Ergebnisse auf nationalen und internationalen Fachtagungen sowie Veröffentlichungen der Ergebnisse in Fachzeitschriften (vgl. Kap. 7 „Veröffentlichungen aus dem Vorhaben“). Darüber hinaus

zeigten die beteiligten Unternehmen und Ingenieurbüros des projektbegleitenden Ausschusses an der Durchführung eines Pilotversuchs reges Interesse.

Tab. 5-1: Durchgeführte und geplante Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

	Zeitraum/Datum	Ziel	Maßnahme
während der Projektlaufzeit	Juni 2007	Vorstellung des Forschungsvorhabens	Posterbeitrag auf der EREM 2007 (6th Symposium on Electrokinetic Remediation) in Vigo, Spanien
	13. Juli 2007	Vorstellung erster Ergebnisse, Diskussion der geplanten Arbeiten	1. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses
	Januar 2008	Veröffentlichung der ersten Forschungsergebnisse	Veröffentlichung erster Ergebnisse in der Fachzeitschrift „Journal of Environmental Science and Health, Part A“
	19. Sept. 2008	Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse, Diskussion und Abstimmung des weiteren Vorgehens	2. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses
	Oktober 2008	Vorstellung des Forschungsvorhabens und der bis dahin erzielten Ergebnisse	Präsentation auf der Fachtagung „Electrochemistry - Crossing boundaries“ in Giessen
	November 2008	Vorstellung des Forschungsvorhabens und der bis dahin erzielten Ergebnisse	Präsentation und Posterbeitrag auf dem Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“ im DECHEMA-Haus in Frankfurt am Main
	Juli 2009	Vorstellung der Forschungsergebnisse	Präsentation auf dem 10. Karlsruher Altlastenseminar „10 Jahre BBodSchV in Deutschland - Auswirkungen auf die Altlastenbewertung. Spannungsfeld zwischen Gefahrenabwehr, Verhältnismäßigkeit und Investorenziel Altlastenfreiheit“
	Juli 2009	Vorstellung der Forschungsergebnisse	Präsentation auf der EREM 2009 (8th Symposium on Electrokinetic Remediation) in Lissabon, Portugal
	August 2009	Vorstellung der Forschungsergebnisse	Präsentation auf der Fachtagung „Angewandte Elektrochemie“ der GDCh in Frankfurt am Main
	18. Nov. 2009	Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielter Forschungsergebnisse	3. Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses
nach Ablauf der Projektlaufzeit	April 2010	Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	Veröffentlichung der Ergebnisse in der Fachzeitschrift „Journal of Applied Electrochemistry“
	ab Juni/Juli 2010	Veröffentlichung der Forschungsergebnisse	Veröffentlichung der Ergebnisse auf der Internetseite der DECHEMA e.V. und des TZW

6 Literatur

Acar Y. B., Alshawabkeh A. N. (1996): Electrokinetic Remediation. I: Pilot-Scale test with lead-spiked kaolinite. *J. Geotech. Eng.* 122: 173-185

Acar Y. B., Rabbi M. F., Ozsü E. (1997): Electrokinetic injection of ammonium and sulphate ions into sand and kaolinite beds. *Journal of Geotechnical and Geoenvironmental Engineering* 123(3): 239-249

Al-Bashir B., Cseh T., Leduc R., Samson R.; 1990: Effect of soil/contaminant interactions on the biodegradation of naphthalene in flooded soil under denitrifying conditions; *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 34: 414-419.

Alfaweb, im Internet publizierte Daten, Quelle: www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/alfaweb

Allen-King R. M., Barker J. F., Gillham R. W., Jensen B. K. (1994): Substrate- and nutrient-limited toluene biotransformation in sandy soil. *Environ. Tox. Chem.* 13: 693-705

Altenschmidt U., Fuchs G. (1992): Anaerobic toluene oxidation to benzyl alcohol and benzaldehyde in a denitrifying *Pseudomonas* strain. *J. Bacteriol.* 174 (14): 4860-4862.

Beller H. R., Spormann A. M. (1997): Anaerobic activation of toluene and o-xylene by addition to fumarate in denitrifying strain T. *J. Bacteriol.* 179 (3): 670-676.

Bosma T. N. P., Middeldorp P. J. M., Schraa G., Zehnder A. J. B. (1997): Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability. *Environ. Sci. Technol.* 31: 248-252

Burland S. M., Edwards E. A. (1999): Anaerobic benzene biodegradation linked to nitrate reduction. *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (2): 529-533.

Büringer H. (2005): Produktion von Umweltschutzgütern in Baden-Württemberg, Statistisches Monatsheft Baden-Württemberg 4

Carter P. (2005): The electrokinetic bioremediation of hydrocarbon contamination from the subsurface. Proc. EREM 2005. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 22 - 25, 2005, Ferrara, Italy.

Cirpka O. A. (2005): Effects of sorption on transverse mixing in transient flows. *Journal of Contaminant Hydrology* 78 (3): 207-229

Cirpka O. A., Frind E. O. Helmig R. (1999): Numerical simulation of biodegradation controlled by transverse mixing. *Journal of Contaminant Hydrology* 40(2): 159-182.

Czurda, K., Haus, R., Kappeler, C., Zorn, R. (Hrsg.) (2001): 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, 18.-20. April 2001, Karlsruhe.- *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63; Karlsruhe

DeFlaun M. F., Condee C. W. (1997): Electrokinetic transport of bacteria. *Journal of Hazardous Materials* 55: 263-277

Elektorowicz, M. & Boeva, V. (1996): Electrokinetic supply of nutrients in soil bioremediation. *Environ. Technol.* 17: 1339-1349.

Finkel M. (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Tensiden in porösen Medien, TAG, C47, Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen.

Fuchs G., El Said Mohamed M., Altenschmidt U., Koch J., Lack A., Brackmann R., Lochmeyer C., Oswald B. (1994): Biochemistry of anaerobic biodegradation of aromatic compounds; in: Ratledge C. (ed.); *Biochemistry of Microbial Degradation*; Kluwer Academic Publisher, Dordrecht: 513-553.

Galushko A., Minz D., Schink B., Widdel F. (1999): Anaerobic degradation of naphthalene by a pure culture of a novel type of marine sulphate-reducing bacterium. *Environ. Microbiol.* 1 (5): 415-420.

Godschalk B. (2005): Electro-Bioreclamation of PCE and TCE contaminated soil at a site of a former silver factory. Proc. EREM 2005. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 22 - 25, 2005, Ferrara, Italy.

Godschalk M. S., Lageman R. (2005): Electrokinetic biofence, remediation of VOCs with solar energy and bacteria. *Engineering Geology* 77(3-4): 225-231

Goldstein R. M., Mallory L-M., Alexander M., (1985): Reasons for possible failure of inoculation to enhance biodegradation. *Applied and Environmental Microbiology* 50 (4): 977-983

Gonod L. V., Chenu C., Soulas G. (2003): Spatial variability of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) mineralisation potential at a millimetre scale in soil. *Soil Biology & Biochemistry* 35(3): 373-382

Gottschalk G. (1986): *Bacterial Metabolism*, Springer Verlag, N.Y., Berlin, Heidelberg

Grundmann G. L., Debouzie D. (2000): Geostatistical analysis of the distribution of NH_4^+ and NO_2^- -oxidizing bacteria and serotypes at the millimeter scale along soil transects. *FEMS Microbiology Ecology* 34(1): 57-62

Grundmann G. L., Dechesne A., Bartoli F., Flandrois J. P., Chasse J. L., Kizungu R. (2001): Spatial distribution of nitrifier microhabitats in soil. *Soil Science Society of American Journal* 65(6): 1709-1716

Grundmann G. L. (2004): Spatial scales of soil bacterial diversity – the size of a clone. *FEMS Microbiology Ecology* 48(2): 119-127

Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung (1991): Materialien zur Altlastenbearbeitung, Heft 7, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Harms H., Bosma T. N. P. (1997): Mass transfer limitation of microbial growth and pollutant degradation. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology* 18: 97-105

Harms G., Zengler K., Rabus R., Aeckersberg F., Minz D., Rossello-Mora R., Widdel F. (1999): Anaerobic oxidation of o-xylene, m-xylene, and homologous alkylbenzenes by new types of sulfate-reducing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 65 (3): 999-1004.

Harwood C. S., Gibson J. (1997): Shedding light on anaerobic ring degradation: a process unique to prokaryotes? *J. Bacteriol.* 179 (2): 301-309.

Haus R., Zorn R., Czurda K., Terfehr S. (2002): Elektrokinetische In-Situ-Sanierung, Heft 7 der Schriftenreihe des altlastenforums Baden-Württemberg e.V., E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart

Heider J., Spormann A. M., Beller H. R., Widdel F. (1999): Anaerobic bacterial metabolism of hydrocarbons. *FEMS Microbiology Reviews* 22: 459-473

Ho S. V., Athmer C., Sheridan P. W., Hughes B. M., Orth R., McKenzie D., Brodsky P. H., Shapiro A., Thornton R., Salvo J., Schultz D., Landis R., Griffith R., Shoemaker S. (1999): The Lasagna technology for in situ soil remediation. 1. Small field test. *Environ. Sci. Technol.* 33: 1086-1091.

Holliger C., Zehnder A. J. B. (1996): Anaerobic biodegradation of hydrocarbons; *Curr. opin. Biotechnol.* 7: 326- 330.

IACR (International Association of Cancer Registries) 2002: IARC Monographs Programme on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. <http://monographs.iarc.fr/pdfnews/WG-100F.pdf>

- Jackman S. A., Maini G., Sharman A. K., Knowles C. J. (1999):** The effects of direct electric current on the viability and metabolism of acidophilic bacteria. *Enzyme and Microbial Technology* 24: 316-324
- Kästner M. (2000):** Degradation of aromatic and polyaromatic compounds; in: Rehm H. J. & Reed G. (eds.); *Biotechnology*, 2nd edition, Vol. 11 b, Environmental Processes II: Soil Decontamination, Wiley VCH: 211-239
- Kinzelbach W., Rausch R. (1995):** Grundwassermodellierung. Eine Einführung mit Übungen, Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Klenk I. D., Grathwohl P. (2002):** Transverse vertical dispersion in groundwater and the capillary fringe. *Journal of Contaminant Hydrology* 58 (1-2): 111-128
- Koenigsberg S. Sandefur C. (2001):** The efficacy of oxygen release compound: a six year review. *In: Proceedings (vol. 10) of the 6th Int. In-situ and on-site Bioremediation Symposium*, San Diego, 4-7 June 2001, 87-94
- Lageman R. (2000):** Der Boden elektrifiziert – Elektrosanierung in der Retro- und Prospektive. *In: Elektrokinetische Verfahren – Methoden zur Altlastensanierung*, Bayrisches Landesamt für Umweltschutz, Fachtagung am 22.11.2000, Augsburg
- Lageman R., Pool W. (2001):** Thirteen years electro-reclamation in the Netherlands. *In: Czurda, K., Haus, R., Kappeler, C. & Zorn, R. (Hrsg.): 3. Symposium on Electrokinetic Remediation*, 18.-20. April 2001, Karlsruhe.- *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63; Karlsruhe: 1.1-1.17
- Lewis D. L., Kollig H. P., Hodson R. E. (1986):** Nutrient limitation and adaption of microbial populations to chemical transformations. *Appl. Environ. Microbiol.* 51: 598-603
- Lochhead A. G., Chase E. E. (1943):** Qualitative Studies of soil microorganisms: V. Nutritional Requirements of the predominant bacterial Flora. Department of Agriculture, Ottawa, Canada
- Lovley D. R. (2000):** Anaerobic benzene degradation. *Biodegradation* 11: 107-116
- Maini G., Sharman A. K., Sunderland G., Knowles C. J., Jackman S. A. (2000):** An integrated method incorporating sulfur-oxidizing bacteria and electrokinetics to enhance removal of copper from contaminated soil. *Environ. Sci. Technol.* 34: 1081-1087

- Meyer S., Steinhart H. (2001):** Fate of PAHs and hetero-PAHs during biodegradation in a model soil/compost-system: Formation of extractable metabolites. *Water Air and Soil Pollution* 132 (3-4): 215-231
- Mihelcic J. R., Luthy R. G. (1988a):** Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds under various redox conditions in soil-water systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 54(5): 1182-1187.
- Mihelcic J. R., Luthy R. G. (1988b):** Microbial degradation of acenaphthene and naphthalene under denitrification conditions in soil-water systems. *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (5): 1188-1198.
- Nambi I. M., Werth C. J., Sanford R. A., Valocchi A. J. (2003):** Pore-scale analysis of anaerobic growth along the transverse mixing zone of an etched silicon pore network. *Environ. Sci. Technol.* 37: 5617-5624
- Nunan N., Wu K. J., Young I. M., Crawford J. W., Ritz K. (2003):** Spatial distribution of bacterial communities and their relationships with the micro-architecture of soil. *FEMS Microbiology Ecology* 44(2): 203-215
- Ottosen L. M., Hansen H. K., Laursen S., Villumsen A. (1997):** Electrodialytic remediation of soil polluted with copper from wood preservation industry. *Environ. Sci. Technol* 31: 1711-1715.
- Ottosen L. M., Hansen H. K., Ribeiro A. B., Villumsen A. (2001):** Removal of Cu, Pb, and Zn in an applied electric field in calcareous and non-calcareous soils. *J. Hazardous Materials* B85: 291-299.
- Pallud C., Dechesne A., Gaudet J. P. Debouzie D., Grundmann G. L. (2004):** Modification of spatial distribution of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid degrader microhabitats during growth in soil columns. *Applied and Environmental Microbiology* 70(5): 2709-2716
- Rabus R., Widdel F. (1995):** Anaerobic degradation of ethylbenzene and other aromatic hydrocarbons by new denitrifying bacteria. *Arch. Microbiol.* 163: 96-103.
- Rahman M. A. (2005):** Experimental Investigations on Transverse Dispersive Mixing in Heterogeneous Porous Media. Dissertation am Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart.
- Rahman M. A., Jose S. C., Nowak W. Cirpka O. A. (2005):** Experiments on vertical transverse mixing in a large-scale heterogeneous model aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 80 (3-4): 130-148

Rahner D., Ludwig G., Röhrs J., Neumann V., Nitsche C., Guderitz I. (2001): Electrochemically induced reactions in soils – a new approach to the in-situ remediation of contaminated soils? *In: Czurda, K., Haus, R., Kappeler, C. & Zorn, R. (Hrsg.): 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, 18.-20. April 2001, Karlsruhe.- Schr. Angew. Geol. Karlsruhe, 63; Karlsruhe: 2.1-2.20*

Reineke W., Schlömann M. (2007): Umweltmikrobiologie, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin

Sagner A., Tiehm A. (2005): Enhanced Natural Attenuation of heterocyclic hydrocarbons: Biodegradation under anaerobic conditions and in the presence of H₂O₂. *In: Uhlmann O., Annokée G., Arendt F. (Hrsg.) Proceedings (CD) of the 9th international FZK/TNO conference on soil-water systems, Bordeaux, 3-7 Oct. 2005: 1629-1636*

Schäfer W., Wickert F., Tiehm A. (2007): Modellrechnungen zur Quantifizierung von NA-Prozessen für den LCKW-Schadensfall in Karlsruhe-Ost/Killisfeld. *Grundwasser* 12(2): 108-124

Schink B. (2000): Principles of anaerobic degradation of organic compounds. *In: Rehm H.-J. & Reed G. (eds.); Biotechnology; 2nd, completely revised edition; Volume 11b; Environmental Processes II: Soil decontamination; edited by J. Klein.; Wiley-VCH: 169-192.*

Schirmer M., Durrant G.C., Molson J. W., Frind E. O. (2001): Influence of transient flow on contaminant. *Ground Water* 39(2): 276-282

Schlegel H. (1992): Allgemeine Mikrobiologie, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Shapiro A. P., Probstein R. F. (1993): Removal of contaminants from saturated clay by electroosmosis. *Environ. Sci. Technol.* 27: 283-291

Simoni S. F., Schafer A., Harms H., Zehnder A. J. (2001): Factors affecting mass transfer limited biodegradation in saturated porous media. *J. Contam. Hydrol.* 50(1-2): 99-120.

Smith M. R. (1990): The biodegradation of aromatic hydrocarbons by bacteria. *Biodegradation* 1: 191-206.

Statistisches Bundesamt Deutschland (2010): im Internet publizierte Statistiken, www.destatis.de/jetspeed/portal/cms/Sites/destatis/Internet/DE/Content/Statistiken/Umwelt/UmweltstatistischeErhebungen/Umweltoekonomie/Tabellen/Content75/WarenDienstleistungen2007,templated=renderPrint.psml

Statistisches Landesamt Baden-Württemberg (2010): im Internet publizierte Statistiken, Quelle: www.statistik.baden-wuerttemberg.de/UmweltVerkehr/Landesdaten/#UO

Steger H., Zorn R., Haus R., Czurda K. (2001): Removal of tetrachloroethylene from fine-grained soils by electrokinetic processes. - *In:* Czurda K., Haus R., Kappeler C., Zorn R. (Hrsg.): Proc. EREM 2001 3. Symposium on Electrokinetic Remediation, April 18 - 20, 2001, Karlsruhe. *Schr. Angew. Geol. Karlsruhe*, 63: 25/1-25/14; Karlsruhe.

Thermal Remediation Services, Inc. (2003): im Internet publizierte Informationen, Quelle: www.environmental-center.com/consulting/thermalrs/

Thevanayagam S., Rishindran T. (1998): Injection of nutrients and TEAs in clayey soils using electrokinetics. *J. Geotech. & Geoenviron. Eng.* 124(4):330-338.

Thornton S. F., Quigley S., Spence M. J., Banwart S. A., Bottrell S., Lerner D. N. (2001): Processes controlling the distribution and natural attenuation of dissolved phenolic compounds in a deep sandstone aquifer. *Journal of Contaminant Hydrology* 53 (3-4): 233-267

Thullner M., Mauclaire L., Schroth M. H., Kinzelbach W., Zeyer J. (2002): Interaction between water flow and spatial distribution of microbial growth in a two-dimensional flow field in saturated porous media. *Journal of Contaminant Hydrology* 58(3-4): 169-189.

Tiehm A., Lohner S. T. (2009): Application of electrolysis to stimulate microbial reductive PCE dechlorination and oxidative VC degradation. *Environ. Sci. Technol.* 43: 7098-7104

Tiehm A., Lohner S. T., Augenstein T. (2009): Effect of direct electric current and electrode reactions on vinyl degrading microorganisms. *Electrochimica Acta* 54: 3453-3459

Tiehm A., Schmidt K. R. (2007): Methods to evaluate biodegradation at contaminated sites. *In:* Knödel K., Lange G., Voigt H. J. (eds.) *Environmental Geology, Handbook of Field Methods and Case Studies*, Springer-Verlag (2007): 876-920

Tiehm A., Stieber M., Werner P., Frimmel F. H. (1997): Surfactant-enhanced mobilization and biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soil. *Environ. Sci. Technol.* 31, 9, 2570-2576.

Tiehm A., Stieber M. (2001): Strategies to improve PAH bioavailability: Addition of surfactants, ozonation and application of ultrasound. *In:* Stegmann R., Brunner W., Calmano W., Matz G. (eds.) *Treatment of Contaminated Soil – Fundamentals, Analysis, Applications*; Springer-Verlag: 299-324

Tiehm A., Schulze S. (2003): Intrinsic aromatic biodegradation for groundwater remediation. *Oil Gas Sci. Technol.* -Rev. IFP 58 (4): 1-12.

Umweltbundesamt (2010): im Internet publizierte Daten, Quelle: www.umweltbundesamt-daten-zur-umwelt.de/umweltdaten/public/document/downloadPrint.do?ident=15855

U.S. EPA (1998): Sandia National Laboratories In-situ Electrokinetic Extraction Technology – Innovative Technology Evaluation Report. - EPA/540/R-97/509; Cincinnati/OH.

U. S. EPA (Environmental Protection Agency) (2002): National Recommended Water Quality Criteria; Office of Water and Office of Science and Technology (4304T); EPA-822-R-02-047; www.epa.gov/waterscience/pc/revcom.pdf

WHO (World Health Organization) (1998): International Programme on Chemical Safety (IPCS); Environmental Health Criteria 202: Selected Non-heterocyclic Aromatic Hydrocarbons; Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Stuttgart

Wick L. Y., Mattle P. A., Wattiau P., Harms H. (2004): Electrokinetic transport of PAH-degrading bacteria in model aquifers and soil. *Environ. Sci. Technol.* 38: 4596-4602

Wick L. Y. (2005): Electrokinetic transport of PAH-degrading bacteria in model aquifers and soil. Proc. EREM 2005. Symposium on Electrokinetic Remediation, May 22 - 25, 2005, Ferrara, Italy.

Xu R., Obbard J. P. (2004): Bioremediation and Biodegradation. Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in oil-contaminated beach sediments treated with nutrient amendments. *Journal of Environmental Quality* 33: 861-867

7 Veröffentlichungen aus dem Vorhaben

Lohner S. T., Katzoreck D., Augenstein T., Schell H., Tiehm A. (2007): Electrokinetic nutrient transport to stimulate microbial contaminant degradation in sandy soils. *In: 6th Symposium on Electrokinetic Remediation (EREM), New solutions for environmental pollution (book of abstracts), Vigo/Spain, 12-15 June 2007, 107*

Lohner S. T., Katzoreck D., Tiehm A. (2008): Electromigration of microbial electron acceptors and nutrients: (I) Transport in synthetic media. *Journal of Environmental Science and Health Part A 43: 913-921*

Lohner S. T., Katzoreck D., Tiehm A. (2008): Electromigration of microbial electron acceptors and nutrients: (II) Transport in groundwater. *Journal of Environmental Science and Health Part A 43: 922-925*

Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K.-M., Tiehm A., Lohner S. T., Schell H., Augenstein T. (2008): Development of a bio-electrochemical process for *in-situ* remediation of chloroethenes. *In: GDCh Conference Electrochemistry: Crossing Boundaries, Book of Abstracts, Giessen, 6-8 Oct. 2008, 221*

Tiehm A., Lohner S. T., Schell H., Augenstein T., Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M. (2008): Electrode application to accelerate microbiological environmental remediation. *In: GDCh Conference Electrochemistry: Crossing Boundaries, Book of Abstracts, Giessen, 6-8 Oct. 2008, 94*

Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K.-M., Tiehm A., Augenstein T., Lohner S. T., Schell H., Ilieva D. (2008): Charakterisierung von elektrochemischen und elektrokinetischen Prozessen beim Einsatz von Elektroden zur Steigerung des mikrobiologischen Abbaus in der Grundwassersanierung. *In: Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“ (Tagungshandbuch), Frankfurt a. M., 24.-25. Nov. 2008, 57*

Tiehm A., Augenstein T., Lohner S. T., Schell H., Ilieva D., Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K.-M. (2008): Einsatz von Elektroden zur Steigerung des mikrobiologischen Abbaus in der Boden- und Grundwassersanierung. *In: Symposium „Strategien zur Boden- und Grundwassersanierung“ (Tagungshandbuch), Frankfurt a. M., 24.-25. Nov. 2008, 39*

Lohner S. T., Tiehm A., Jackman S., Carter P. (2009): Coupled Electrokinetic-Bioremediation: Applied Aspects. *In: Reddy K. R., Cameselle C. (eds.), Electrochemical Remediation Technologies for Polluted Soils, Sediments and Groundwater, John Wiley & Sons: 389-416*

Tiehm A., Augenstein T., Lohner S. T., Schell H., Ilieva D., Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M., Jüttner K.-M. (2009): Einsatz von Elektroden zur Steigerung des mikrobiologischen Abbaus in der Boden- und Grundwassersanierung. *In: Egloffstein, Burkhardt (Hrsg.) Altlasten 2009 – 10 Jahre BBodSchV in Deutschland, Beiträge zum Seminar Band 16 (ISBN 978-3-939662-05-1), 08.-09.Juli 2009, Karlsruhe, 129-143*

Tiehm A., Ilieva D., Augenstein T., Schell H., Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M. (2009): Bio-electro-remediation: stimulation of toluene degradation by electrokinetic nitrate transport. *In: Riberio A, Ferreira C., Lima A. (eds.), 8th Symposium on Electrokinetic Remediation, Book of Abstracts, 26-29 July 2009, Lisbon: 30*

Tiehm A., Augenstein T., Lohner S. T., Schell H., Ilieva D., Becker D., Weidlich C., Mangold K.-M. (2009): Nutzung von Elektrolyse und elektrokinetischen Prozessen zur Stimulation des biologischen Abbaus von Umweltschadstoffen. *In: Wissenschaftsforum Chemie - Jahrestagung Angewandte Elektrochemie 2009, Kurzreferate, Gesellschaft Deutscher Chemiker (GDCh), 30.08.-02.09.2009, Frankfurt a. M.: 39*

Tiehm, A., Augenstein, T., Ilieva, D., Schell, H., Weidlich, C., Mangold, K.-M. (2010): Bio-Electro-Remediation: Electrokinetic transport of nitrate in a flow-through system for enhanced toluene biodegradation. *Journal of Applied Electrochemistry* 40: 1263-1268

Tiehm A., Augenstein T., Lohner S. T., Schell H. (2010): Application of electrodes to stimulate bioremediation. *ConSoil*, 22.-24. Sept. 2010, Salzburg